

Wie vor einiger Zeit für die Synthese von S-Acetylglutathion berichtet wurde⁴⁾, vermögen S-Acyl-Verbindungen des Thiophenols schon in sauerem Milieu ihren Acyl-Rest auf den Schwefel anderer Mercaptane zu übertragen. Noch glatter gelingt diese Umacrylierung bei schwach alkalischem pH, wobei die energiereichere Bindung eines Acyl-thiophenols besonders gut zur Gel tung kommt. Schüttelt man demgemäß eine wässrige, bicarbonatalkalische Lösung von CoA-SH unter N₂ mit etwas mehr als der berechneten Menge der entspr. S-Acylthiophenole, so ist die momentane Reaktion mit Nitroprussid-Na nach wenigen Minuten verschwunden und nur noch die hellrote des Thiophenols zu sehen. Die mit Salzsäure eben kongosauer gestellten Ansätze wurden durch Ausäthern vom Thiophenol befreit und im gefrorenen Zustand im Vakuum getrocknet. Die Extraktion mit 10% wasserhaltigem Phenol hinterließ Kochsalz; aus dem Extrakt wurde nach Versetzen mit einer mehrfachen Äther-Menge I mit wenig Wasser zurückextrahiert, aus dem es nach Gefriertrocknung als weißes Pulver resultierte. Dieses gab die verzögerte Nitroprussid-Reaktion mit Ammoniak⁵⁾ in überzeugender Weise und setzte sich mit Hydroxylamin-HCl in wässriger, Pyridin-gepuffter Lösung schnell zu β-Oxy-butyrylhydroxamsäure um, welche papierchromatographisch identifiziert wurde ($R_F = 0,5$ in sek. Butanol/Ameisensäure/Wasser 75/13/12). Im Papierelektropherogramm (100 V/cm) wandert die Verbindung bei pH 3,0 in 30 min etwa 10 cm zur Anode; außer ihr war auf dem Streifen die weniger weit gelaufene S-β-Oxy-butyryl-Verbindung des Glutathions zu erkennen (verzögerte Nitroprussid-Reaktion, pos. Ninhydrin-Reaktion), von der eine authentische Probe⁶⁾ zum Ver-

⁴⁾ Th. Wieland u. E. Bokelmann, ebenda 64, 59 [1952].

⁵⁾ F. Lynen u. E. Reichert, ebenda 63, 47 [1951].

⁶⁾ Th. Wieland u. H. Köppen, in Vorbereitung.

gleich mit aufgetragen worden war. Hier stammte sie aus einer geringen Glutathion-Verunreinigung des verwendeten CoA-Präparats. Die Synthese von I gelang auch durch Verwendung des unsymmetrischen Anhydrids aus β-Oxybuttersäure und Äthylkohlensäure, das sich aus dem Triäthylamin-salz der Säure mit Chlorkohlensäureester in Tetrahydrofuran bei -10 °C bereiten lässt⁷⁾. Der bequemer zu handhabende und beständige Thiophenylester wurde aus dem Anhydrid mit Thiophenol in 70–80% Ausbeute gewonnen⁸⁾.

Verbindung II erhielten wir nach demselben Prinzip aus Acetacetylthiophenol⁹⁾. Das Produkt, auf dessen Entstehung verzichtet wurde, gab sich durch seine momentane hellrote Nitroprussid-Reaktion in alkalischer Lösung zu erkennen, wie sie z. B. auch dem S-Acetacetyl-N-acetyl-cysteamin zukommt. Im Papierphrogramm, das wie oben angestellt wurde, war es durch diese Nachweisreaktion an derselben Stelle wie I, getrennt von einer kleineren Menge S-Acetacetylglutathion, zu erkennen.

Beide Verbindungen wurden im Laboratorium von F. Lynen den geeigneten enzymatischen Testen unterworfen (K. Decker, O. Wieland). Dabei erwiesen sie sich als die erwarteten Intermediärprodukte des Fettsäurestoffwechsels.

Dr. K. H. Hauptmann von der Fa. C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rhein danken wir vielmals für die Überlassung der CoA-Präparate.

Eingeg. am 10. März 1953 [Z 59]

⁷⁾ Ausgeführt von H. Bernhard analog Th. Wieland u. H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 572, 190 [1951]; vgl. Th. Wieland u. E. Bokelmann, Naturwiss. 38, 384 [1951].

⁸⁾ Th. Wieland, W. Schäfer u. E. Bokelmann, Liebigs Ann. Chem. 573, 99 [1951].

⁹⁾ Dargestellt von H. Hörllein aus Thiophenol mit Diketen.

Versammlungsberichte

Technik der Ultrarot-Spektroskopie

Arbeitstagung vom 17.–18. November 1952 in Freiburg i. Br.

Jean Lecomte, Paris: Bericht über die neuere Ultrarotspektroskopie in den USA.

Während es 1939 in USA etwa 20 UR-Spektrographen gab, waren es 1947 bereits über 1000; diese Zahl dürfte inzwischen noch erheblich gestiegen sein. Jährlich erscheinen etwa 400 Arbeiten ultrarotspektrographischen Inhalts. Als Strahlungsempfänger werden außer wesentlich verbesserten Vakuum-Thermoelementen neuerdings vielfach Halbleiterzellen verwandt, die sehr viel empfindlicher als Thermoelemente, jedoch in ihrem spektralen Anwendungsbereich beschränkt sind; Bolometer sind selten zu finden. Neuerdings wird auch Germanium als Photohalbleiter benutzt. Der sehr empfindliche „Pneumatische Empfänger“ von Golay erwies sich als sehr brauchbar, wenn auch der wesentliche Teil, die Membrane, nach langer Betriebsdauer Ermüdungserscheinungen zeigt. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Ultraschallabsorption bei Ultrarotbestrahlung ergab sich ein neuer Empfängertyp, bei dem ein mit Ultraschallfrequenz modulierter Strahl in eine mit Gas gefüllte geschlossene Zelle eintritt, in der sich ein Mikrophon befindet.

An neuen optischen Materialien stehen seit einiger Zeit Cäsiumbromid (bis 39 μ), Cäsiumjodid (bis 50 μ) und Bariumchlorid (bis 10 μ) zur Verfügung. Die beiden letzteren gibt es jedoch noch nicht in genügend großen Kristallen, um Prismen daraus herzustellen. Sie werden hauptsächlich zu Küvettenfenstern verwendet, wobei Bariumchlorid durch seine Wasserdichtigkeit besonders wertvoll ist. Cäsiumbromid ist als Prismenmaterial dem nicht formbeständigen KRS 5 (Tl(Br, J)) in verschiedener Hinsicht überlegen, jedoch noch stärker hygroskopisch als Kaliumbromid.

Neue Wege in der Registrierung von Spektren wurden in der magnetischen Aufzeichnung eines Vergleichspektrums im Beckman-IR5-Spektrophotometer beschritten (Memory-Prinzip). Auch die Aufzeichnung von ganzen Spektren auf Elektronenstrahloscillographen mit Hilfe eines oscillierenden Littrow-Spiegels ist nunmehr möglich geworden. Die Schwierigkeiten liegen hier auf mechanischem Gebiet und in der Auffindung von Empfängern genügend geringer Trägheit, so daß die Anwendung z. Zt. noch auf den Bereich der Halbleiterzellen bis etwa 8 μ beschränkt ist.

Seit gute Kopien von Echelette-Gittern erhältlich sind, die nahezu die gesamte reflektierte Intensität in einer Ordnung konzentrieren, wurden im langwelligen Ultrarot bis 700 μ gute Fortschritte gemacht. Die Gitter haben 10–30 Linien/cm und gestatten in Extremfällen Auflösungen von 0,5 cm⁻¹. Die Strahlung wird von selektiv emittierenden Quecksilberlampen und durch die

Quarzlinsenmethode gewonnen. Bei Wechsellichtmethoden kann die Unterbrechung durch einen rotierenden Sektor aus Natriumchlorid vorgenommen werden. Dadurch bleibt alle Strahlung bis 15 μ unmoduliert und wird daher nicht verstärkt.

Die Untersuchung besonders kleiner Proben ist durch die Verwendung von Reflexionsmikroskopen (bei kleinen Vergrößerungen bis etwa 10 fach mit sphärischen Spiegeln) möglich geworden. Für Gasmessungen stehen Zellen mit mehrfacher Reflexion an gekrümmten Spiegeln nach Herzberg zur Verfügung; die Anzahl der Reflexionen und damit die Weglänge kann durch Bewegen der Spiegel verändert werden. Eine besondere Konstruktion dieser Art ist bis 500 °C heizbar.

H. Haasdorff, Norwalk (Conn., USA): Neuere Entwicklungen bei der Perkin-Elmer-Corporation.

Bei älteren Ausführungen des Perkin-Elmer Mod. 21 (Doppelstrahlgerät) war der Prismenaustausch schwierig, weil wegen der linearen Wellenlängenskala auch die Steuerscheibe und evtl. das Spaltprogramm geändert werden mußte. In neueren Ausführungen sind deshalb Prisma, Steuerscheibe und Spaltprogramm zu einer Einheit zusammengefaßt, die ein Auswechseln in etwa 15 min ermöglicht. Diese Einheit wird für vier verschiedene Prismensorten geliefert (NaCl, KBr, CaF₂, CsBr) und kann auch in ältere Modelle nachträglich eingebaut werden.

Ein Vergleich der z. Zt. lieferbaren Prismenmaterialien läßt erkennen, daß Calciumfluorid dem Lithiumfluorid wegen seiner bis 9 μ gehenden Durchlässigkeit überlegen ist, wenn es auch die Auflösung des Lithiumfluorids bei kurzen Wellen nicht ganz erreicht. Ähnlich ist die Lage beim Vergleich von Kaliumbromid, Cäsiumbromid und KRS 5 im Langwelligen. Das Cäsiumbromid ist gegenüber dem Kaliumbromid (25 μ) bis 39 μ durchlässig, ohne daß die Auflösung im kurzwelligen Teil wesentlich schlechter als bei Kaliumbromid wäre. Sein einziger Nachteil liegt in der sehr großen Empfindlichkeit gegen Wasserdampf. Dagegen ist das bis 40 μ reichende KRS 5 feuchtigkeitsunempfindlich. Sein Auflösungsvermögen liegt aber weit unter dem Wert der beiden anderen, außerdem ist es leicht plastisch und stark reflektierend. Im Zusammenhang mit den Bestrebungen, einheitliche Spektrenkataloge zu schaffen, ist die Wahl der zu verwendenden Prismen aus den oben angedeuteten Gesichtspunkten heraus auf die Kombination Calciumfluorid, Steinsalz und Cäsiumbromid, mit der man den Bereich von 1–39 μ mit befriedigender Auflösung bestreichen kann, gefallen¹⁾.

¹⁾ Alle 3 Prismen liegen im Preis zwischen 1000 und 1250 \$.

Neuerdings wird angestrebt, die Spektren direkt in frequenzlinearen Skalen aufzuzeichnen und zu publizieren. Dadurch werden jedoch die Gebiete kleiner Wellenzahlen zu Gunsten großer Wellenzahlen stark zusammengedrängt, so daß es nötig wird, die Übersichtsspektren in Gebiete mit verschiedenem Frequenzmaßstab zu unterteilen. Infolgedessen ist bei neueren Perkin-Elmer-Geräten mit frequenzlinearer Skala ein Umschaltpunkt bei 5μ eingeführt worden, an dem die Übersetzung zwischen Papierzuschub und der Bewegung der Steuerscheibe für den Littrow-Spiegel im Verhältnis 4:1 geändert wird. Trotz dieser Schwierigkeiten scheint sich die Aufzeichnung in frequenzlinearer Skala weitgehend durchzusetzen.

Unter den neuen Zubehörteilen ist zunächst die Vorrichtung zur Messung von Reflexionsspektren zu nennen. Der Strahl wird durch zwei gekrümmte Spiegel (wegen des Ausgleichs der Fokussierung) auf die Fläche gelenkt, deren Reflexion gemessen werden soll. Zur Aufrechterhaltung der Kompensation sind in Zweistrahlgeräten zwei solche Vorrichtungen notwendig, um die Verlängerung des Strahlengangs auszugleichen. Die ursprünglich für die Messung von Gläsern und ähnlichen Stoffen vorgesehene Anordnung erwies sich ebenfalls als sehr brauchbar für die Untersuchung von dünnen Filmen organischer Herkunft, z. B. Lacken, die direkt auf der Metallfläche untersucht werden können, auf der sie ursprünglich aufgebracht sind. Auch wasserhaltige Substanzen können so gemessen werden. Verbessert wurde auch die Zelle mit veränderlicher Schichtdicke (Bereich von 5μ bis 2 mm). Sie dient hauptsächlich zur Kompensation der Lösungsmittelabsorption im Vergleichsstrahl, indem man die Schichtdicke so lange verändert, bis die Banden des Lösungsmittels im Spektrum verschwinden. Hierbei ist zu beachten, daß oft die völlige Kompensation aller Banden nicht möglich ist, weil die verschiedenen Banden in verschiedener Weise durch den gelösten Stoff beeinflußt werden. Die schon länger in Gebrauch befindliche Mikrozelle wurde konstruktiv verbessert und mit Zwischenringen aus Teflon statt Blei ausgerüstet. Das Prinzip der bereits bekannten 1 m Gaszelle wurde dahingehend erweitert, daß durch Verstellen der Spiegel die Anzahl der Reflexionen in der Zelle verändert werden kann. Auf diese Weise läßt sich die Weglänge in der Küvette auf maximal 10 m (32 Reflexionen) erhöhen. Ein besonders brauchbares Zubehörteil wurde mit der Horizontalzelle entwickelt. Hierbei tritt der Strahl mit Hilfe zweier Umlenkspiegel durch eine horizontal liegende Steinsalzplatte, die heizbar ist. In einem besonderen Gehäuse sind ein Regelwiderstand und ein Galvanometer mit Umschaltvorrichtung für 2 Thermoelemente eingebaut. Besondere benutzt wird diese Einrichtung bei der Untersuchung von Polymerisationsvorgängen, die wegen der dabei auftretenden Verklebung und Verhärtung nicht in geschlossenen Zellen beobachtet werden können. Hierbei spielt die Heizmöglichkeit zur evtl. Beschleunigung der Reaktion eine große Rolle. Durch eine besondere Umschaltung kann der Apparat auch veranlaßt werden, das gleiche Spektrum automatisch in bestimmten Zeitabständen mehrmals hintereinander auf das gleiche Papier zu registrieren und so zeitliche Veränderungen sichtbar zu machen. Zu erwähnen ist schließlich noch das Ultrarotmikroskop, das durch 28fache Vergrößerung sehr kleine Proben zu untersuchen gestattet, und ein Cassegrain-System, das an der Austrittsöffnung des Modells 12 angebracht werden kann und ein etwa 8fach verkleinertes Spaltbild liefert. Zur Entwicklung der Geräte ist zu sagen: das aus dem Monochromator nach der Baustein-Methode entwickelte Einstrahl-Gerät 12 bzw. 112 (mit zweifacher Durchlaufung der Littrow-Anordnung) findet nach wie vor, vor allem für wissenschaftliche Zwecke Anwendung. Ein nach der Savitzky-Halford-Methode gebautes Zweistrahlgerät, Mod. 13 muß sich noch bewähren. Für Betriebsanalysen wird z. Zt. ein Gerät entwickelt, das es durch Aufteilung des Strahlengangs in zwei übereinanderliegende Hälften und Teilung des Littrow-Spiegels in zwei entsprechende getrennt bewegliche Teile gestattet, Intensitäten zweier fest einstellbarer Wellenlängen laufend zu vergleichen. Auch ein Spektrometer mit schnell beweglichem Littrow-Spiegel und oszillographischer Aufzeichnung des ganzen Spektrums ist noch in der Entwicklung. Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß das Gerät 21 nunmehr auch mit der Skala in Zentimeter teilung geliefert werden kann. Auch der Umbau bereits gelieferter Geräte ist möglich.

E. D. SCHMID, Freiburg i. Br.: *Die Dokumentation der Ultrarotabsorptionsdaten*.

Die Anzahl der heute bereits vorliegenden UR-Spektrogramme dürfte 10000 erheblich überschritten haben. Es ist daher notwendig, eine Institution ins Leben zu rufen, deren Aufgabe es sein soll, das vorliegende und weiter anfallende Material zu sammeln, zu ordnen und Interessenten zugänglich zu machen.

In den USA wurde 1948 ein Komitee gegründet, dessen Ziel es war, die wissenschaftlichen, technischen und wirtschaftlichen

Grundlagen zur Schaffung einer solchen Institution zu studieren. Diese Arbeiten sind abgeschlossen und eine Zentralstelle zum Vertrieb von Ultrarotabsorptionsdaten im National Bureau of Standards ist geschaffen worden. Ihre Arbeitsmethode basiert auf der Verwendung von Lochkarten als dem bewährten Hilfsmittel moderner Dokumentation. Das Komitee untersuchte 18 verschiedene Lochkartensysteme und entwickelte ein Zwei-Kartensystem. Dieses besteht aus einer gelben „compound card“ und einer weißen „bibliography card“; beide sind Randlochkarten. Die „compound card“ enthält außer den Wellenlängenwerten der Absorptionsbanden u. a. die funktionellen Gruppen, Schmelz- bzw. Siedepunkt, ein aufgedrucktes Diagramm des Spektrums und Literaturzitate, die mit einem Zahlschlüssel versehen sind. Dieser Zahlschlüssel ist auf der „bibliography card“ gelocht, so daß die betreffende Karte, deren wesentlicher Inhalt ein Referat der zitierten Arbeit ist, leicht gefunden werden kann. Ein erster Teil dieser Karten (Verkauf auf Subskriptionsbasis) wird in absehbarer Zeit lieferbar sein. Bestellungen und Anfragen sind zu richten an: Committee on Infrared Absorption Spectra, E. Carroll Creitz, Secretary, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C. Außer diesen Randlochkarten werden auch IBM-Karten zum Sammeln und Ordnen von Ultrarotabsorptionsdaten verwendet. Diese Karten können mit gelochten Ultrarotabsorptionsdaten ebenfalls vom National Bureau of Standards und von der Wyandotte Chemicals Corporation, Michigan, bezogen werden. In Europa existiert bisher keine derartige Zentralstelle für Ultrarotabsorptionsdaten.

U. SCHIEDT, Tübingen: Verfahren zur Untersuchung fester Stoffe durch Einbettung in Kaliumbromid.

Die Schwierigkeiten der Untersuchung fester oder schwer löslicher Stoffe sind bekannt. Verfahren, die Stoffe in fester Form auf einem geeigneten Träger aufzubringen, befriedigen nicht. Es wurde ein Verfahren²⁾ zur Einbettung in Kaliumbromid, das bei hohen Drücken plastisch wird, entwickelt. Ein quantitativ angesetztes Gemisch aus Kaliumbromid und dem zu untersuchenden Stoff wird zu einer glasklaren Scheibe gepreßt. Um Luftsinschlüsse zu vermeiden, muß das Werkzeug während des Pressens evakuiert werden. Der Preßdruck beträgt mindestens 5 t/cm^2 Scheibenoberfläche. Möglichst hochdisperse Verteilung der Substanz im Preßgemisch ist erforderlich, um wirklich zuverlässige Spektren zu erhalten, die eine quantitative Auswertung gestatten. Sie wird erreicht durch intensive Vermahlung des Gemisches in einer Kugelmühle. Die Wirksamkeit der Mahlung läßt sich noch durch einen vorhergehenden, einer Gefriertrocknung ähnlichen Prozeß erheblich steigern.

F. OSWALD, Freiburg i. Br.: Intensitätsbestimmungen von UR-Absorptionsbanden.

Bei der Auswertung von UR-Absorptionsspektrogrammen zur quantitativen Analyse ist die Gesamtabsoption $A = \int \log I_0/I \, dv = c \cdot \int \epsilon \, dv$ ein besseres Maß für die Intensität einer Absorptionsbande, als deren Maximalhöhe $\log (I_0/I)_{\max}$, da die Gesamtabsoption von den Gerätebedingungen (spektrale Spaltbreite, Streulicht) nur wenig abhängig ist. Zur Bestimmung von A werden verschiedene Verfahren zusammengestellt und diskutiert:

1) Bourgin (Physic. Rev. 29, 794 [1927]). Registrierende Spektrometer zeichnen in einem Kurvenzug die Durchlässigkeit I/I_0 über der Wellenlänge λ auf. Bei verschiedenen Schichtdicken wird $1/\epsilon \int (1-I/I_0) \, d\lambda$ durch Planimetrieren der Registrierkurve bestimmt. Graphische Ermittlung des Grenzwertes für $c \rightarrow 0$ ergibt $\int \epsilon \, dv$. Mit ausreichender Genauigkeit gilt dann

$$\int \epsilon \, dv = \frac{1}{I_0 \max} \int \epsilon \, dv$$

2) D. A. Ramsay (J. Amer. Chem. Soc. 74, 72 [1952]). Unter Annahme der Lorentz-Formel für die Bandenform

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{a}{(\nu - \nu_{\max})^2 + b^2} \quad a, b: \text{Konstanten}$$

und einer dreieckförmigen Energieverteilung infolge endlicher Breite der Spektrometerspalte gilt:

$$A = K \cdot \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\max} \cdot \nu_{1/2} \quad \nu_{1/2}: \text{Halbwertsbreite der Absorptionsbande}$$

$K \approx \pi/2$ ist für verschiedene Maximaldurchlässigkeiten und spektrale Spaltbreiten in der zitierten Arbeit tabuliert.

3) Logarithmische Maßstäbe:

a) Logarithmisch geteiltes Registrierpapier ermöglicht punktweise Ablesen und Umzeichnen der Ordinatenwerte I_0/I als Extinktionswerte $\log I_0/I$; jedoch nur dann, wenn die Linie für $I = 0$ und $I = I_0$ mit den Linien c und O des Koordinatennetzes übereinstimmt.

²⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952].

b) Im anderen Falle müssen von der O-Linie ausgehend die Ordinaten der Kurve und der I_0 -Linie mit einem logarithmischen Maßstab gemessen und subtrahiert werden.

c) Eine Fluchtentafel mit 50 logarithmischen Maßstäben verschiedener Einheitslänge erspart die Subtraktion.

d) Ein Zeichennetz mit zwei verschiedenfarbigen, übereinanderliegenden Teilungen (einer linearen und einer logarithmischen) ermöglicht direktes, punktweises Umzeichnen einer Registrierkurve in eine $\log I_0/I$ -Kurve, ohne dazwischen die Werte notieren zu müssen.

Die unter b bis d genannten Hilfsmittel sind an hiesigem Institut in Gebrauch.

4) *H. Janeschitz-Kriegl* (Chem.-Ing.-Technik 24, 158 [1952]). Ein Zeichengerät mit logarithmischer Spirale gestattet die kontinuierliche Umzeichnung von Durchlässigkeitsskurven in Extinktionskurven.

5) *E. A. Francis* (J. Chem. Physics 18, 861 [1950]). Ein logarithmischer Integrator liefert gleichzeitig den Bandeninhalt A.

6) Die Integriermanlage IPM-Ott (*Walther u. Dreyer, Naturwiss. 36, 199 [1949]*) nimmt nach lichtelektrischer Abtastung der Absorptionskurve die genannten Operationen automatisch vor.

Für die Praxis gilt es, einen Kompromiß zwischen Genauigkeit, Zeit- und Geräteaufwand zu finden. Die Methoden 3 bis 5 dürften die gebräuchlichsten sein.

R. MUTTER, Freiburg i. Br.: γ -Hexachlorcyclohexan-Bestimmung in technischen Rohprodukten. Beispiel einer quantitativen Analyse.

Es sollte experimentell nachgeprüft werden, welche Genauigkeit speziell in der γ -Isomeren-Bestimmung technischer Rohprodukte möglich ist. Wegen des nur in sehr kleinen Konzentrationen auftretenden ϵ -Isomeren und der geringen Löslichkeit von β -Hexachlorcyclohexan in Schwefelkohlenstoff, brauchte nur das Dreistoffsysteem α, γ, δ -C₆H₅Cl₆ untersucht zu werden. Damit durch Vorbehandlung kein γ -Hexachlorcyclohexan verlorengt, wurden die Proben direkt in Schwefelkohlenstoff gelöst und ihre Spektren im Perkin-Elmer-UR-Spektrometer Mod. 21 mit Steinsalzoptik aufgenommen (100 mg/5 cm³, d = 1 mm). Größere Konzentrationen sind nicht von Vorteil.

In den Rohprodukten sind verschiedentlich störende Nebenprodukte unbekannter Zusammensetzung enthalten (Chlorbenzole, höher chlorierte Cyclohexane u. a.), deren Absorptionsbanden sich zum Spektrum der Hauptbestandteile addieren. Damit einzelne Störbanden erkannt und eliminiert werden können, werden alle Schlüsselbanden zur Analyse verwendet:

$$\begin{array}{llll} \gamma: & 7,85 \mu & \times 10,34 \mu & \times 11,00 \mu & \times 11,84 \mu & \times 14,54 \mu & \times 14,98 \mu \\ \alpha: & 7,64 \mu & & 7,95 \mu & & & \\ \delta: & 7,55 \mu & & 8,13 \mu & & 10,17 \mu & 13,23 \mu \end{array}$$

Aus ihnen werden durch dreigliedrige Determinantenrechnung³⁾ die Anteile zunächst näherungsweise berechnet. Mit den so errechneten Isomerenanteilen wird der durch Bandenüberlagerung hervorgerufene Untergrund für die Schlüsselbanden bestimmt und von den gemessenen $\log I_0/I$ -Werten abgezogen. Wählt man für den γ -Gehalt die obigen 5 Schlüsselbanden (x), so ergeben sich Schwankungen von ± 1 bis 2% , in sehr ungünstig gelagerten Fällen bis zu $\pm 3\%$ abs. Bei gereinigten Produkten (Anreicherungen) schwanken die Werte aus den 5 Schlüsselbanden um $\pm 0,5$ bis 1% abs.

Fehlerquellen: 1) In den Apparat eindiffundierte Gase (Lösungsmittel) können durch Eigenabsorption eine zu messende Bande stören und sogar völlig unterdrücken.

2) Einzelne Proben zeigen ein ab etwa 11 μ zunehmendes Kontinuum, das weder durch H₂O noch durch HCl verursacht ist. Es täuscht bei Banden größerer Wellenlängen einen höheren Gehalt an γ -Isomeren vor und muß deswegen ausgeglichen werden. Eine Beurteilung ist dadurch möglich, daß die scheinbare Vergrößerung des Gehaltes an γ -Isomeren bei Banden höherer Extinktion kleiner ist.

Für die Genauigkeitsangaben muß der ganze Kurvenverlauf im Vergleich mit Spektren eingewogener Gemische der reinen Präparate beurteilt werden, wodurch der Einfluß störender Absorptions am Auftreten neuer Banden oder an Maximumsverschiebungen am besten erkannt werden kann. Aus der Art des Bestimmungsverfahrens geht hervor, daß mit höherem Gehalt an γ -Hexachlorcyclohexan die Relativgenauigkeit größer wird.

E. D. SCHMID, Freiburg i. Br.: Über die Leistungsfähigkeit des Infrared-Spectrophotometers Mod. 21 der Perkin-Elmer Corporation.

Die Untersuchungen sollten quantitative Angaben über die Reproduzierbarkeit und die „förderliche“ Registrierzeit des im hiesigen Institut befindlichen Infrared Spectrophotometers Mod. 21

³⁾ Vgl. *W. Siebert, Z. Elektrochem.* 54, 517–18 [1950].

der Perkin-Elmer Corporation ergeben. Die mitgeteilten Werte beziehen sich auf die Response-Einstellung 1–1 und eine Verstärkung, die einem Störpegel von etwa 1% entspricht.

Ergebnisse: Die Reproduzierbarkeit ist nur im Bereich von 2 μ bis 6 μ geringer als die Meßgenauigkeit. So zeigten die Wellenlängenwerte der Bänder einer geeignet gewählten Substanz in diesem Bereich, bei mehreren an einem Tage vorgenommenen Registrierungen, Abweichungen bis zu 0,06 μ . Diese Untersuchungen wurden, ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen, mehrmals wiederholt.

Unter Zugrundelegung der gemessenen Auslenkungsgeschwindigkeiten des Schreibstiftes und der berechneten spektralen Spaltbreite wurde ein Verfahren entwickelt, welches erlaubt, die „förderliche“ Registrierzeit zu berechnen. Unter der „förderlichen“ Registrierzeit sei jene kleinste Zeit verstanden, bei der die optimale Meßgenauigkeit des Apparates gewährleistet ist; d. h. eine Vergrößerung der Registrierdauer über diese „förderliche“ Registrierzeit liefert keinen Beitrag mehr zur Erhöhung der Meßgenauigkeit. Für den Fall, daß eine Schwächung der Gesamtstrahlung um 50%, etwa durch das Lösungsmittel, vorliegt, erhält man die „förderliche“ Registrierzeit von ca. 1 Stunde. Dies konnte experimentell insofern bestätigt werden, als die tatsächliche „förderliche“ Registrierzeit sicher nicht größer ist. Wir haben den Plan, die Abhängigkeit der „förderlichen“ Registrierzeit von der Gesamtstrahlungsenergie zu ermitteln. Ein solches Nomo gramm ermöglicht dann z. B. die einer bestimmten prozentualen Absorption durch das Lösungsmittel entsprechende „förderliche“ Registrierzeit anzugeben.

W. NOTHDURF, Höchst: Flüssigkeitsküvetten.

Es wurden Flüssigkeitsküvetten beschrieben aus kreisrunden Steinsalzplatten. Einer der beiden Steinsalzplatten waren in schwach konischen Bohrungen zwei Kapillaren aus Nickel, V2A-Stahl oder Glas eingepaßt. Die Kapillaren sind geeignet gebogen und an ihren oberen erweiterten Enden mit Laschen am Einspannrahmen der Küvette angeschraubt. Die Küvetten sind ohne Verkittung dicht.

Registrierkurven wurden gezeigt, die mit auswechselbaren Kugelschreibern statt Tintenfedern geschrieben waren.

E. FUNCK, Freiburg i. Br.: Anwendung und Konstruktion von Heiz- und Kühlküvetten.

Hauptaufgabe solcher Zellen ist es, Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen zu untersuchen und die damit verbundenen Veränderungen des Spektrums zu erfassen. Ferner werden sie zur Untersuchung von Gleichgewichten und Reaktionen, von Veränderungen der Rotationstruktur von Gasbanden mit der Temperatur und zur Identifizierung von Differenzbanden benötigt.

Es herrschen einige wenige typische Konstruktionen vor⁴⁾. Gasheizzellen werden aus Glaszylin dern mit aufgekitteten Fenstern gebaut, die in einem rings geschlossenen elektrischen Ofen mit entsprechenden Fenstern eingesetzt sind. So wird die ganze Zelle gleichmäßig geheizt. Bei Flüssigkeitszellen wird die Fassung der Zelle zu einem Rohr erweitert, auf das direkt eine Heizwicklung aufgebracht ist. Bei Kühlzellen werden vorwiegend die üblichen Kältemittel wie Trockeneis, flüssige Luft und dergl. verwandt. seltener Kühlthermostaten mit Umlauf oder Kältemaschinen. Die eigentlichen Zellen müssen in ein Vakuumgefäß mit Fenstern eingebaut werden, um die Kondensation von Wasser auf der Zelle oder der festen Probe zu verhindern und die Wärmeleitung zu unterbinden. Zellen für Flüssigkeiten und feste Stoffe werden am Boden eines Gefäßes angebracht, das mit Kältemittel gefüllt ist und von oben in den Vakuumraum hineinragt. Gaszellen werden ganz in den Behälter eingebaut, so daß die Wände ringsum mit Kältemittel in Berührung sind. Der Behälter ist wieder vollständig von Vakuum umgeben. Bei Kühlung mit flüssigem Helium ist zwischen der äußersten Wandung und dem Behälter mit flüssigem Helium noch ein Schirm vorgesehen, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Eine ältere Bauart von Kühlzellen sind die Reflexionszellen, bei denen der Strahl an einer gekühlten polierten Metallscheibe reflektiert wird, auf der sich die Substanz befindet.

Eine im Institut gebaute Heizküvette für Gase besteht aus einem 9 cm langen Gaszyylinder, auf den die elektrische, asbestumspinnene Heizwicklung direkt aufgebracht ist. Die Steinsalzfenster an beiden Enden werden durch 0,1 mm starke Heizdrähte geheizt, die in 3 mm Abstand vor der Außenseite der Fenster gespannt sind. Dadurch wird die Küvette gleichmäßig geheizt und verhindert, daß sich in der Küvette verdampfte Flüssigkeiten auf

⁴⁾ Eine gute Literaturzusammenstellung findet sich bei *Lord, McDonald u. Miller, J. Opt. Soc. Amer.* 42, 149 [1952].

den Fenstern niederschlagen. Zur Temperaturmessung wird in einen besonderen Schließfassatz ein Thermometer oder Thermoelement eingesetzt. Die Zelle kann ohne Änderung des Strahlenganges im Perkin-Elmer Mod. 21 verwendet werden.

V. v. KEUSSLER, Freiburg i. Br.: Über Herstellung extrem dünner Flüssigkeitsschichten für Absorptionsmessungen im Ultravioletten.

Auf einer der beiden mit hoher Präzision geschliffenen, das Absorptionsgefäß bildenden Quarzplatten wird eine dünne ringförmige Metallschicht (Aluminium) im Hochvakuum aufgedampft,

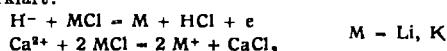
die als Abstandring dient. Auf diese Weise wurden Schichten von einigen μ Dicke bis herab zu $0,94\mu$ hergestellt. Messungen der bei leerem Gefäß durchgelassenen Lichtintensität mit Hilfe des lichtelektrischen Beckman-Spektralphotometers gestatten, aus dem Abstand der Interferenzstreifen im Spektrum den Plattenabstand mit sehr großer Genauigkeit zu bestimmen. Es ist möglich, noch dünnere als die erreichten Schichtdicken nach der gleichen Methode meßbar zu erzeugen. Durch Verwendung auf diese Weise hergestellter dünner Schichten konnte das UV-Absorptionsspektrum des reinen Benzols erstmalig gemessen werden.
M. [VB 449]

Colloque d'Electrolyse

Centre National de la Recherche Scientifique*) Paris, 28./27. Mai 1952

F. C. POTTER und J. O'M. BOCKRIS, London: Beobachtungen bei der Entladung des Wasserstoffes an der Anode während der Elektrolyse von salzartigen Hydriden.

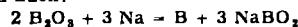
Im Hinblick auf die Isotopentrennung wurde die Elektrolyse der salzartigen Hydride erneut untersucht. Untersucht wurden LiH zwischen 570 °C und 720 °C und CaH₂, gelöst im Eutektikum von LiCl-KCl bei 400 °C. Dabei ergab sich in Bestätigung der Peterschen Resultate, daß sich eine Stromausbeute von mehr als 80 % nur bei einer Elektrolysedauer von weniger als 2½ min erzielen läßt. Als Erklärung wird die Rekombination von Li-Metall mit H₂ angenommen, die nicht zu verhindern ist, da infolge der thermischen Dissoziation des LiH ein endlicher H₂-Druck vorhanden ist. Bei den Versuchen mit CaH₂ im LiCl-KCl-Eutektikum wurde anodisch kein H₂ entwickelt. Dies wird mit folgender Annahme erklärt:



Das entstandene HCl konnte sich in der beschriebenen Apparatur der Bestimmung entziehen. Da die Aktivierungsüberspannung des D⁻ niedriger als die des H⁻ ist, müßte sich im anodisch entwickelten Gas D₂ im Gegensatz zum Wasserstoff, der aus wäßrigen Lösungen entwickelt ist, anreichern.

J. L. ANDRIEUX, Grenoble: Über die Natur der Elektrolyseprodukte von Sauerstoff-haltigen geschmolzenen Salzen.

Erste Versuche über die Elektrolyse von O-haltigen Salzen gingen vom Borsäureanhydrid und in ihm gelösten Metalloxiden aus. B₂O₃ selbst besitzt nur geringe Leitfähigkeit, deshalb nahm Vortr. seine Untersuchungen zunächst in geschmolzenem Borax vor. An der Anode erhielt er nur Sauerstoff, an der Kathode jedoch je nach Temperatur in wechselnden Mengen metallisches Na und Bor. Daher nimmt er an, daß das geschmolzene Borax als Lösung von Na₂O in B₂O₃, welches als ionisierendes Lösungsmittel dient, aufzufassen sei. Die Ionen sind dann Na⁺ und O²⁻. Elementares Bor entsteht dann nach:



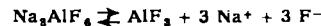
also durch eine sekundäre Reaktion. Die Richtigkeit bestätigt sich bei Elektrolyse von CaO · 2B₂O₃; hierbei erhält man an der Anode wiederum nur O₂, an der Kathode Ca, das z.T. mit nach einer entsprechenden Gleichung gebildetem Bor verunreinigt ist. Dieses B kann mit dem metallischen Ca zum Borid CaB₆ reagieren.

Durch Auflösen von Metalloxiden in einer Schmelze von B₂O₃, MgO und MgF₂ lassen sich durch Elektrolyse die meisten Metallboride darstellen. Die entwickelten Anschauungen lassen sich auf die Elektrolyseprodukte anderer O-haltiger Salze übertragen.

J. L. ANDRIEUX und E. BONNIER, Grenoble: Über die Elektrolyse von geschmolzenen Halogenosalzen.

Die von Andrieux für die geschmolzenen O-haltigen Salze entwickelte Theorie ist auch auf Halogenosalze anwendbar. Schon die röntgenographischen Vergleiche zwischen Oxy-Salzen und entspr. Halogenosalzen deuten auf große Ähnlichkeit hin. So ist das Fluor im Kryolith teilweise gegen O austauschbar, wenn das Salz unter Luftzutritt geschmolzen wird. Das elektrochemische Verhalten des Na₃AlF₆ wurde an einer flüssigen Pb-Kathode und an gekühlten Fe- und Kohlekathoden untersucht. Im ersten Falle wurde eine Na-Pb-Legierung erhalten, außerdem Al etwa zu einem Zehntel des Na-Gewichtes. Demnach werden im Primärprozeß Na⁺-Ionen entladen. An den gekühlten Kathoden ent-

steht je nach Grad der Kühlung mehr oder weniger Na, bei sehr starker Kühlung ausschließlich Na. Ein weiterer Beweis für die Annahme, daß die entladenen Na-Ionen dem NaF entstammen, ist die Zersetzungsspannung, die von Drossbach zu 4,13 Volt bestimmt wurde, während die Theorie für NaF 4,4 V und für Na₃AlF₆ 2,23 V fordert. Bei der Elektrolyse an Graphitkathoden wurden Stromausbeuten bis über 95 % für Al erreicht, Na konnte nicht isoliert werden. Für das geschmolzene Salz wird folgendes Gleichgewicht vorgeschlagen:



Dabei ist das AlF₃ das ionisierende Lösungsmittel. Die Theorie scheint auch auf andere Komplexsalze wie Chalcogenosalze anwendbar zu sein.

M. DODERO, Grenoble: Über die Bildung von Silicium-Titan-Liegierungen aus Schmelzelektrolysen.

Bei der Schmelzelektrolyse von Alkali- und Erdalkalisilicaten, in denen TiO₂ aufgelöst wird, entsteht in Übereinstimmung mit der Theorie von Andrieux metallisches Ti, das mit dem im Sekundärprozeß an der Kathode gebildeten Si reagieren kann; wenn stöchiometrische Mengen vorliegen, entsteht Silicid TiSi₂, mit überschüssigem Si bildet sich eine Legierung. Das Ti wird sicherlich nicht selbst vom Alkali- oder Erdalkalimetall an der Kathode reduziert, wie vergleichende Stromspannungsaufnahmen mit und ohne Zusatz von TiO₂ beweisen. Auch das verschiedene Verhalten gegenüber unterschiedlichen Metallen – Na reduziert nur bis zu einem Suboxyd, während Li und Ca bis zum Metall und Silicid reduzieren – zwingt zum gleichen Schluß. In K₂SiF₆ als Lösungsmittel ist grundsätzlich das gleiche Reaktionsprodukt zu erhalten. Wegen der geringen Löslichkeit des TiO₂ im Fluosilicat ist es nicht möglich, so große Ti-Konzentrationen zu erhalten, daß das Ti-reichere Eutektikum mit 8,5 % Si sich bilden kann. Man kann aus dem Reaktionsprodukt nur das Eutektikum mit 78 % Si isolieren.

G. ZARZYCKI, Paris: Kryoskopie in geschmolzenem Lithiumborat.

LiBO₂ zeichnet sich durch gutes Lösungvermögen und große Kristallisierungsneigung aus; seine Flüchtigkeit ist bei den benutzten Temperaturen um den Schmelzpunkt von 830 °C gering. Für kryoskopische Untersuchungen ist es deshalb sehr geeignet. Die Schmelzwärme von LiBO₂ konnte aus der gemessenen kryoskopischen Konstanten zu $8,3 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$ berechnet werden. Im geschmolzenen LiBO₂ sind Li₂O und B₂O₃ vorhanden, wie die Kryoskopie dieser beiden Oxyde im Borat beweist. Das Li₂O wiederum muß in 2 Li⁺ und O²⁻ dissoziiert sein, denn Metalloxide geben eine molare Gefrierpunktserniedrigung entsprechend der Anzahl der eingebrachten Metallatome, während die O-Ionen nach der Theorie von Stortenbeker maskiert werden. Fluoride, auch komplexe wie der Kryolith, ergeben eine Schmelzpunktsdepression, als ob nur Einzelionen eingebracht wären. Damit ist allerdings nicht erwiesen, daß im Na₃AlF₆ wirklich Al³⁺-Ionen vorliegen, da diese sich ohne weiteres mit O-Ionen verbinden können.

G. SUTRA, Paris: Ein Kriterium für den elektrolytischen Dissoziationsgrad geschmolzener Salze.

Aus theoretischen Überlegungen folgt Vortr., daß die Schmelzentropie eines Stoffes pro N_L Atome (Molekülen) $3/2 R$, also 3 cal/Grad sein sollte. Die Edelgase erfüllen diese Bedingungen recht genau, ebenso die Metalle. Bei der Anwendung auf kristallisierte Substanzen zeigt sich, daß Stoffe, die n Ionen bilden können, eine Schmelzentropie besitzen, die gegen $n \cdot 3 \text{ cal/Grad}$ strebt.

*) Bemerkung der Schriftleitung: Wir haben den wesentlichen Inhalt der Tagungsvorträge auch heute noch wiedergegeben, da insbesondere auf die Vorträge der französischen Kollegen aufmerksam gemacht werden sollte.