

# Lage und Gestalt der Absorptionsbanden von Flüssigkeiten im nahen Ultrarot<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. R. SUHRMANN, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Braunschweig

Das nahe Ultrarot ( $\lambda < 3\mu$ ) eignet sich besonders zu quantitativen Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten für analytische Zwecke. Die hierbei zu beachtenden Gesichtspunkte werden besprochen unter Berücksichtigung der durch innermolekulare und zwischenmolekulare Kräfte verursachten Verschiebung und Unsymmetrie der Absorptionsbande einer bestimmten Bindung.

## Einleitung

Da die Grundschrwingungen der wichtigsten in organisch-chemischen Verbindungen vorkommenden Atomgruppen (C-H, N-H, C-C, C=O, C=N, C-Cl usw.) in dem Spektralgebiet oberhalb  $3\mu$  liegen, benutzt man bei Anwendung der Ultrarot-Spektroskopie zu analytischen Zwecken im allgem. nur dieses Wellenlängengebiet und ermittelt die Absorptionskurven der zu untersuchenden Substanzen in dem Bereich von etwa  $3$  bis  $14\mu^2$ ). Sieht man von den experimentellen Unbequemlichkeiten ab, die dadurch entstehen, daß die als Material für Prismen und Küvettenabschluß benutzten NaCl-Krystalle bzw. -Krystallplatten hygroskopisch sind, so bietet das quantitative Arbeiten in diesem Teil des Ultrarotspektrums keine allzu großen Schwierigkeiten, wenn man sich auf die Untersuchung von Dämpfen beschränkt, also die absorbierende Substanz in verhältnismäßig großer Verdünnung verwendet. In diesem Fall kann man nicht nur die qualitative Absorption, d. h. die spektrale Lage der Absorptionsbanden, sondern auch die quantitative Absorption, also den Extinktionskoeffizienten, bzw. mit dessen Hilfe die Konzentration der absorbierenden Substanz mit großer Genauigkeit bestimmen. Man benutzt das *Lambert-Beersche Gesetz*

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (1)$$

in dem  $J_0$  die in die Absorptionsküvette einfallende,  $J$  die austretende Strahlungsintensität,  $\epsilon$  den Extinktionskoeffizienten,  $c$  die Konzentration und  $d$  die Schichtdicke bedeuten.

Im Gebiet der Grundschrwingungen nimmt  $\epsilon$  sehr beträchtliche Werte an;  $c \cdot d$  darf daher nicht zu groß sein, damit das Verhältnis  $\frac{J_0}{J}$  noch gut meßbar ist. Bei Dämpfen ist nun  $c$  klein, so daß man trotz der starken Extinktion mit Küvetten arbeiten kann, deren Schichtdicke  $d$  so groß ist, daß sie sich mit ausreichender Genauigkeit bestimmen läßt. Ist die zu untersuchende Substanz jedoch flüssig oder fest, so muß  $d$  sehr klein gewählt werden ( $0,1$  bis  $0,001$  mm) und ist daher ebenso wie die zu messenden Größen ( $\epsilon$  oder  $c$ ) mit einem größeren Fehler behaftet. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, bei analytischen Untersuchungen nicht im „mittleren Ultrarot“ ( $3\mu$  bis  $25\mu$ ), sondern im „nahen Ultrarot“ (unterhalb  $3\mu$ ) zu arbeiten, in welchem die Oberschrwingungen der in Betracht kommenden Bindungen liegen. Die bei solchen Messungen zu beachtenden Gesichtspunkte sollen näher besprochen werden.

## Grundschrwingung und Oberschrwingungen

Der zweiatomige Oszillator, wie z. B. die CH-Bindung, besitzt als anharmonischer Oszillator nicht nur eine Eigenschrwingung der Wellenzahl  $\nu_0 = \frac{1}{\lambda_0}$  bzw. Wellenlänge  $\lambda_0$ , sondern außer einer „Grundschrwingung“ noch eine Reihe von „Oberschrwingungen“  $\nu_v$ . Die Quantenübergänge erfolgen bei Zimmertemperatur vom Grundniveau (Schwingsquantenzahl  $v = 0$ ) nach  $v = 1, 2, 3$  usw. (Bild 1). Jedem Quantenübergang entspricht eine Absorptionsbande, deren Intensität mit wachsender Frequenz stark abnimmt, da die Anregungswahrscheinlichkeit um so kleiner ist, je höher das zu erreichende Energieniveau über dem Grundniveau liegt.

An Stelle der Energiewerte  $E(v)$  führt man die Energieteile

$$G(v) = \frac{E(v)}{h \cdot c_L}$$

ein, wobei  $h$  die Plancksche Konstante und  $c_L$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Da die Differenz zweier Energiewerte  $E(v)$  gleich dem absorbierten Lichtquant  $h \cdot \nu_v^*$  ist ( $\nu_v^*$  = Schwingungsfrequenz), ergibt die Differenz zweier Energieteile  $G(v)$  den Ausdruck  $\frac{\nu_v}{c_L} = \frac{1}{\lambda_v}$ , also die Wellenzahl  $\nu_v$ .

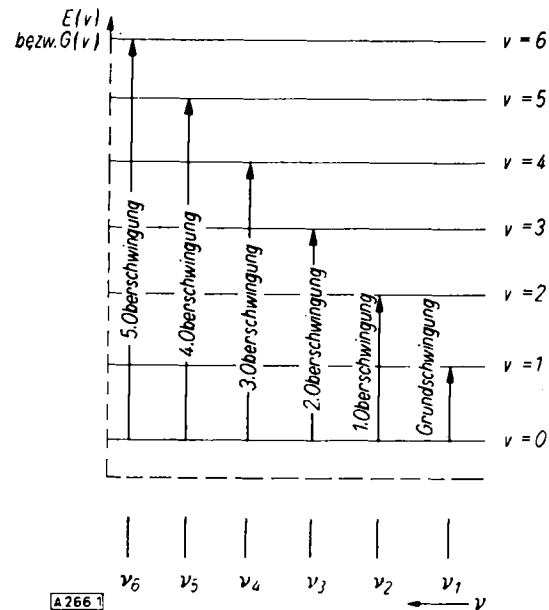


Bild 1  
Energieniveauschema und Ultrarotübergänge des anharmonischen Oszillators, darunter das jenem entsprechende Absorptionsspektrum

Beim anharmonischen Oszillator läßt sich der Term mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  darstellen durch

$$G(v) = \nu_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) - x \cdot \nu_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$v = 0, 1, 2, \dots$

Wird das kubische Glied vernachlässigt, was zumeist zulässig ist, so erhält man für

$$\nu_v = G(v) - G(v=0) = v \cdot \nu_0 - x \cdot \nu_0 \cdot v(v+1) \quad (2)$$

Bezeichnung	$\nu$	$\lambda_{\nu}$ beob. in $\mu$	$\nu_{\nu}$ beob. in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta \nu_{\nu}$	$-\Delta \Delta \nu_{\nu}$	$b^{****}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon^{****}$ in $\text{cm}^2/\text{Mol}$
Grundschw.	1	3,311	3020*)			—	—
1. Oberschw.	2	1,691	5913**)	2893			
2. „	3	1,151	8682**)	2769	124	67	484
3. „	4	0,8830	11325**)	2643	126	116	22,0
4. „	5	0,7224	13843**)	2518	125	140	1,10
5. „	6	0,6165	16219**)	2376	142	135	0,082
1	2	3	4	5	6	7	8

Tabelle 1  
CH-Absorptionsbanden im Ultrarotspektrum des  $\text{CHCl}_3$   
 $v$  Schwingungsquantenzahl  $b$  Halbwertsbreite  
 $\lambda$  Wellenlänge  $\epsilon$  Molarer Extinktionskoeffizient  
 $\nu$  Wellenzahl ( $= \frac{1}{\lambda}$ )

\*) Werte aus M. R. Freymann: Spectre infrarouge, Paris 1947.  
\*\*) Gemittelt aus den Werten von Freymann und H. Kempter u. R. Mecke, Z. Naturforsch. 2a, 549 [1947].  
\*\*\*) H. Kempter und R. Mecke, l. c.

In Tabelle 1 sind in Kolonne 4 die Wellenzahlen  $\nu_v$  der Grundschrwingung und der Oberschrwingungen für die CH-Bindung des Chloroforms zusammengestellt. Man sieht, daß  $\nu_v$  mit wachsendem  $v$  zunimmt, aber weniger als proportional  $v$  wegen des von  $v \cdot \nu_0$  abziehenden Betrages  $x \cdot \nu_0 \cdot v(v+1)$  in Gl. (2). In der 8. Kolonne von Tab. 1 sind die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der 1. bis 4. Oberschrwingung angegeben, die von  $v = 2$  bis  $v = 5$  im Verhältnis 6000 zu 1 abnehmen.

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag des Verf. am 7. 10. 1949 in Braunschweig. Vgl. auch H. Suhrmann: „Aufbau u. Verwendung von Ultrarotgeräten“, Chem.-Ing.-Technik 22, 409 [1950].

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. K. P. Luft, Chem.-Ing.-Technik 19, 2 [1947] sowie R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel u. Van Zandt Williams: Infrared Spectroscopy, New York 1944.

Bildet man mittels Gl. (2) die Differenz der  $\nu_v$ -Werte zweier aufeinanderfolgender Absorptionsbanden, so erhält man

$$\Delta\nu_v = \nu_0 - 2x \cdot \nu_0 (v+1) \quad (3)$$

Nach Gl. (3) vermindert sich  $\Delta\nu_v$  mit zunehmendem  $v$  linear, so daß die Differenz

$$-\Delta\Delta\nu_v = 2x\nu_0 \quad (4)$$

konstant ist. Wie man aus Kolonne 6 der Tabelle 1 ersieht, ist diese Konstanz bis zu  $v = 5$  auch recht gut erfüllt.

Mittels

$$2x\nu_0 = 125 \text{ cm}^{-1} \quad (4a)$$

dem Mittelwert der drei ersten Werte in Kolonne 6, kann man nun nach Gl. (2) oder (3) die Wellenzahl  $\nu_0$  der Eigenschwingung berechnen und erhält  $\nu_0 = 3144 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert in Gl. (4a) eingesetzt, ergibt die Anharmonizität  $x$  der oszillierenden CH-Gruppe, mit deren Hilfe die Trennungsarbeit  $D$  der CH-Bindung berechnet werden kann:

$$D = \frac{h \cdot \nu_0 \cdot c_L}{4x} \quad (5)$$

Im obigen Fall erhält man

$$x = 0,01987; \frac{1}{x} = 50,30; D = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3144 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 50,30}{4} = 7,86 \cdot 10^{-11} \text{ Erg pro Molekel};$$

also  $D = 6,03 \cdot 10^{12} \cdot 7,86 \cdot 10^{-12} = 2,388 \cdot 10^{-8} = 113,2 \cdot 10^3 \text{ cal pro Mol.}$

### Breite der Absorptionsbanden und ihre Ursachen

In Kolonne 7 der Tabelle 1 sind die Halbwertsbreiten  $b$  der 1. bis 4. CH-Oberschwingung im  $\text{CHCl}_3$  angegeben entsprechend Bild 2. In diesem Fall ist die Halbwertsbreite der aliphatischen CH-Schwingung verhältnismäßig gering; so ist für die 2. CH-Oberschwingung des Chloroforms  $b = 116 \text{ cm}^{-1}$ . Auch beim  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$  beobachtete man für diese Bande eine Halbwertsbreite von nur  $132 \text{ cm}^{-1}$ , während dieselbe Bande beim Cyclohexan eine Halbwertsbreite von  $b = 282 \text{ cm}^{-1}$ , also fast den doppelten Wert aufwies<sup>3)</sup>. Diese verschiedenen großen Halbwertsbreiten sind nicht etwa

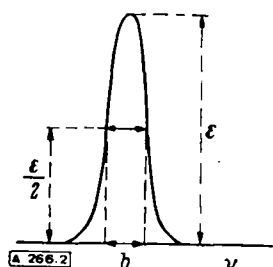


Bild 2. Halbwertsbreite  $b$  einer Absorptionsbande

durch Mängel der Meßapparatur bedingt, wie die Bilder 3 und 4 zeigen<sup>3)</sup>, die mit ein und derselben Apparatur erhalten wurden. Während die Wasserbanden breit sind, treten die Benzol-Banden als scharfe Maxima hervor. In Bild 3 sind die 1. OH-Oberschwingung ( $v = 2$ ) bei  $1,461 \mu$  ( $\nu_2 = 6845 \text{ cm}^{-1}$ ) und die 2. OH-Oberschwingung ( $v = 3$ ) bei  $0,980 \mu$  ( $\nu_3 = 10204 \text{ cm}^{-1}$ )

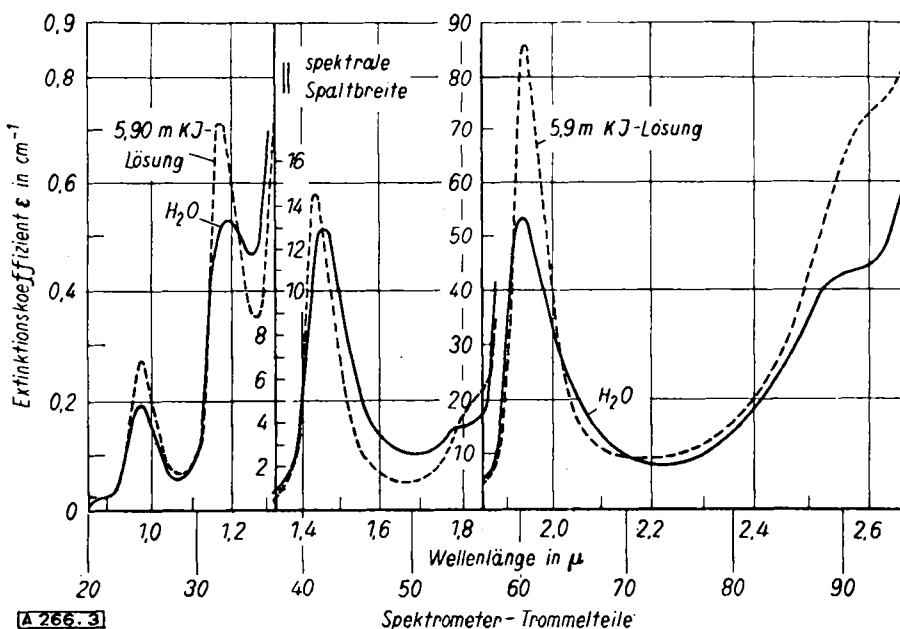


Bild 3

Extinktionskoeffizient (Konzentration  $c = 1$ ) des Wassers bei  $20^\circ \text{C}$ ; ausgezogene Kurve: reines Wasser, gestrichelte Kurve: 5,9 molare wässrige KJ-Lösung. Die Ordinatenmaßstäbe der drei Kurvenstücke verhalten sich wie 1:25:100

<sup>3)</sup> R. Suhrmann u. P. Klein, Z. physik. Chem. (B) 50, 23 [1941].

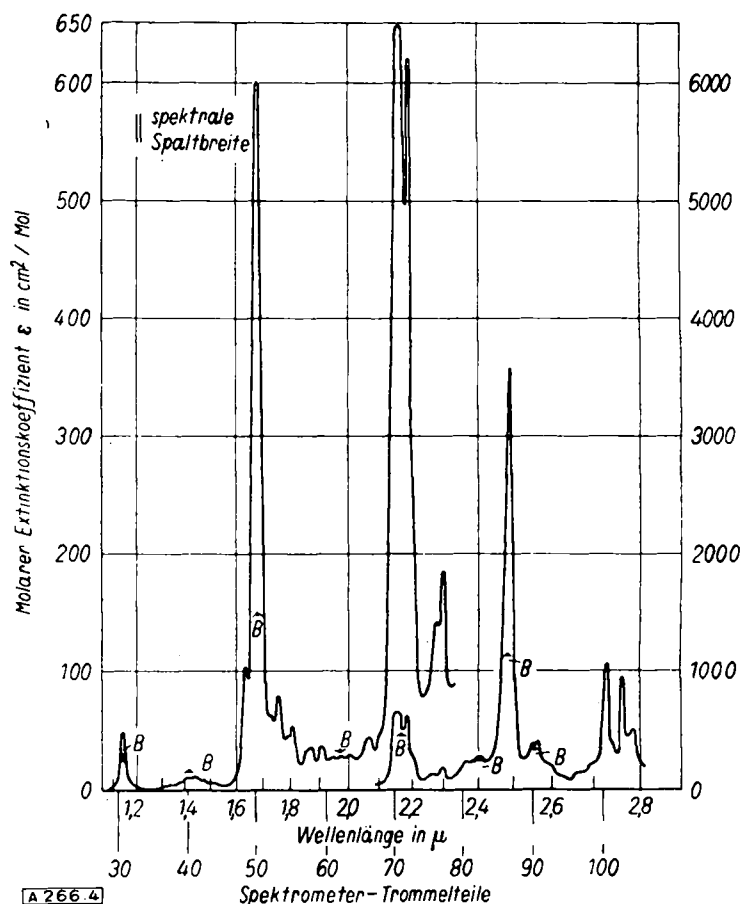


Bild 4  
Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) des Benzols bei  $20^\circ \text{C}$ . Die Ordinatenmaßstäbe der linken und der rechten Kurve verhalten sich wie 1:10

zu erkennen; in Bild 4 die 1.  $\text{CH}_{\text{ar}}$ -Oberschwingung bei  $1,685 \mu$  ( $\nu_2 = 5935 \text{ cm}^{-1}$ ) und die 2.  $\text{CH}_{\text{ar}}$ -Oberschwingung bei  $1,1434 \mu$  ( $\nu_3 = 8746 \text{ cm}^{-1}$ ).

Allerdings können die Breite der gemessenen Absorptionsbanden und ihr maximaler Extinktionskoeffizient auch durch apparative Mängel beeinträchtigt werden. Ist nämlich die spektrale Spaltbreite  $s$  des verwendeten Ultrarot-Spektrometers größer als die wahre Halbwertsbreite  $b$  der Bande, so erscheint die gemessene Absorptionsbande zu breit und ihr maximaler Extinktionskoeffizient wird um den Faktor  $\frac{1}{3} \left(\frac{s}{b}\right)^2$  zu niedrig erhalten<sup>4)</sup>. Auch aus diesem Grunde ist es vorteilhafter, an Stelle der Absorption von Dämpfen im mittleren Ultrarot die von Flüssigkeiten im nahen Ultrarot für quantitative analytische Zwecke zu verwenden, da deren Absorptionsbanden im allgemeinen wesentlich breiter sind als die der Dämpfe.

Daß die große Breite der Wasserbanden im reinen Wasser in Bild 3 reell ist, erkennt man am besten an der Veränderung, welche die Wasserbanden in einer konzentrierten Salzlösung erfahren. Wie die gestrichelte Kurve in Bild 3 zeigt, verringert sich hierdurch die Halbwertsbreite der Banden wesentlich. Während sich die OH-Schwingungen der miteinander assoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln im reinen Wasser gegenseitig stören und dadurch gedämpft werden, beeinflussen sie sich in der KJ-Lösung weniger stark, weil die Assoziationskomplexe durch die Gegenwart der Ionen gelöst werden und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln sich im elektrischen Feld der Ionen um diese herum gruppieren<sup>5, 6)</sup>.

Daß die große Breite der Wasserbanden im reinen Wasser in Bild 3 reell ist, erkennt man am besten an der Veränderung, welche die Wasserbanden in einer konzentrierten Salzlösung erfahren. Wie die gestrichelte Kurve in Bild 3 zeigt, verringert sich hierdurch die Halbwertsbreite der Banden wesentlich. Während sich die OH-Schwingungen der miteinander assoziierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln im reinen Wasser gegenseitig stören und dadurch gedämpft werden, beeinflussen sie sich in der KJ-Lösung weniger stark, weil die Assoziationskomplexe durch die Gegenwart der Ionen gelöst werden und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln sich im elektrischen Feld der Ionen um diese herum gruppieren<sup>5, 6)</sup>.

<sup>4)</sup> J. Kreuzer u. R. Mecke, ebenda (B) 49, 309 [1941].

<sup>5)</sup> R. Suhrmann u. F. Breyer, Naturwiss. 19, 772 [1931]; Z. physik. Chem. (B) 20, 17 [1933].

<sup>6)</sup> A. Eucken, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., 1946, S. 38.

## Verschiebung der zweiten CH-Oberschwingung durch Einwirkung innermolekularer Kräfte

Während die OH-Schwingungen der Wassermolekel im flüssigen Wasser eine Störung durch zwischenmolekulare Kräfte erfahren, werden die CH-Schwingungen z. B. im  $\text{HC}\cdot\text{Cl}_3$  durch innermolekulare Kräfte beeinflusst, und zwar bewirkt die Nachbarschaft der Chlor-Atome eine beträchtliche Verschiebung der 2. CH-Oberschwingung nach kurzen Wellen gegenüber der unbeeinflussten CH-Bindung: Wie man aus Tabelle 1 entnimmt, ist für Chloroform  $\lambda_3 = 1,151 \mu$ ,  $\nu_3 = 8682 \text{ cm}^{-1}$ . Für Cyclohexan dagegen wurde gefunden<sup>3)</sup>:  $\lambda_3 = 1,2084 \mu$ ,  $\nu_3 = 8275 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung der Wellenzahl gegenüber Cyclohexan beträgt also bei Chloroform  $\Delta\nu_3 = 407 \text{ cm}^{-1}$ ; sie ist wesentlich größer als die Halbwertsbreite der Bande, die bei Cyclohexan zu  $b = 282 \text{ cm}^{-1}$ , bei Chloroform zu  $b = 116 \text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde. Man könnte also Chloroform neben Cyclohexan UR-spektroskopisch quantitativ nachweisen.

Ebenso wie beim  $\text{HCCl}_3$  ist die 2. CH-Oberschwingung auch beim  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  nach kurzen Wellen verschoben ( $\lambda_3 = 1,1549 \mu$ ;  $\nu_3 = 8658 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\Delta\nu_3 = 383 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebung ist nur wenig geringer als für Chloroform. Man kann sie am einfachsten in folgender Weise deuten: Durch den Ersatz der H-Atome im  $\text{CH}_4$  durch die Cl-Atome mit großer Elektronenaffinität wird der diesen Atomen zugewandte Teil der Bindungs-Elektronenwolke in der Umgebung des C-Atoms nach den Cl-Atomen hin verlagert. Der Feldeffekt des nach der Seite der H-Atome positiven C-Rumpfes bewirkt eine stärkere Heranziehung der Bindungselektronen zwischen dem C-Atom und den Protonen (bzw. dem Proton beim Chloroform), die wegen ihrer positiven Ladung den Elektronen nachgezogen und damit stärker gebunden werden als beim  $\text{CH}_4$ , so daß  $\nu$  vergrößert wird, beim  $\text{HCCl}_3$  etwas stärker als beim  $\text{H}_2\text{CCl}_2$ . Bemerkenswerterweise ist die Verlagerung der CH-Bande nach kurzen Wellen wesentlich geringer, wenn Cl-Atome zu beiden Seiten der CH-Bindung vorhanden sind, wie z. B. beim  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CHCl}_2$ , bei dem  $\lambda_3 = 1,1656 \mu$ ,  $\nu_3 = 8579 \text{ cm}^{-1}$  und somit  $\Delta\nu_3 = 304 \text{ cm}^{-1}$  erhalten wurde<sup>3)</sup>. In diesem Fall kompensiert sich also teilweise der Einfluß der Cl-Atome auf die CH-Bindung. Beim  $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CHCl}_2$  ist  $\lambda_3 = 1,1645 \mu$ ,  $\nu_3 = 8587 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung der CH-Bande gegenüber der ungestörten aliphatischen CH-Bindung (im Cyclohexan) beträgt somit beim Tetrachloräthan  $\Delta\nu_3 = 312 \text{ cm}^{-1}$ ; sie ist also bei diesem Körper ein wenig größer als beim Pentachloräthan, weil der kompensierende Einfluß der am benachbarten C-Atom sitzenden Cl-Atome durch den dort vorhandenen Wasserstoff nun z. T. wieder aufgehoben wird.

In der von B. Eistert (Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948, S. 206) vertretenen Darstellungsweise würde man die beobachteten Verschiebungen wie folgt deuten: Beim Chloroform und beim Dichlormethan wird durch den Einfluß der elektroaffinen Cl-Atome das ganze Oktett des C-Atoms „desintegriert“, d. h. auch die zu den H-Atomen führenden Elektronenpaare werden vom C-Atom weniger stark beansprucht. Die H-Atome werden daher elektronegativer und infolge des Feldeffektes stärker an das C-Atom gebunden. Beim Penta- und beim Tetrachloräthan gleicht sich die desintegrierende Wirkung der Cl-Atome teilweise aus, weil sie an den Oktetts beider C-Atome angreift.

Ebenso wie die Nachbarschaft elektronegativer Substituenten bewirkt auch das Vorhandensein einer Doppelbindung, also von  $\pi$ -Elektronen eine Verfestigung der CH-Bindung. So erhielt man<sup>3)</sup> für  $\text{ClHC}=\text{CHCl}$  cis  $\lambda_3 = 1,1299 \mu$ ,  $\nu_3 = 8850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_3 = 575 \text{ cm}^{-1}$ ; für trans-Dichloräthylen  $\lambda_3 = 1,1268 \mu$ ,  $\nu_3 = 8875 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_3 = 600 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung  $\Delta\nu_3$  gegenüber der CH-Bande des Cyclohexans ist also sehr groß, so daß ungesättigte Verbindungen im allgemeinen verhältnismäßig leicht neben gesättigten nachgewiesen werden können.

Auch beim Benzol-Ring ist die 2. CH-Oberschwingung beträchtlich nach kurzen Wellen gegenüber der  $\text{CH}_{\text{al}}$ -Bande verlagert. In diesem Fall ist<sup>3)</sup>  $\lambda_3 = 1,434 \mu$ ,  $\nu_3 = 8746 \text{ cm}^{-1}$  und die Verschiebung gegenüber Cyclohexan  $\Delta\nu_3 = 471 \text{ cm}^{-1}$ . Ebenso wie bei der aliphatischen CH-Bindung bewirkt auch bei der aromatischen die Substitution von H-Atomen durch elektroaffine Atome oder Gruppen eine Verlagerung nach kurzen Wellen; allerdings ist die Verschiebung  $\Delta\nu_{\text{ar}}$  der CH-Bande des Substitutionsproduktes gegenüber der des Benzols wesentlich geringer, wie man aus Tabelle 2, Kolonne 4 ersieht<sup>3)</sup>. Bei den Halogenbenzolen nimmt die Verschiebung vom Cl- zum J-Substitutions-

Verbindung	$\lambda_3$ in $\mu$	$\nu_3$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{ar}}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ in $\text{cm}^2/\text{Mol}$	b in $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	1,1434	8746	—	49,6	192
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,1382	8786	40	38,6	203
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	1,1390	8779	33	39,5	206
$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	1,1415	8760	14	41,2	197
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	1,1348	8812	66	36,0	206
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$	1,1323	8832	86	31,8	233
$\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2\text{-o}$	1,1359	8803	57	30,6	197
$\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2\text{-m}$	1,1329	8827	81	28,4	200
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$	1,1374	8792	46	35,0	217
1	2	3	4	5	6

Tabelle 2

2. CH-Oberschwingung verschiedener Benzolverbindungen.  $\Delta\nu_{\text{ar}}$  = Verschiebung der Bande nach kurzen Wellen gegenüber Benzol.

produkt ab. Bei doppelter Anzahl von Cl-Atomen wächst  $\Delta\nu_{\text{ar}}$ , besonders, wenn sich die Cl-Atome in der m-Stellung befinden. Liegen sie dagegen in der Seitenkette, so ist ihr Einfluß geringer.

## Überlagerung verschiedener Teilbanden

Wie bereits erwähnt, ist die Halbwertsbreite  $b$  der 2. CH-Oberschwingung bei Cyclohexan wesentlich größer als bei Chloroform. Es ist daher anzunehmen, daß sich die CH-Schwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Cyclohexan gegenseitig dämpfen. Alle CH-Bindungen werden jedoch gleichmäßig behindert, denn die Bande ist symmetrisch gebaut, wie man aus Bild 5 ersieht<sup>3)</sup>.

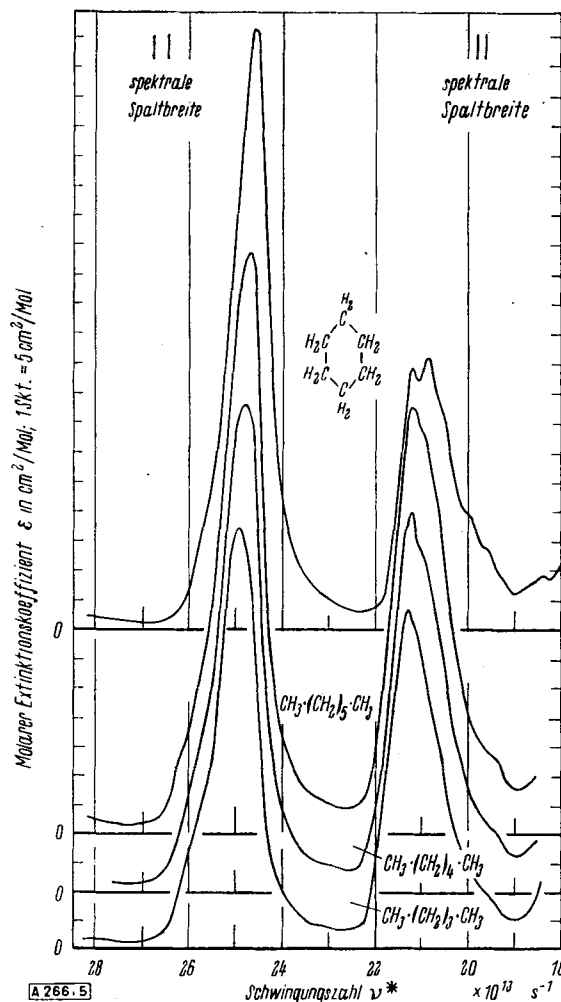


Bild 5

Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in  $\text{Mol}/\text{cm}^3$ ) von Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan bei  $20^\circ \text{C}$  im Gebiet von  $1,06$  bis  $1,6 \mu$ ; die 2. CH-Oberschwingung liegt bei der Schwingungszahl  $24,8 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  ( $\lambda_3 = 1,2084 \mu$ ;  $\nu_3 = 8275 \text{ cm}^{-1}$ ). — In diesem und den folgenden Bildern ist als Abszisse die Frequenz aufgetragen, aus der durch Division mit  $3 \cdot 10^{10}$  die Wellenzahl erhalten wird.

Vergleicht man hingegen dieselbe Bande für Pentan, Hexan und Heptan mit der des Cyclohexans, so erkennt man, daß die 2. CH-Oberschwingung der Grenzkohlenwasserstoffe unsymmetrisch gebaut ist. Sie besteht aus zwei Teilbanden: einer kurzwelligen, die der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeordnet werden muß, und einer langwelligen, der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugehörigen. Da die Intensität der  $\text{CH}_2$ -Teilbande mit zunehmender Zahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen

anwächst, verschiebt sich die maximale Extinktion der beobachteten Gesamtbande mit wachsendem Molgewicht zu längeren Wellen.

Eine solche Überlagerung dicht benachbarter Teilbanden, die von mehr oder weniger stark gestörten CH-Bindungen herrühren, spielt wahrscheinlich auch bei den Benzol-Verbindungen in Tab. 2 eine Rolle. Deshalb sind die Halbwertsbreiten  $b$  bei den Verbindungen durchweg größer als beim Benzol, wie Kolonne 6 in Tab. 2 erkennen läßt. Die Bandenmaxima liegen entsprechend niedriger. Die Störung erfolgt hierbei durch innermolekulare

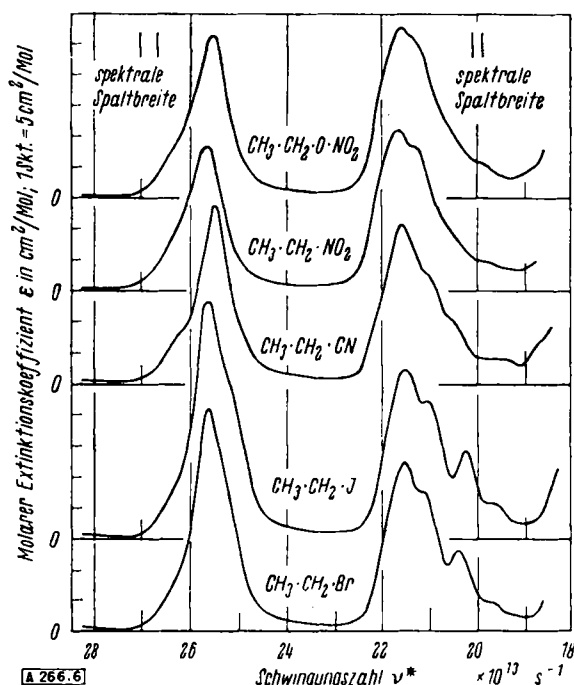


Bild 6  
Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Äthylbromid, Äthyljodid, Äthylcyanid, Nitroäthan und Äthylnitrat bei 20° C im Gebiet von 1,06 bis 1,6  $\mu$ ; die linke Bande ist die 2. CH-Oberschwingung.

Kräfte. Auch bei den in Bild 6 wiedergegebenen<sup>3)</sup> Absorptionskurven verschiedener Äthyl-Verbindungen kommt die Bandenverbreiterung dadurch zustande, daß sich die gegeneinander verschobenen Absorptionsbanden der dem elektroaffinen Substituenten benachbarten CH-Bindungen und die der endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppe überlagern.

Da derartige Überlagerungen beim Vorhandensein nur einer CH-Bindung nicht in Betracht kommen, ist die Bande der 2.

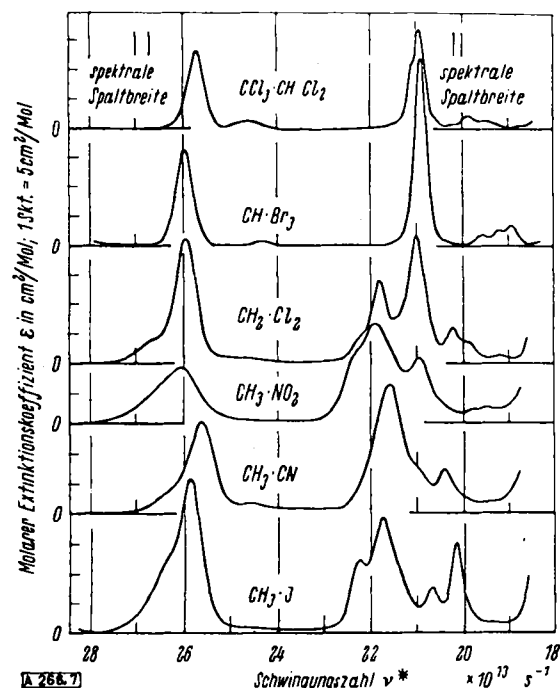


Bild 7  
Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Methyljodid, Methylcyanid, Nitromethan, Dichlormethan, Bromoform und Pentachloräthan bei 20° C im Gebiet von 1,06 bis 1,6  $\mu$ ; die linke Bande ist die 2. CH-Oberschwingung.

CH-Oberschwingung des Cl<sub>3</sub>C·CHCl<sub>2</sub> und des CH·Br<sub>3</sub> in Bild 7<sup>3)</sup> besonders schmal und symmetrisch gebaut. Man sollte erwarten, daß das gleiche auch zu beobachten wäre, wenn die Anordnung der CH-Bindungen in der Molekel in Bezug auf den störenden Substituenten vollkommen symmetrisch ist, wie z. B. beim Methyljodid. Wie man aus Bild 7 ersieht, sind jedoch die Absorptionsbanden derartiger Methyl-Verbindungen durchweg aus mehreren überlagerten Teilbanden zusammengesetzt. Da eine verschiedene starke innermolekulare Störung der CH-Bindungen in diesen Fällen nicht in Betracht kommt, kann die Verbreiterung der Bande hier nur auf zwischenmolekulare Störungen zurückgeführt werden, die durch den Dipoleinfluß dieser Molekeln zustande kommen. Die Dipolmomente sind<sup>7)</sup> in 10<sup>-18</sup>  $\sqrt{\text{Dyn} \cdot \text{cm}^2}$  CH<sub>3</sub>J 1,60; CH<sub>3</sub>CN 3,4; CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 3,54; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1,57; CHBr<sub>3</sub> 1,1; CCl<sub>3</sub>·CHCl<sub>2</sub> 1,0. Die starke Verbreiterung der CH-Bande durch Dipolkräfte ist also bei den vier erstgenannten Verbindungen durchaus verständlich. Wenn bei Pentachloräthan und Bromoform keine

Verbindung	$\lambda_s$ in $\mu$	$\nu_s$ in $\text{cm}^{-1}$	$b$ in $\text{cm}^{-1}$
HC·Br <sub>3</sub> .....	1,1544	8662	136
H <sub>3</sub> C·Cl <sub>2</sub> .....	1,1549	8658	182
H <sub>3</sub> C·J .....	1,1594	8625	242
CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> J .....	1,1713	8538	322
n-CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> J	1,1782	8487	377
i-CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	1,1893	8408	343
CH <sub>3</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> J	1,1928	8383	450

Tabelle 3

2. CH-Oberschwingung bei Halogen-substituierten Paraffinkohlenwasserstoffen.

Nachbarmolekeln abgescirmt ist. Daher ist auch die Halbwertsbreite  $b$  beim Vorhandensein nur einer CH-Bindung und mehrerer Substituenten durchweg sehr klein und steigt mit der Zahl und dem Abstand der vorhandenen CH<sub>2</sub>-Gruppen, wie man aus Tabelle 3 ersieht.

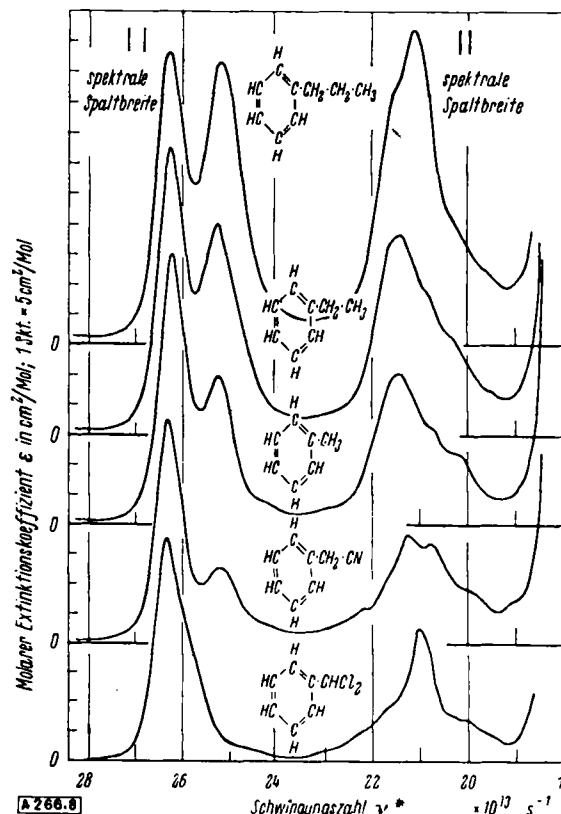


Bild 8  
Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Benzalchlorid, Benzylcyanid, Methylbenzol, Äthylbenzol und Propylbenzol bei 20° C im Gebiet von 1,06 bis 1,6  $\mu$ ; links die 2. CH-Oberschwingung.

Wegen der starken Verschiebung der CH<sub>ar</sub>-Bande gegenüber der CH<sub>al</sub>-Bande erscheinen im Spektrum von Benzol-Abkömmlingen mit aliphatischen Seitenketten beide Banden nebeneinander (Bild 8). Der Einfluß der  $\pi$ -Elektronen des Benzol-Ringes erstreckt sich also bei der 2. CH-Oberschwingung im wesentlichen nur auf die aromatischen CH-Bindungen. Die aliphatischen CH-Bindungen in der Seitenkette werden nur verhältnismäßig wenig beeinflusst, so daß sich die aliphatische Teil-

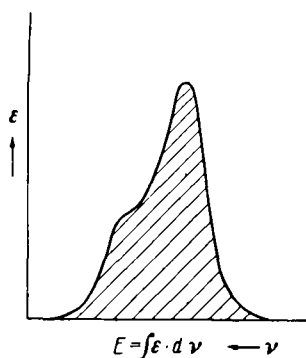
<sup>7)</sup> D'Ans-Lax: Taschenbuch, 2. Aufl. Berlin 1949.

bande mit zunehmender Länge der Seitenkette nur wenig nach langen Wellen verschiebt<sup>3)</sup>. Methylbenzol  $\lambda_3^{al} = 1,1910 \mu$ , Äthylbenzol  $\lambda_3^{al} = 1,1913 \mu$ , Propylbenzol  $\lambda_3^{al} = 1,1964 \mu$ , Pentan  $\lambda_3^{al} = 1,199 \mu$ .

Andererseits beeinflusst ein negativer Substituent in der Seitenkette kaum die aromatischen CH-Bindungen im Benzol-Ring; insbes. wenn der Substituent nicht nur durch ein C-Atom vom Benzol-Ring getrennt ist, wie beim Benzotrichlorid, sondern wenn sich außer ihm noch aliphatisch gebundene H-Atome an diesem C-Atom befinden wie beim Benzalchlorid (1 H-Atom) und beim Benzylcyanid (2 H-Atome). So liegt das Maximum der aromatischen CH-Bande im Benzol bei  $\lambda_3 = 1,1434 \mu$ ,  $\nu_3 = 8746 \text{ cm}^{-1}$ , im Benzotrichlorid bei  $\lambda_3 = 1,1374 \mu$ ,  $\nu_3 = 8792 \text{ cm}^{-1}$ , im Benzalchlorid bei  $1,1409 \mu$ ,  $\nu_3 = 8765 \text{ cm}^{-1}$  und im Benzylcyanid bei  $1,1428 \mu$ ,  $\nu_3 = 8750 \text{ cm}^{-1}$ . Die Elektronenaffinität des negativen Partners wird also durch die benachbarten aliphatischen H-Atome je nach deren Anzahl abgesättigt<sup>3)</sup>.

### Die integrale Extinktion als Maß der Anzahl vorhandener CH-Bindungen

Für die Anwendung der UR-Spektroskopie zur Ermittlung der Konstitution organischer Molekeln und zu analytischen Zwecken ist von großer Bedeutung, daß zwischen der Absorptionsstärke (der Extinktion) und der Zahl absorbierender Bindungen im allgem. eine einfache Proportionalität besteht<sup>3, 8, 9, 10)</sup>. Allerdings darf man im allgem. wegen der Überlagerung der Banden verschieden stark gestörter Bindungen nicht die Höhe des Bandenmaximums als Maß der Absorptionsstärke verwenden. Man muß vielmehr die von der Bande und der Frequenz- bzw. Wellenzahlabszisse eingeschlossene Fläche, d. h. die integrale Extinktion E ermitteln, wie Bild 9 zeigt.



[A 266.9]

Bild 9. Integrale Extinktion einer Absorptionsbande, die sich aus mehreren gegen einander verschobenen Teilbanden zusammensetzt.

Sind n gleichartige und in gleicher Weise beanspruchte Bindungen, z. B. n aliphatische CH-Bindungen vorhanden, so ist

$$E = n \cdot E_{CH} \quad (6)$$

wobei  $E_{CH}$  die integrale Extinktion einer aliphatischen CH-Bindung bedeutet. Sind n' in bestimmter Weise gestörte CH-Bindungen der integralen Extinktion  $E_{CH}'$  und n'' in anderer Weise gestörte CH-Bindungen der integralen Extinktion  $E_{CH}''$  vorhanden, so ist die integrale Extinktion der gesamten Absorptionsbande

$$E = n' \cdot E_{CH}' + n'' \cdot E_{CH}'' \quad (7)$$

Die Dimension der integralen Extinktion ist  $\frac{\text{cm}^2}{\text{Mol}} \cdot \text{cm}^{-1} = \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  wenn als Abszisse die Wellenzahl aufgetragen wird.

In den Tabellen 4, 5, 6 und 7 sind die integralen Extinktionen der 2. CH-Oberschwingung für verschiedene Kohlenwasserstoffe zusammengestellt<sup>3)</sup>. Aus den Differenzen der Werte für Pentan, Hexan, Heptan einerseits und Äthyl- und Propylbenzol andererseits erhält man für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe

Verbindung	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	31920	31873
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$	37320	37400
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$	42960	42927

Tabelle 4

Integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung von Pentan, Hexan und Heptan in  $\text{cm}/\text{Mol}$ .

$E_{\text{CH}_2} = 5400, 5640 \text{ und } 5540 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$ ; also im Mittel

$$E_{\text{CH}_2} = 5527 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{\text{CH}_3} = 2764 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$$

Mit Hilfe des Wertes für  $E_{\text{CH}_2}$  und der Werte für Pentan, Hexan und Heptan aus Tabelle 4 berechnet man für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe und die CH-Bindung in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe  $E_{\text{CH}_3} = 7670, 7606, 7663 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$ ; also im Mittel

$$E_{\text{CH}_3} = 7646 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{\text{CH}} = 2549 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$$

Die integrale Extinktion und damit die Anregungswahrscheinlichkeit ist also in den (endständigen)  $\text{CH}_3$ -Gruppen kleiner als in den mittelständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Daher nimmt der in

<sup>8)</sup> B. Timm u. R. Mecke, Z. Physik 98, 363 [1936].

<sup>9)</sup> R. Suhrmann u. P. Klein, X. Internat. Chemie-Kongreß, Rom 1938 Bd. II S. 525. <sup>10)</sup> H. Kempter, Z. Physik 116, 1 [1940].

Tab. 5 angegebene mittlere  $E_{\text{CH}}$ -Wert von Pentan nach Heptan zu. Berechnet man mittels  $E_{\text{CH}_2}$  und  $E_{\text{CH}_3}$  die integrale Extinktion von Pentan, Hexan und Heptan, so erhält man sehr gute Übereinstimmung, wie Tab. 4 zeigt.

Verbindung	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{CH}}$
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	31920	2660
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$	37320	2666
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$	42960	2683
Cyclohexan	38870	3240
Dioxan	23040	2880
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	13320	2663
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	18700	2673
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	24020	2670
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	26760	2677
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$	38030	2717
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	21470	2683
$\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$	40220	2680
$\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2$	5380	2693
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$	2583	2583
$\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	9670	2417
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$	4740	2370
$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$	5053	1683
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	10180	2037
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	21143	2350
$\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$	4000	1330
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$	8840	1770
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$	10190	2037
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	9623	1603
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	15603	1950
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	21690	2170

Tabelle 5. Integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in  $\text{cm}/\text{Mol}$ .

In Tab. 5 sind die aus den gemessenen integralen Extinktionen  $E_{\text{gem.}}$  berechneten mittleren Werte  $E_{\text{CH}}$  der einzelnen CH-Bindung eingetragen. Man entnimmt ihnen folgende Gesetzmäßigkeiten: Für Cyclohexan ist die Anregungswahrscheinlichkeit um 20% größer als in den aliphatischen Ketten. Auch für Dioxan liegt der Wert um 7% höher, obwohl der Äther-Sauerstoff in den Ketten keine Erhöhung der Anregungswahrscheinlichkeit zur Folge hat. Die Substitution eines H-Atoms durch ein Halogen verändert  $E_{\text{CH}}$  nicht wesentlich, obgleich die Absorptionsbande hierdurch eine deutliche Verschiebung nach kurzen Wellen erfährt. Dagegen bewirkt das Vorhandensein mehrerer Halogenatome im Pentachloräthan, Dichloräthan und Tetrachloräthan eine Herabsetzung der Anregungswahrscheinlichkeit bis zu 11%. Besonders auffällig ist die Erniedrigung der Anregungswahrscheinlichkeit durch den Einfluß der CN-,  $\text{NO}_2$ - und CO-Gruppe; beim Nitromethan beträgt sie 50%, beim Aceton 40%.

Da bei den CN-Verbindungen  $E_{\text{CH}}$  mit zunehmender Kettenlänge wächst, läßt sich berechnen, bis zu welchem C-Atom der Einfluß der CN-Gruppe reicht: Aus  $E_{\text{CH}_3 \cdot \text{CN}} = 5053 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  (Tab. 5) erhält man die Extinktion der CN unmittelbar benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe.

$$E_{\text{CH}'} = 1683 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{\text{CH}'}' = 3368 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$$

Dies von  $E_{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}} = 10180 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  abgezogen, ergibt

$$E_{\text{CH}_2''} = 6814 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{\text{CH}''} = 2271 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{\text{CH}_2'''} = 4542 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$$

$E_{\text{CH}}$  und damit die Anregungswahrscheinlichkeit der 2. CH-Oberschwingung, die durch die unmittelbare Nachbarschaft der CN-Gruppe stark herabgesetzt wird, nimmt also mit wachsendem Abstand beträchtlich zu. Setzt man für die Extinktion der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Butyleyanids den Wert  $E_{\text{CH}_3} = 7646 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in den Grenzkohlenwasserstoffen, so erhält man nun aus der integralen Extinktion des Butyleyanids  $E_{\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}} = 21143 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  die Extinktion  $E_{\text{CH}''}$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die der CN-Gruppe am drittnächsten liegt:

$$E_{\text{CH}_2'''} = 5589 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{\text{CH}'''} = 2795 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$$

Dieser Wert stimmt bis auf 1% mit dem oben erhaltenen für  $E_{\text{CH}_2}$  der CH-Bindung in den Grenzkohlenwasserstoffen überein. Ein Einfluß der CN-Gruppe auf die 2. CH-Oberschwingung ist also bei der drittnächsten  $\text{CH}_2$ -Gruppe nicht mehr festzustellen.

Aus der integralen Extinktion des Acetons  $E_{\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3} = 9623 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  erhält man für die Extinktion der  $\text{CH}_3$ -Gruppe, die

der CO-Gruppe unmittelbar benachbart ist,

$$E_{CH_2'} = 4812 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}; E_{CH'} = 1604 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}.$$

Im Methyläthylketon sind 5 solche CH'-Bindungen vorhanden. Die Extinktion der zweitnächsten CH<sub>2</sub>'-Gruppe beträgt daher

$$E_{CH_2''} = E_{CH_2} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 - 5 \cdot E_{CH'} = 15603 - 8020 = 7583 \frac{\text{cm}}{\text{mol}};$$

$$E_{CH''} = 2528 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}.$$

Die integrale Extinktion des Diäthylketons berechnet sich nun zu

$$E_{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2} = 4 \cdot E_{CH'} + 6 \cdot E_{CH''} = 6416 + 15168 = 21584 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}.$$

Die Abweichung vom gemessenen Wert 21 690  $\frac{\text{cm}}{\text{mol}}$  beträgt nur 5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Aus der integralen Extinktion des Benzols ergibt sich

$$E_{C_6H_6} = 10458 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}; E_{CH}^{C_6H_6} = 2092 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}.$$

Das Vorhandensein der  $\pi$ -Elektronen im Benzolring erhöht also nicht nur die Frequenz der 2. CH-Oberschwingung, sondern

Verbindung	E <sub>gem.</sub>	E <sub>CH</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .....	12550	2092
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl .....	10283	2057
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br .....	10517	2103
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J .....	10470	2093
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN .....	9623	1923
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> .....	9060	1813
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> O .....	8027	2007
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> m .....	7347	1837
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CCl <sub>3</sub> .....	9633	1927

Tabelle 6

Integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung aromatischer Kohlenwasserstoffe in cm/Mol.

setzt auch ihre Anregungswahrscheinlichkeit gegenüber der bei den Aliphaten um etwa 20% herab. Wie Tabelle 6 zeigt, beeinflussen jedoch einzelne Halogenatome die integrale Extinktion der CH-Bindungen im C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Radikal ebensowenig wie in den aliphatischen Ketten. Sind mehrere Halogenatome vorhanden, so wird E<sub>CH</sub> deutlich erniedrigt,

in der m-Stellung stärker als in der o-Stellung. Auch in der Seitenkette bewirken Halogenatome eine Herabsetzung der Anregungswahrscheinlichkeit der aromatischen CH-Bindung.

Wie wir oben gesehen hatten, überlagern sich bei den aus aromatischen und aliphatischen CH-Bindungen zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen die aromatische und die aliphatische CH-Bande und die Berechnung der Extinktion der CH<sub>2</sub>-Gruppe in der aliphatischen Seitenkette ergibt den gleichen Wert wie bei den Grenzkohlenwasserstoffen. Setzt man nun diesen Wert und den für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> aus Benzol erhaltenen in die Extinktionswerte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzols ein, so erhält man für die Extinktion E<sub>CH<sub>2</sub></sub> der CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Seitenkette 8039, 7755 und 7768  $\frac{\text{cm}}{\text{mol}}$ ; im Mittel E<sub>CH<sub>2</sub></sub> = 7854  $\frac{\text{cm}}{\text{mol}}$ . Die Anregungswahrscheinlichkeit der CH<sub>2</sub>-Gruppe ist also in der Seitenkette der aromatischen Kohlenwasserstoffe etwas größer als im Pentan, Hexan und Heptan, besonders, wenn die Seitenkette nur aus dieser Gruppe besteht. Mit E<sub>CH<sub>2</sub></sub>, E<sub>CH</sub>

und dem aus der Extinktion des Benzols gewonnenen Wert für E<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> sind die integralen Extinktionen der drei ersten zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe in Tabelle 7 berechnet.

Verbindung	E <sub>gem.</sub>	Berechnete Werte		
		E <sub>ar</sub>	E <sub>al</sub>	E <sub>ber.</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>3</sub> .....	18497	10458	7854	18312
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .....	23740	10458	13381	23839
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .....	29280	10458	18908	29366
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CHCl <sub>2</sub> .....	12770	10458	2370	12828
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> CN .....	13857	10458	3366	13824

Tabelle 7. Integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit aliphatischer Seitenkette in cm/Mol.

Um dem Einfluß von Cl und CN im Benzalchlorid und Benzylcyanid Rechnung zu tragen, wurde E<sub>CHCl<sub>2</sub></sub> gleich dem halben Wert von E<sub>CHCl<sub>2</sub>·CHCl<sub>2</sub></sub> und E<sub>CH<sub>2</sub>CN</sub> gleich <sup>2</sup>/<sub>3</sub> des Wertes von E<sub>CH<sub>2</sub>CN</sub> in Tabelle 5 gesetzt. Aus der vorzüglichen Übereinstimmung der gemessenen und auf diese Weise berechneten integralen Extinktionswerte in Tabelle 7 ist zu schließen, daß dieser Weg zulässig ist, daß also die in der aliphatischen Seitenkette befindlichen negativen Substituenten wohl die Schwingungsfähigkeit der in der Kette vorhandenen aliphatischen, aber nicht wesentlich die der aromatischen CH-Bindungen beeinflussen, wie auch aus der kaum merklichen Verschiebung der aromatischen CH-Bande gegenüber der des Benzols hervorgeht.

Das nahe Ultrarot liefert uns also nicht nur durch die Lage und Gestalt der Absorptionsbanden Hinweise bei der Ermittlung der Konstitution chemischer Verbindungen im flüssigen oder gelösten Zustand, es kann auch zu quantitativen analytischen Zwecken in der organischen Chemie verwendet werden, und zwar auch dann, wenn die Bindungen, deren Oberschwingungen zur Untersuchung gelangen, in verschiedenem Maße gestört sind, so daß sich eng benachbarte, zur gleichen Bindungsart gehörende Einzelbanden überlagern und eine breite, unregelmäßig geformte Gesamtbande bilden, deren Intensität nicht mehr aus dem Extinktionskoeffizienten des Bandenmaximums entnommen werden kann. In solchen Fällen ergibt die integrale Extinktion bei bekannter Molkonzentration ein Maß für die Anzahl der in der Molekel vorhandenen Bindungen gleicher Art oder, bei Kenntnis der Verbindung, ein Maß für die Molkonzentration.

Eingeg. am 8. März 1950 [A 266]

## Berichtigung

In der Arbeit „Die Plasmaeiweißkörper im Blickfeld des Chemikers“ (Angew. Chem. 62, 395 [1950]) könnten die Ausführungen unter „Makromolekularer Aufbau“ (S. 397) den Anschein erwecken, als ob der Nachweis mehr- oder weniger gestreckter Peptidketten bei Faserproteinen ausschließlich auf die Untersuchungen Astburs zurückgehe. Es sei hier richtiggestellt, daß K. H. Meyer und H. Mark das Verdienst zukommt, schon vor Astbury diesen Nachweis erbracht zu haben (K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1932 [1928]; Naturwiss. 16, 781 [1928]; K. H. Meyer, Biochem. Z. 214, 253 [1929], 217, 433 [1930]. Vgl. auch K. H. Meyer, Nature 164, 33 [1949] u. K. H. Meyer u. H. Mark, Makromol. Chem. 1950). — Ferner muß es auf S. 426, 2. Absatz, Zeile 7 statt „0,5 % aus Antikörperglobulin“ „95 % aus Antikörperglobulin“ heißen. H. E. Schulze

# Versammlungsberichte

## Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

am 8. September 1950 in Konstanz

Während der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde e.V. in Konstanz fand eine Sitzung des Zentralausschusses statt. Prof. W. Seith, Münster, eröffnete die Vortragsfolge mit der Begrüßung der Teilnehmer.

W. MARTI, Winterthur: *Erfahrungen bei der quantitativen Spektralanalyse niedrig- und hochlegierter Stähle mit Hilfe eines 2 m-Gitterspektrographen.*

Vortr. beschreibt das spektrographische Laboratorium der Fa. Gebr. Sulzer, Winterthur, welches qualitative und quantitative Analysen von Gußeisen, niedrig- und hochlegierten Stählen, sowie Nickel- und Kobalt-Legierungen durchführt. Die Ausrüstung besteht aus dem Qu 24, einem 2 m-Gitterspektrographen der Applied Research Lab., Glendale, Cal., zwei Funkenerzeugern und dem Zeiss-Schnellphotometer. Da schlechte Gitter Begleiter (Satelliten) oder einseitig abgeflachte Linienprofile (wings) erzeugen können, muß jedes Gitter in Bezug auf Intensitätsverteilung und Liniendefinition als Individuum betrachtet werden. Gegenüber dem Qu 24 wird mit steigender Wellenlänge die zunehmende Überlegenheit der Dispersion und des Auflösungsvermögens an Hand wichtiger Analysenlinien gezeigt: z. B. die Trennung von B: 2496,8 Å und Fe: 2496,5 Å, sowie Cr: 2381,9 Å von Si: 2381,6 Å, sowie V: 3103,3 Å und Ni: 3101,6/9 Å und Fe: 3175,4 Å von Sn: 3175,0 Å. Die Intensität der

Rowlandgeister beträgt ca. 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> der Mutterlinie. Die Spektren werden auf perforiertem Normalfilm von 500 mm Länge aufgenommen und auf einer Spirale in einer speziellen Entwicklungstrommel mit axialer und tangentialer Strömung entwickelt und in einer langen Leichtmetallschiene auf dem Schnellphotometer ausgewertet. Die Eichung der Filme erfolgt durch mehrere Neutralfilter, welche sich einige mm vor dem Film befinden und automatisch in den Strahlengang eingeschaltet werden können. Es wurden zwei Entladungsarten ausprobiert:

- 1) Ebene Fläche mit negativer Graphitspitze, C = 10 µ F, E = 1000 V, R = 5 Ω, L = 160 µ Hy, 50/sec.
- 2) mit negativer Silberspitze, C = 5000 pF, E = 18 000 V, R = 0, L = 0, 100/sec.

Die erste Entladung bearbeitet gleichmäßig eine Fläche von ca. 8 mm Durchmesser, während die zweite Art bei einem Durchmesser von ca. 3 mm mehr in die Tiefe geht und sich bei Gußeisen und Stäbchen vorteilhafter erweist. Die Wahl der Eisenlinie wird nach folgenden Gesichtspunkten gewählt: a) möglichst benachbart der Zusatzlinie, b) ohne Koinzidenz mit Linien irgendwelcher Legierungselemente, c) möglichst invariant, d. h. mit möglichst gleicher Anregungsspannung. Die größte Schwierigkeit in der Spektralanalyse hochlegierter Stähle besteht in der Beschaffung genauer Eich- und Standardproben. Vortr. versucht deshalb, Stahlproben von ca. 20 g in einem Quarzrohr von 16 mm l. W. mit 2–3 kW Hochfrequenzheizung herzustellen, rechnet jedoch mit metallurgischen Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde sind exakte Angaben über die Analysengenauigkeit noch nicht möglich.