

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 CH₂'-Gruppe beträgt daher

$$E_{CH_2''} = E_{CH_2} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 - 5 \cdot E_{CH'} = 15603 - 8020 = 7583 \frac{\text{cm}}{\text{mol}};$$

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

Die integrale Extinktion des Diäthylketons berechnet sich nun zu

$$E_{CH_2 \cdot CH_2 \cdot \text{CO} \cdot CH_2 \cdot CH_3} = 4 \cdot E_{CH'} + 6 \cdot E_{CH''} = 6416 + 15168 = 21584 \frac{\text{cm}}{\text{mol}}.$$

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

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 π -Elektronen im Benzolring erhöht also nicht nur die Frequenz der 2. CH-Oberschwingung, sondern

Verbindung	$E_{\text{gem.}}$	E_{CH}
C ₆ H ₆	12550	2092
C ₆ H ₅ Cl	10283	2057
C ₆ H ₅ Br	10517	2103
C ₆ H ₅ J	10470	2093
C ₆ H ₅ CN	9623	1923
C ₆ H ₅ NO ₂	9060	1813
C ₆ H ₅ Cl ₂ O	8027	2007
C ₆ H ₄ Cl ₂ m	7347	1837
C ₆ H ₅ CCl ₃	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 C₆H₅-Radikal ebenso wenig wie in den aliphatischen Ketten. Sind mehrere Halogenatome vorhanden, so wird E_{CH} 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 CH₂-Gruppe in der aliphatischen Seitenkette ergibt den gleichen Wert wie bei den Grenzkohlenwasserstoffen. Setzt man nun diesen Wert und den für C₆H₅ aus Benzol erhaltenen in die Extinktionswerte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzols ein, so erhält man für die Extinktion E_{CH₂} der CH₂-Gruppe in der Seitenkette 8039, 7755 und 7768 $\frac{\text{cm}}{\text{mol}}$; im Mittel E_{CH₂} = 7854 $\frac{\text{cm}}{\text{mol}}$. Die Anregungswahrscheinlichkeit der CH₂-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_{CH₂}, E_{CH}

und dem aus der Extinktion des Benzols gewonnenen Wert für E_{C₆H₅} sind die integralen Extinktionen der drei ersten zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe in Tabelle 7 berechnet.

Verbindung	$E_{\text{gem.}}$	Berechnete Werte		
		E_{ar}	E_{al}	$E_{\text{ber.}}$
C ₆ H ₅ ·CH ₃	18497	10458	7854	18312
C ₆ H ₅ ·CH ₂ CH ₃	23740	10458	13381	23839
C ₆ H ₅ ·(CH ₂) ₂ CH ₃	29280	10458	18908	29366
C ₆ H ₅ ·CHCl ₂	12770	10458	2370	12828
C ₆ H ₅ ·CH ₂ 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_{CHCl₂} gleich dem halben Wert von E_{CHCl₂·CHCl₂} und E_{CH₂CN} gleich $\frac{2}{3}$ des Wertes von E_{CH₂CN} 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 $\frac{0}{100}$ 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.