$^1/_{10}$ der beobachteten Adhäsionsenergie. Obwohl dieser Beitrag verhältnismäßig gering ist, üben die nicht veresterten Hydroxylgruppen bei der Benetzung des Zellulosenitrates insofern einen bestimmenden Einfluß aus, als sie die gefundene lineare Abhängigkeit des Randwinkels vom Nitrierungsgrad bewirken.

Aus diesen Energiewerten kann man die Besetzungszahl der Nitrozelluloseoberfläche mit Hydroxylgruppen abschätzen, wenn man versuchsweise annimmt, daß zur Trennung zweier Wassermolekeln die gleiche Energie erforderlich ist, wie zur Entfernung einer Wassermolekel von einer Hydroxylgruppe des Zellulosenitrates. Aus der Kohäsionsenergie**) des Wassers ergibt sich hierfür $2025/N_l$ cal. Sind $z$-Hydroxylgruppen pro cm² vorhanden, d. h. $Z \cdot V_m^{2/3} \cdot N_l^{1/3}$ in einer Fläche in der $N_l$-Wassermolekeln liegen, so ist die Energie

$$\frac{z \cdot V_m^{2/3} \cdot N_l^{1/3} \cdot 2025}{N_l}$$

gleich der zusätzlich von den Hydroxylgruppen herrührenden Adhäsionsenergie von 120 cal. Daraus ergibt sich $z$ gleich $0{,}6 \cdot 10^{14}$, während aus den röntgenographisch bestimmten Elementarabmessungen***) andererseits $1{,}4 \cdot 10^{14}$ folgen würde.

## Experimenteller Teil

### *Präparate und Filmherstellung*

Einheitlich nitrierte Zellulosen der Fa. Wolff u. Co., Walsrode Nr. 1: 10,73% N. TWA 500 Heizwert 732 cal/g. Nr. 2: 10,94% N. Nitrozellulose für Lacke. Heizwert 750 cal/g. Nr. 3: 11,14% N. TW Pol 805 cal/g. Nr. 4: 11,45% N. Pol. Gem. R 45/31. Nr. 5: 12,36% N. Pulverkollodiumwolle 940 cal/g. Nr. 6: 12,40% N. Kollodium. Herkunft unbek. Nr. 7: 13,27% N. Schießwolle 1074 cal/g.

Aus Äther-Alkohol-Lösungen wurden zunächst dickere Filme auf Glasplatten erzeugt und nach ausreichender Trocknung in Isobutylazetat (p. a.) zu 0,5 bis 1%igen Lösungen gelöst. In die durch Glasfritten filtrierten Lösungen wurden die sorgfältig gereinigten Glasplättchen bzw. Kapillaren etwa eine Minute eingetaucht, die erhaltenen Filme über Silikagel und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das verwendete Wasser wurde dreimal destilliert und in Platingefäßen aufbewahrt.

### *Versuchsmethodik*

A) Tropfenmethode:

Die Versuchsanordnung entsprach der von P. A. Thiessen u. E. Schoon[1]) angewendeten. Meßtemp. 20° C. Die Tropfen mußten hinreichend klein sein, etwa einem Basishalbmesser von höchstens 0,9 mm entsprechend. Die zur Filmherstellung verwendeten Lösungsmittel Isobutylazetat, n-Butylazetat und Isoamylazetat beeinflußten den Randwinkel nicht. Die relative Feuchtigkeit betrug im allgemeinen 40%. Bei Nitrozellulosen mit etwa 11% N. zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Randwinkels von der relativen Feuchtigkeit, in der sich der Zellulosenitratfilm bis zur Gleichgewichtseinstellung befunden hatte. Z. B. Präp. Nr. 2: Rel. Feucht. 40%: $\vartheta = 74{,}7 \pm 0{,}2$; Rel. Feucht. 70% entspr. 3,9% Wassergehalt der Nitrozellulose $\vartheta = 74{,}3 \pm 0{,}2$; Rel. Feucht. 80% entspr. 4,6% Wassergehalt $\vartheta = 72{,}5 \pm 0{,}6$. Bei höher nitrierten Zellulosen war praktisch kein Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes feststellbar.

B) Steighöhenmethode

Die etwa 10 cm langen und 1,5 mm weiten Glaskapillaren waren durch Kalibrierung mit Quecksilber sorgfältig ausgewählt, so daß die Radien um weniger als 0,02 mm schwankten. Die Kapillaren wurden innen mit etwa 2% Flußsäure-Lösung kurzzeitig angeätzt, wodurch eine gute Haftfähigkeit des Films erzielt wurde. Die Dicke des Films veränderte den Radius der Kapillaren innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Mit Hilfe einer fein regulierbaren Zahntriebstange konnten beide Meßkapillaren genau senkrecht eingetaucht werden, wobei sie nach jeder Messung um etwa 1 cm weiter gesenkt wurden. Die Steighöhen wurden mit einem Meßmikroskop, Ablesegenauigkeit $2 \cdot 10^{-2}$ mm, bestimmt Nicht alle Filme erwiesen sich als zur Messung geeignet, was außer an den stark abweichenden Randwinkelwerten auch direkt mikroskopisch an der Ausbildung des Flüssigkeitsmeniskus erkannt werden konnte. Bei fallendem Meniskus ergaben sich Randwinkel von praktisch Null Grad. Wurde anschließend wieder bei steigendem Meniskus gemessen, so entsprachen die Werte etwa den Rückzugswinkeln nach der Tropfenmethode.

**) Eigentlich müßte die gesamte Oberflächenenergie zugrunde gelegt werden; dies geschieht nicht, da hier auch nur die freie Adhäsionsenergie experimentell ermittelt werden kann. Da jedoch nur das Verhältnis beider Energiegrößen betrachtet wird, dürfte das Ergebnis nicht wesentlich hierdurch beeinflußt werden.

***) M. Mathieu[4]), El. Zelle Zellulosedinitrat: monoklin, a = 13,9, b = 10,3, c = 7,9 Å; β = 90°. 2 Zellubiosemolekeln in E. Z. Glucose Ringe parallel zur Oberfläche orientiert angenommen.

[4]) M. Mathieu, C. R. *200* (1935), 143.

# Über die Ultraviolett-Absorption und Konstitution von Tetrazenen aus Aminoguanidinsalzen

Von *RUTH HOFSOMMER* und *MAX PESTEMER**)

Eingegangen am 2. Juli 1948

Von den bei der Reaktion von Aminoguanidinsalzen mit Nitrit zu Tetrazen auftretenden Zwischenstufen wurden die Absorptionsspektren bestimmt. Aus der Analogie mit Vergleichssubstanzen von chemisch sichergestellter Konstitution wurde die Zuordnung zweier isomerer Endprodukte zu den Formeln eines gestreckten Carbimidazido-carbimidamido-tetrazens IV und eines Tetrazyl-carbamidamido-tetrazens, in dem ein Ringschluß stattgefunden hat, ermöglicht.

Aus Aminoguanidinsalzen und Nitriten läßt sich nach mannigfaltigen, hauptsächlich durch $p_H$-Wert und Temperatur verschiedenen Arbeitsweisen Tetrazen herstellen. Im wesentlichen laufen alle Herstellungsweisen auf jenes Produkt von K. A. Hofmann und R. Roth[1]) hinaus, die bei 0° C aus Aminoguanidinnitrat und

*) Die Arbeit wurde in den Jahren 1944/45 am Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel durchgeführt.

[1]) K. A. Hofmann und R. Roth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *43* (1910), 421; vgl. H. Rathsburg, D.R.P. Nr. 362433 (1921).

Natriumnitrit ein Tetrazen von der Summenformel $C_2H_8ON_{10}$ erhielten. Diese Reaktion läßt sich durch folgendes Schema A interpretieren:

A: $H_2N-C(=NH)-NH-NH_2 + HONO \rightarrow$

Aminoguanidin
I

$H_2N-C(=NH)-N=N-N=N + 2\,H_2O$

Carbamidimidazid
(Carbonamidinazid)
II

$N\equiv N\rightarrow N-C(=NH)-NH_2 + HONO \rightarrow$

II

$[N\equiv N\rightarrow N-C(=NH)-N=N]^+ + OH^- + H_2O$

Carbimidazido-diazoniumsalz
III

$[N\equiv N\rightarrow N-C(=NH)-N=N]^+ + OH^- + H_2N-NH-C(=NH)-NH_2\rightarrow$

III I

$N\equiv N\rightarrow N-C(=NH)-N=N-NH-NH-C(=NH)-NH_2\cdot H_2O$

Carbimidazido-carbimidamido-tetrazen
IV

Es blieb dabei ungeklärt, ob nicht die Azidogruppe $N\equiv N\rightarrow N$ — etwa durch Wasseranlagerung in eine β-Nitrosohydrazingruppe $O=N-NH-NH-$ übergeführt ist. Weiters erwies sich dieses in einem Arbeitsgang erhaltene Tetrazen, dem unsere Tetrazene $A_1$ und $A_2$ entsprechen, in seiner Azidität und Löslichkeit in Wasser merklich verschieden von einem Isomeren, dem Guanyltetrazyltetrazen (unser Tetrazen B), das sich aus denselben Ausgangsstoffen, jedoch in alkoholischer Lösung, bei Isolierung des Zwischenkörpers Aminotetrazol V bildet[1,2]). Nach dem folgenden Reaktionsschema B ist anzunehmen, daß sich dieses Isomere von dem erstgenannten Tetrazen dadurch unterscheidet, daß sich in jenem (A, Formel IV) der Tetrazolring nicht gebildet hat, während er in diesem (B, Formel VII) unverändert bei der Bildung aus Aminotetrazol erhalten geblieben ist.

B: $H_2N-C(=NH)-NH-NH_2 + HONO \rightarrow H_2N-C(=NH)-N\leftarrow N\equiv N + 2\,H_2O$

Aminoguanidin
I

Carbamidimidazid
II

↓ Umlagerung

$H_2N-C(=N)-N=N$
$\diagdown NH \diagup$

Aminotetrazol
V

$N-C(=N)-NH_2 + HONO \rightarrow$
$\diagdown NH \diagup$

V

$[N-C(=N)-N=N]^+ + OH^- + H_2O$
$\diagdown NH \diagup$

Tetrazoldiazoniumsalz
VI

$[N-C(=N)-N=N]^+ + OH^- + H_2N-NH-C(=NH)-NH_2\rightarrow$
$\diagdown NH \diagup$

VI I

$N-C(=N)-N=N-NH-NH-C(=NH)-NH_2\cdot H_2O$
$\diagdown NH \diagup$

Tetrazyl-carbamidimido-tetrazen
(Guanyl-tetrazyl-tetrazen)
VII

Nun zogen wir zur Unterscheidung dieser Isomeren die Absorptionsspektren im Ultraviolett heran. Es wurden dazu zunächst die einzelnen Zwischenkörper der obigen Reaktionsschemen A und B isoliert und ihre Spektren aufgenommen. Die Einzelheiten sind im experimentellen Teil angegeben. Der Ringschluß der Carbiminazidogruppe $N\equiv N\rightarrow N-C(=NH)-$ zum Tetrazylring $N-C(=N)-N=C(\diagdown NH\diagup)$ äußert sich deutlich. In Abb. 1 weist das Aminotetrazol V eine steile Grenzabsorption auf, die gegenüber der flach ansteigenden, mit einer Inflexion versehenen Kurve des Carbamidimidazids II nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. In Konjugation mit der Diazoniumgruppe liegen die Verhältnisse umgekehrt, wie aus Abb. 2, Kurve VI und III hervorgeht. Das Tetrazoldiazoniumsalz VI zeigt bei 37000 $cm^{-1}$ eine starke ausgeprägte Absorptionsbande, während das Carbimidazido-diazoniumsalz III eine bei höheren Wellenzahlen liegende Grenzabsorption mit einer Inflexion verursacht.

Es besteht hier eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten des Benzol- und des Tetrazylringes. Das Benzol[3]) absorbiert auch gegenüber der entsprechenden offenen Verbindung, etwa dem Octatrienol[4]), ultraviolettverschoben, während es im konjugierten System, etwa im Styrol[5]) oder Acetophenon[6]) zu starker Rotverschiebung Anlaß gibt. Deshalb wurde der Kurve VI in Abb. 2 auch die Absorptionskurve des Benzoldiazoniumsalzes VIII gegenübergestellt, die im selben Wellenzahlbereich ebenfalls eine kräftige Absorptionsbande aufweist.

[2]) K. A. Hofmann, H. Hock u. H. Kirmreuter, Lieb. Ann. Chem. *380* (1911), 131.

[3]) A. Hillmer u. E. Paersch, Z. physik. Chem. (A) *161* (1932), 46.

[4]) K. W. Hausser, R. Kuhn u. Mitarb., Z. physik. Chem. (B) *29* (1935), 363.

[5]) M. Pestemer u. L. Willigut, Monatsh. Chem. *66* (1935), 122.

[6]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *59* (1926), 2621.

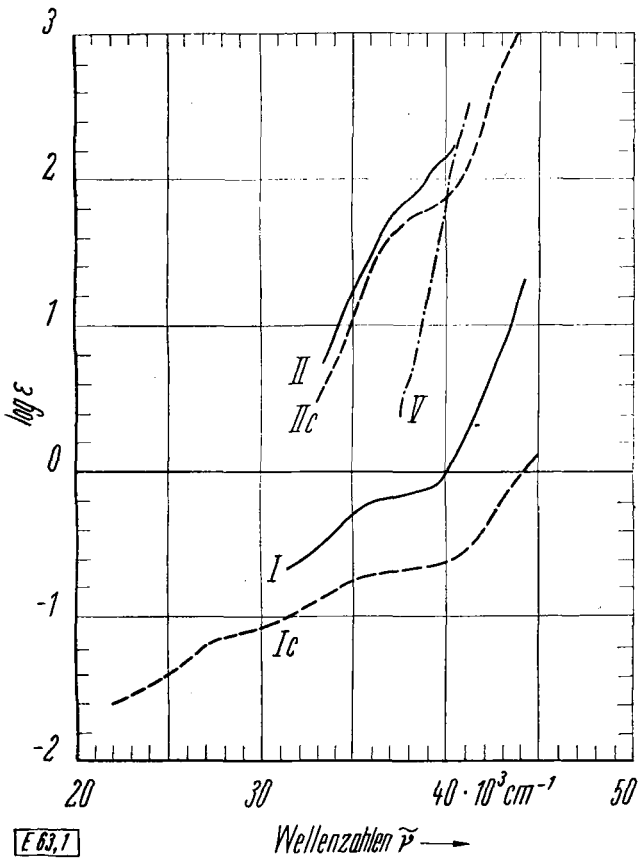


Abb. 1

I Aminoguanidinsulfat in Wasser
Ic Semicarbazid-hydrochlorid in Wasser
II Carbamidimidazid-sulfat in Wasser
IIc Carbonamidazid in Äthanol
V Aminotetrazol in Wasser

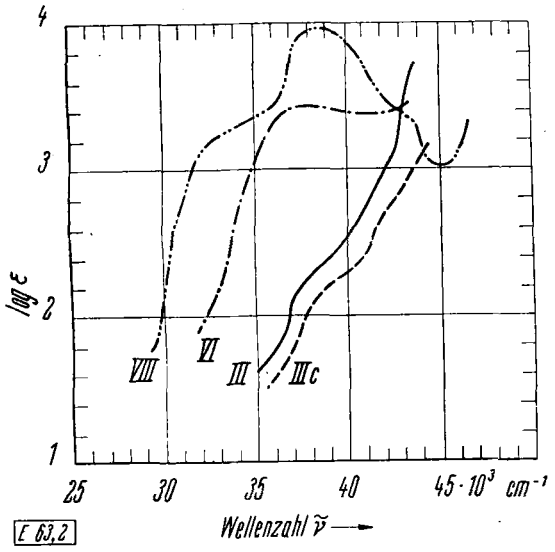


Abb. 2

III Carbimidazido-diazonium-chlorid
IIIc Azidocarbonyl-diazonium-chlorid
VI Tetrazol-diazonium-chlorid
VIII Benzol-diazonium-chlorid
} in Wasser

Zur Stütze unserer Auffassung, daß bei dem im Reaktionsschema A angegebenem Arbeitsgang keine Tetrazolringbildung auftritt, wurden nach folgendem Reaktionsschema C in völlig analoger Weise jene Verbindungen hergestellt und untersucht, in denen die Carbiminogruppe $>C=NH$ durch die Carbonylgruppe $>C=O$ ersetzt ist, die keinen Ringschluß erlaubt.

C: $H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-NH_2 + HONO$

Semicarbazid
Ic

$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N \leftrightharpoons N \equiv N + 2\,H_2O$

Carbonamidazid (Carbaminsäureazid)
IIc

$N \equiv N \rightleftharpoons N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + HONO \rightarrow$

IIc

$\left[N \equiv N \rightleftharpoons N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N \equiv N\right]^+ + OH^- + H_2O$

Azidocarbonyl-diazoniumsalz
IIIc

Leider ließ sich die Endstufe, die zu einem Azidocarbonyl-carbonamido-tetrazen hätte führen sollen, nicht herstellen.

Erfahrungsgemäß tritt in den Absorptionsspektren kein grundsätzlicher Unterschied in der Wirkung einer Doppelbildung auf, ob auch an dieser jeweils eine $>CH_2$ oder eine $>NH$-Gruppe oder ein $>O$-Atom beteiligt ist[7]). Wie aus dem Vergleich von I mit Ic, von II mit IIc in Abb. 1 und von III und IIIc in Abb. 2 hervorgeht, trifft dies auch hier zu. Die Carbonylverbindungen zeigen denselben Kurventyp, wie die entsprechenden Carbiminoverbindungen, sind jedoch etwas, bei den Ausgangssubstanzen I und Ic um etwa 4000 $cm^{-1}$, bei den Zwischenstoffen II, IIc und III sowie IIIc um 1000 bis 2000 $cm^{-1}$ nach Ultraviolett verschoben.

Somit ist für beide Reaktionsschemen A und B bis zu den letzten Zwischenkörpern, den Diazoniumsalzen, sichergestellt, daß bei den Diazotierungen keine gegenseitige Umlagerung der Carbimidazidogruppe und des Tetrazolringes stattfindet. Es ist daher nicht zu erwarten, daß eine solche bei der letzten Stufe, der Kupplung des Diazoniumsalzes mit dem Ausgangskörper, auftritt. Außerdem liegt, wie aus dem Vergleich von Abb. 2 mit Abb. 3 ersichtlich ist, eine deutliche Parallelität zwischen den Absorptionsspektren der Diazoniumsalze III und VI und denen der ihnen entsprechenden Tetrazene A und B vor. Die über III gebildeten Tetrazene $A_1$ bzw. $A_2$, die nach Reaktionsschema A in direkten Arbeitsgängen aus Aminoguanidin und Nitrit hergestellt worden waren, zeigen untereinander sehr ähnliche Spektren mit einer flachen Vorbande und einer Grenzabsorption, die nahe parallel mit der von III verläuft. Das aus dem isolierten Zwischenkörper Aminotetrazol V nach Re-

[7]) Th. Förster, Z. Elektrochem. 45 (1939), 561.

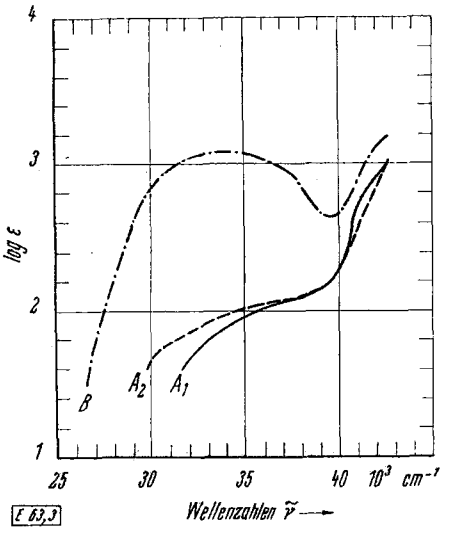


Abb. 3

$A_1$ Tetrazen $A_1$ } (Carbimidazido-carbimidamido-
$A_2$ Tetrazen $A_2$ } tetrazen) IV } in $n/100 HCl$
B Tetrazen B (Tetrazyl-carbamidimido-tetrazen) VII

aktionsschema B hergestellte Tetrazen B hingegen zeigt ein starkes Absorptionsmaximum ähnlich dem Diazoniumsalz VI, über welches es sich gebildet hatte. Wenn auch die starke $p_H$-Empfindlichkeit der Absorptionsspektren dieser Körper eine eindeutige Charakterisierung erschwert, so glauben wir doch auf Grund der obigen Tatbestände eine Bestätigung der Zuordnung der Tetrazene $A_1$ und $A_2$ als Carbimidazido-carbimidamido-tetrazen zu Formel IV und des Tetrazens B als Tetrazyl-carbamidimido-tetrazen zu Formel VII erbracht zu haben.

*Experimenteller Teil*

Die Absorptionsspektren wurden nach der Scheibe-Methode[8]) mit einem kondensierten Eisenfunken als Lichtquelle aufgenommen.

Aminoguanidin (I): Aminoguanidinsulfat wurde mehrfach aus Wasser umkristallisiert und in wäßriger Lösung mit der Konzentration von 0,276 Mol/Ltr. aufgenommen.

Carbamidimidazid (II) wurde als Nitrat nach Thiele[9]) hergestellt, der es aber fälschlich als Diazoguanidinnitrat bezeichnete, was Hantzsch und Vagt[10]) richtigstellten. Aminoguanidinnitrat wurde in Salpetersäurelösung bei etwa 40° C mit Natriumnitritlösung versetzt, bis die Umwandlung vollständig war und freie salpetrige Säure auftrat. Bei geringem Überschuß von Natriumnitrit tritt bereits Tetrazenbildung ein. Aus der eingedunsteten Lösung wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol das Carbamidimidazid-nitrat herausgelöst, das, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 129 bis 130° schmilzt.

Da in wäßriger Lösung nach Hantzsch und Vagt[10]) bereits eine Isomerisierung zum Aminotetrazol stattfinden soll, haben wir das Salz einmal in Alkohol und außerdem nach eintägigem Stehen in wäßriger Lösung aufgenommen. Aus dem völlig gleichen Verlauf der Absorptionskurven ging hervor, daß in diesem Falle keine merkliche Isomerisierung stattgefunden hatte. Um eine allfällige Beeinflussung des Absorptionsspektrums durch die Nitratgruppe auszuschalten, wurde aus dem Nitrat durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung das Carbamidimidazidsulfat hergestellt und durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 163 bis 165° und ist verpuffungsempfindlich. Das Sulfat wird in der Arbeit von Hantzsch und Vagt[10]) erwähnt, jedoch ohne Angabe der Formel und des Schmelzpunktes. Durch Titration mit $n/100$ $KOH$ wurde festgestellt, daß ihm die Formel $H_2N \cdot CNH \cdot N_3 \cdot H_2SO_4$ zukommen muß. Seine Absorptionskurve deckt sich mit der des Nitrats und wurde in Wasser mit einer Konzentration von 0,0109 Mol/Ltr. aufgenommen.

Aminotetrazol (V) wurde durch Kochen von 1 Mol Carbamidimidazid-nitrat mit 1 Mol Natriumazetat nach Thiele[9]) erhalten. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 201 bis 203° und wurde mit einer Konzentration von 0,05 Mol/Ltr. in Wasser aufgenommen.

Tetrazoldiazoniumchlorid (VI) wurde in freier Anlehnung an die Arbeit von Bülow[11]) in 0,01 molarer Lösung hergestellt. Zu 0,103 g Aminotetrazol in 50 ccm Wasser wurden 0,069 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser und schließlich 0,36 ccm konzentrierte Salzsäure in 25 ccm Wasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung hinzugegeben. Durch weitere Verdünnung wurde die für die U. V.-Absorptionsmessung passende Konzentration von 0,001 Mol/Ltr. hergestellt. Die Küvetten wurden stark vorgekühlt, und es wurde sehr rasch aufgenommen, so daß keine Zersetzung eintrat. Bei dieser Verdünnung war keine Explosion zu befürchten, während aus eben diesem Grunde auf eine Isolierung und Reindarstellung verzichtet werden mußte.

Carbimidazido-diazoniumchlorid (III) wurde in gleichen molaren Konzentrationen wie VI von Carbimidamidazid II, in Alkohol gelöst, ausgehend, hergestellt. Auch hier wurden alle Gefäße vorgekühlt und rasch aufgenommen.

Semicarbazidhydrochlorid (Ic) von Schering-Kahlbaum wurde mit einer Konzentration von 2,362 Mol/Ltr. in Wasser aufgenommen.

Carbonamidazid (IIc) wurde nach einer Vorschrift von Thiele und Stange[12]) durch Versetzen einer wäßrigen Lösung von 22,2 g Semicarbazid-hydrochlorid mit einer Lösung von 14 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser unter starkem Rühren und nach Sättigung mit Ammoniumsulfat durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther in etwa 70% Ausbeute erhalten. Aus wenig heißem Äther umkristallisiert, schmilzt es bei 95 bis 97° in Übereinstimmung mit den Angaben von Curtius[13]) und nicht bereits bei 92 bis 93°, wie Thiele und Stange[12]) feststellten. Da in wäßriger Lösung nach Curtius[13]) eine Zersetzung in $CO_2$, $NH_3$ und $HN_3$ stattfinden soll, wurde die Substanz in alkoholischer Lösung mit einer Konzentration von 0,02 und 0,002 Mol/Ltr. aufgenommen.

Azidocarbonyl-diazoniumchlorid (IIIc).
0,086 g Carbonamidazid (IIc) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit äquivalenter Menge Natriumnitrit versetzt und 0,36 ccm konzentrierte Salzsäure in 25 ccm Wasser hinzugegeben, so wie bei VI beschrieben. Die Aufnahme erfolgte in wäßriger Lösung bei Konzentrationen von $10^{-2}$ und $10^{-3}$ Mol/Ltr.

Benzoldiazoniumchlorid (VIII).
Es wurde in gleichen molaren Konzentrationen wie bei VI eine Diazoniumsalzlösung ausgehend von Anilinhydrochlorid hergestellt und in $10^{-3}$ molarer wäßriger Lösung aufgenommen.

Tetrazen $A_1$ (Carbimidazido-carbimidamido-tetrazen IV wurde nach K. A. Hofmann und Roth[1]) ohne Essigsäurezusatz nach 10tägigem Stehen bei 0° aus Aminoguanidinnitrat und Nitrit mit einem Verpuffungspunkt von 140°–142° erhalten. Die Ab-

[8]) G. Scheibe, H. May u. M. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *57* (1924), 1331.
[9]) Thiele, Lieb. Ann. Chem. *270* (1892), 46.
[10]) Hanztsch u. Vagt, Lieb. Ann. Chem. *314* (1901), 339.
[11]) Bülow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *42* (1909), 4436.
[12]) Thiele u. Stange, Lieb. Ann. Chem. *283* (1893), 37.
[13]) Curtius, Journ. prakt. Chem. (2), *52* (1895), 467.

sorptionskurve wurde mit einer Konzentration von 0,00148 Mol/Ltr. in $n/100$ wäßriger Salzsäure aufgenommen.

Tetrazen$A_2$ (Carbimidazido-carbimidamido-tetrazen IV) wurde durch Einwirkung von etwa $^1/_2$ Mol Überschuß Natriumnitrit auf Aminoguanidinsulfat in essigsaurer Lösung bei 60 bis 70° mit 65% Ausbeute gewonnen und in einer Konzentration von 0,00147 Mol/Ltr. in $n/100$ n wäßriger Salzsäure aufgenommen.

Tetrazen B (Tetrazyl-carbamidimido-tetrazen VII) K. A. Hofmann und Mitarbeiter[14]) sowie Bülow[11]) erhielten dieses Tetrazen, indem sie das Aminotetrazol bei der Bereitung des Diazoniumsalzes in Natronlauge lösten, nur in schwer filtrierbarer Form und schlechter Ausbeute.

Durch systematische Veränderung der Versuchsbedingung unter Kontrolle des $p_H$-Wertes wurde von uns dieses Tetrazen folgendermaßen hergestellt: 10,3 g Aminotetrazol wurden in 100 ccm verdünnter $HCl$ (17 ccm konz. $HCl$ und 83 ccm $H_2O$) und 300 ccm $H_2O$ gelöst, 200 g Eis hinzugefügt und 6,3 g Natriumnitrit, gelöst in 100 ccm $H_2O$ bei Temperaturen unter 0° langsam zutropfen gelassen. Unter ständigem Rühren wurden 30 g Natriumacetat, in 100 ccm $H_2O$ gelöst, hinzugefügt. Als keine freie salpetrige Säure mehr nachzuweisen war, wurden 15 g Aminoguanidinnitrat, gelöst in 200 ccm $H_2O$, unter Rühren zugetropft. Darnach wurde das Tetrazen nach 12stündigem Stehen im Eisschrank in 40%iger Ausbeute erhalten. Es mußte in so großer Verdünnung gearbeitet werden, da bereits eine 3,5%ige Lösung des Tetrazoldiazoniumsalzes IV bei −5° explodierte. Thiele[9]) stellte die Explosion der Diazoniumsalzlösung bei ungefähr 6% fest. Die Absorptionskurve wurde in einer Konzentration von 0,00186 Mol/Ltr. in $n/100$ wäßriger Salzsäure aufgenommen.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen zum Dank verpflichtet.

[14]) K. A. Hofmann, H. Hock u. R. Roth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *43* (1910), 1087.

# Über die Lichtabsorption einiger organischer Nickelsalze

Von *MAX PESTEMER* und *ANNELIESE ALSLEV-KLINKER*[*])

Eingegangen am 2. Juli 1948

In den Absorptionsspektren der organischen Nickelsalze einbasischer Carbonsäuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) bleiben die Banden des $Ni$(II)-Ions und des Anions weitgehend erhalten. Bei den Salzen mehrbasischer Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure) treten bei der ersten und dritten Absorptionsbande stärkere Verschiebungen infolge Komplexbildung auf.

Eine Übersicht über die bisher untersuchten Absorptionskurven von Nickel(II)-verbindungen in Lösung läßt in großen Zügen zwei Gruppen unterscheiden:

Erstens Nickelverbindungen, bei denen die Absorption des solvatisierten $Ni$(II)-Ions den Typus der Kurve weitgehend bestimmt, für den in dieser Arbeit die des Nickelacetats (Abb. 1, Kurve 1) angeführt sei, die sich mit der des Nickelperchlorats[1, 2, 3, 4, 10]), des Nickelsulfats oder Nickelnitrats[5, 6, 7, 8, 10]), kurz des hydratisierten $Ni$(II)-Ions in den beiden niederfrequenteren Banden praktisch deckt. Die Eigenabsorption des Anions, bzw. der komplexen Liganden ist in dieser Gruppe im betrachteten Spektralbereich des Sichtbaren und Quarz-Ultraviolett gering und bewirkt auch in den Komplexen $Ni(NH_3)_4^{++}$[1, 2, 5]), $Ni(en)_2^{++}$[2]) $Ni$(II)-aminoacetat[2, 5, 9]), $Ni(CN)_4^{--}$[11]), $Ni(SCN)_2$[1]), ($Ni(SCN)_4^{--}$[1]) keine grundsätzliche Änderung des Kurventyps, sondern nur stärkere oder schwächere Verschiebungen und Verschmelzungen der drei charakteristischen Banden.

Die zweite Gruppe umfaßt Komplexverbindungen des Nickels mit organischen Komponenten, in denen konjugierte Chromophore oder gar aromatische Gruppen auftreten, für die in dieser Arbeit das Acetylacetonnickel (Abb. 1, Kurve 3) als Beispiel angeführt sei. Solche Verbindungen sind in großer Zahl von v. Kiß und Szabo[2]) untersucht worden. Sie weisen Absorptionskurven auf, deren Charakter vorwiegend von den meist stark verzerrten Banden des stark absorbierenden Liganden bestimmt werden. Häufig zeigen deutlich abgesetzte neue Vorbanden des Komplexes das Auftreten neuer konkreter Elektronenübergänge durch Austauschbindung zwischen dem $Ni$-Atom und den Liganden an.

Nähere Zuordnungen der einzelnen Absorptionsbanden haben auf Grund der theoretischen Vorstellungen über die koordinative Bindung von Sidgwick[12]), sowie von Leßheim, Meyer und Samuel[13]), v. Kiß und Csokan[1]) getroffen.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist, daß sich die Absorptionsspektren der $Ni$(II)-Salze aliphatischer Säuren, von denen das Acetat, Propionat, Butyrat, Aminoacetat, Oxalat, Tartrat, Succinat und Citrat aufgenommen wurden (Abb. 1 bis 4), sich durchwegs der erstgenannten Gruppe einfügen, ihre Absorptionskurven also, besonders was die beiden niederfrequenteren Banden be-

*) Die Arbeit wurde in den Jahren 1944/45 am Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel durchgeführt.

[1]) A. v. Kiß u. P. Csokan, Z. anorg. allg. Chem. *245* (1941), 355.

[2]) A. v. Kiß u. R. Szabo, Z. anorg. allg. Chem. *252* (1943), 172.

[3]) S. M. Karim u. R. Samuel, Bull. Acad. Science Allahabad *3* (1934), 157.

[4]) L. Gyulai, Acta chem. min. phys. Univ. Szeged *5* (1937), 210.

[5]) H. Ley, Z. anorg. Chem. *164* (1927), 377.

[6]) W. V. Bhagwat, J. Indian chem. Soc. *17* (1940), 53.

[7]) A. A. Sanko u. A. J. Brodski, J. physik. Chem. USSR. *11* (1938), 733.

[8]) R. Tréhin, Compt. rend. *216* (1943), 558.

[9]) A. v. Kiß, P. Csokan u. G. Nyiri, Z. physik. Chem. (A) *190* (1942), 65.

[10]) M. Pavlik, Collect. Trav. chim. Tchechoslovaquie *3* (1931), 302.

[11]) R. Samuel, Z. Physik *70* (1931) 43.

[12]) N. V. Sidgwick, Z. Elektrochem. *34* (1928), 445.

[13]) H. Leßheim, Jul. Meyer u. R. Samuel, Z. Physik *43* (1927), 199; Z. anorg. Chem. *165* (1927), 253.