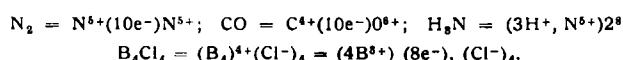


Brückenstruktur. Doch ist im B_2H_6 das Ion H^- sehr stark deformiert und verfestigt; die durchschnittliche Molrefraktion von H^- in B_2H_6 ist $2,2 \text{ cm}^3$, verglichen mit 37 cm^3 im freien gasförmigen H^- .

In zahlreichen Verbindungen erscheint eine größere Gruppe von Elektronen zu zwei oder mehreren Kernen oder Rümpfen gequantelt, wie es folgende Formeln ausdrücken:



Den aromatischen Charakter von Benzol kann man in Zusammenhang bringen mit einer sechs-Elektronen-Quantikel, die in bezug auf den ganzen Kohlenstoffring gequantelt ist. Das wird schematisch durch die Formel $C_6H_6 = (e^-)_6[C^{4+}(e^-)_2]_6$, 6 H^- ausgedrückt, in der $(e^-)_6$ eine zwei-Elektronen-Bindung zwischen benachbarten C^{4+} -Rümpfen darstellt. *K. F.* [VB 583]

Technik und Anwendung der Infrarotspektroskopie

Vom 8. bis 10. April 1954 fand auf Einladung von Prof. Dr. *R. Mecke* im Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. die dritte Diskussionstagung über das genannte Thema statt.

L. BERGMANN, Wetzlar: *Das registrierende Leitz-Infrarotspektrometer.*

Der neue vollautomatische Infrarotspektrograph ist für das nahe und mittlere Infrarotgebiet gedacht und arbeitet in der bekannten Doppelwegstrahlplanordnung mit einem NaCl-Prisma von 15 cm Basis im Bereich von 1 bis 15μ und mit einem gleichgroßen KBr-Prisma im Bereich von 10 bis 23μ . Die während des Betriebes leicht umschaltbaren Schreibgeschwindigkeiten sind 1,5, 3, 4, 5, 6, 9 und $18 \text{ min}/\mu$; mit Hilfe einer Getriebeumschaltung kann das Spektrogramm auf die dreifache Länge gedehnt werden. Das Gerät ermöglicht mit Hilfe einer Zusatzeinrichtung auch Messungen im reflektierten Licht.

E. G. HOFFMANN, Mülheim-Ruhr: *Erste Erfahrungen mit dem neuen Perkin-Elmer-Universal Modell 21.*

Die Perkin Elmer Corp., USA, hat ihr bewährtes Infrarotspektrophotometer Mod. 21 jetzt in einer Universalausführung herausgebracht, die es gestattet, den gesamten Spektralbereich von $0,2 \mu$ (UV) bis 40μ zu erfassen. Das erste Gerät dieser Art in Deutschland wurde im MPI für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr aufgestellt. Als Prismenmaterial für das UV, sichtbare und nahinfrarote Spektralgebiet dient ein 50° Prisma aus einem besonders erschmolzenen Quarzglas der Dow Corning Corp., dessen Durchlässigkeit im UV bis herunter an $160-170 \mu$ heranreicht. Von $0,2$ bis $2,3 \mu$ wird mit dispergiertem Licht gearbeitet, d. h. der Strahlengang wird umgekehrt, so daß die Küvetten mit monochromatischem Licht durchstrahlt werden. Als Empfänger dienen Multiplier von $0,2$ bis $0,7 \mu$ und PbS-Zelle von $0,7$ bis $2,3 \mu$. Die Umstellung vom Arbeiten im Gebiet von $0,2$ bis $2,3 \mu$ auf das NaCl- bzw. KBr- oder CsBr-Infrarot läßt sich in knapp einer Stunde bewerkstelligen. Die Auflösung im UV, erkennbar am Benzol-Dampfspektrum, aber auch im Sichtbaren (Spektren Seltener Erden und substituierter Azulene) und vor allem im Nahinfrarot (Obertongebiet von Benzol und Chloroform) ist hervorragend. Als Beispiel der Anpassungsfähigkeit wird ein Tautomerieproblem durch alle genannten Spektragebiete verfolgt: Im Anschluß an Arbeiten von *Krollpfeiffer* und Mitarbeiter wird für Kristallines und in unpolaren Lösungsmitteln gelöst „Oxythionaphthen“ die Ketoform sichergestellt, so daß dessen Bezeichnung richtiger „Thionaphthan“ ist. In Alkoholen gelöst, liegen teilweise auch andere Formen vor, entweder Halbacetal oder Enol.

R. MECKE, Freiburg: *Neue Zusatzeräte für Perkin-Elmer Infrarotspektrometer.*

Unter Verwendung des Spiegelmikroskopes können Spektrogramme von kleinsten Proben ($0,65 \text{ mm} \times 0,22 \text{ mm}$) erhalten werden.

W. SIEDEL, Höchst: *Transparente Zuordnungsdiagramme.*

Die IR-Zuordnungsdiagramme werden (in Gruppen: z. B. Alkane, Alkene, Aromaten, Sauerstoff-Verbb. usw.) auf Plexiglasscheiben von der Größe des IR-Spektrogramms aufgetragen. Durch Auflegen dieser Plexiglasscheiben auf die IR-Diagramme — zweckmäßig unter Zuhilfenahme eines Leuchttisches — ist die Zuordnung der Gruppenfrequenzen visuell, ohne Ablesung von Wellenzahlen oder Wellenlängen möglich.

H. SCHERER, Höchst: *Eine neue Ausführung der Schiedlschen Tablettenpreßform.*

E. D. SCHMID, Freiburg i. Br.: *Methoden zur quantitativen Infrarot-Absorptionsmessung in der flüssigen Phase.*

Die von *D. A. Ramsay*¹⁾ entwickelten Bestimmungsmethoden des integralen Absorptionskoeffizienten von Einfachbanden wurden erörtert. In Erweiterung dieser Untersuchung ist es möglich, den integralen Absorptionskoeffizienten auch eines Bandenkomplexes ohne größeren experimentellen und rechnerischen Aufwand mit einer Genauigkeit von etwa 2 % zu bestimmen²⁾.

R. MECKE, Freiburg i. Br.: *Interferometrische Studien an Infrarotspektrometern.*

Durch interferometrische Messungen mit einem IR-Spektrometer sind Schichtdickenbestimmungen der Absorptionsküvetten und die Wellenlängeneichung eines Spektrometers mit hinreichender Genauigkeit ($\pm 0,2\%$) möglich³⁾.

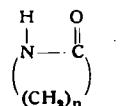
R. MECKE, Freiburg i. Br.: *Vergleichende Betrachtung verschiedener Methoden zur Reinheitsprüfung^{3).}*

E. BIEKERT, Tübingen: *Über Intensitätsmessungen an bromierten Steroidketonen.*

Durch Kombination von Intensitätsmessungen mit Frequenzmessungen der C=O-Valenzschwingungsbande kann die Lage der Brom-Atome bei dibromierten Steroidketonen bestimmt werden. Bei monosubstituierten Ketosteroiden wird der Einfluß des der Keto-Gruppe benachbarten Brom-Atoms auf Lage und Intensität der C=O-Bande von der sterischen Anordnung des Brom-Atoms bestimmt. Wie am Beispiel des 6α - und 6β -Brom-7-ketocholestanols-3 gezeigt werden konnte, vermindert die α -Substitution die integrale Absorptionsintensität der C=O-Bande um 28 %, während das β -ständige Brom-Atom diese um 10 % erhöht. Systematische Untersuchungen von *U. Schiedt*, *H. Dannenberg* und *E. Biekert* an bromierten Steroidketonen zeigten die große Bedeutung der Intensitätsmessungen für die Lösung von Strukturproblemen.

U. SCHIEDT, Tübingen: *IR-spektrophotometrische Untersuchung von Lactamen.*

Die Zuordnung der in den IR-Spektren monosubstituierter Carbonsäureamide bei $6,5 \mu$ auftretenden „Amid-II“-Bande ist umstritten. Gegen die Annahme einer N—H-Deformationsschwingung spricht die geringe Verschiebung der Bande nach Deuterierung der Amide. Bei der systematischen Untersuchung von Lactamen (I, $n=3-12, 14, 17$), in Zusammenarbeit mit *R. Huisgen*,



München, wurde gefunden, daß die Amid-II-Bande bei Lactamen mit $n < 7$ nicht auftritt. Bei $n=7$ ist sie im Spektrum der kristallisierten Verbindung, nicht aber in der Lösung zu finden. Bei $n > 7$ tritt sie in beiden Zuständen auf. Die Peptidbindung liegt bei $n < 7$ in der trans-Form, bei $n > 7$ in der cis-Form vor. Die Lactame mit $n < 7$ bilden Dimere, diejenige mit $n > 7$ Ketten-Assoziate. Es wird angenommen, daß die Amid-II-Bande einer N—H-Deformationsschwingung der Gruppierung $\text{N}-\text{H}\cdot\text{O}=\text{C}-$ zuordnen ist, die bei den dimeren Lactamen IR-inaktiv ist.

F. WENZEL, Tübingen: *Infrarotspektrophotometrische Untersuchung gesättigter linearer und verzweigter Fettsäuren.*

Lineare Säuren werden am zweckmäßigsten als Kristallfilm aufgenommen. Säuren mit $F_p < 40^\circ\text{C}$ müssen während der Messung in einer Zelle gekühlt werden. Die Kühlung mit Aceton-Kohlensäure ist der mit flüssigem Stickstoff vorzuziehen, da bei -60°C aufgenommene Spektren mit dem bei Zimmertemperatur aufgenommenen vergleichbar sind. Es wurden zwei weitere, zur Strukturmöglichkeit nützliche Spektralgebiete mit Schlüsselbanden gefunden, so daß die Bestimmung der Kettenlänge linearer Säuren ohne Schwierigkeit möglich ist. Bei den 6 Gruppen verschieden substituierter Säuren, die untersucht wurden, ist die Bestimmung des Säuretyps durch die verschiedenen Bandenformen bei 7μ und zwischen $8,5 \mu$ und 10μ möglich. Eine vollständige IR-spektroskopische Strukturmöglichkeit ist bei den 2-Alkyl-Fettsäuren einwandfrei möglich. Die Struktur von 3-Oxy-3-alkyl-Fettsäuren kann bei Säuren mit kleinen Alkyl-Substituenten und

¹⁾ *D. A. Ramsay*, J. Amer. chem. Soc. 74, 72 [1952].

²⁾ Erscheint ausführlich an anderer Stelle.

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 75 [1954].

bei Kenntnis des Molekulargewichts gleichfalls ermittelt werden. Quantitative Messungen ergeben die Anzahl der CH_3 -Gruppen einer Säure, ihr Äquivalentgewicht und die Anzahl linear verknüpfter CH_2 -Gruppen⁴.

H. LUTHER, Braunschweig: *Molekelspektroskopische Untersuchungen zum Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen.*

Auf das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Transformatoren- oder Motorenölen geben auch die sich bildenden gasförmigen Produkte wichtige Hinweise. Es wurde eine Apparatur entwickelt, in der die zu untersuchenden Substanzen vor dem Versuch im Vakuum ausgeheizt und für den Versuch mit definierten Gasgemischen begast werden können. Während der Reaktion unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen wird in dem umgepumpten Gase mit einem magnetischen Sauerstoff-Schreiber der O_2 -Gehalt, einem Infrarot-Absorptionschreiber der CO-Gehalt und automatische Dosierung der Sauerstoff-Verbrauch kontinuierlich registriert. Bei diskontinuierlicher Probeentnahme zur Messung der Ultrarot-Spektren im Kompensationsprinzip gegen die Ausgangssubstanz (Perkin-Elmer, Modell 21) wird als Reaktionsgefäß ein Kolben mit elektromagnetischem Rührer verwendet. Ein Frittengefäß erlaubt andererseits die Reaktionssubstanz durch die Küvette des Ultrarot-Spektrometers kontinuierlich umzupumpen, so daß die Veränderung einer charakteristischen Bande für Alterungsprodukte (Hydroperoxyde, Ketone, Säuren usw.) mit der Zeit gemessen werden kann. Vortr. teilte Ergebnisse für Modellsysteme mit.

W. OTTING, Heidelberg: *Ultrarotspektren freier Stickstoff-Radikale.*

Aus Tri-p-tolyl-amin, Di-p-anisyl-amin, Methyldi-p-anisylamin und Tri-p-anisyl-amin wurden durch Umsetzung mit $\text{AgClO}_4 \times \text{Jod}$, mit Antimonpentachlorid oder Brom Aminiumsalze hergestellt und ihre Ultrarotspektren mit denen der Ausgangssubstanzen verglichen. In allen Radikalsalz-Spektren findet man eine sehr starke Bande bei $6,25 \mu$ (Ringschwingung $\omega 7$ oder $\omega 8$) und eine starke bei $8,5 \mu$ (Knickschwingung $\delta 3$). Durch normale Salzbildung (Di-p-anisyl-ammoniumchlorid) wird eine viel geringere Intensitätszunahme dieser Banden bewirkt. Während das starke Perchlorat-Anion das Spektrum des Kations kaum beeinflußt, beobachtet man beim Tribromid und den Chlоро-antimonaten Änderungen im Kationenspektrum vor allem um $6,7 \mu$ ($\omega 5$ u. $\omega 6$), $7,6 \mu$ und $12-14 \mu$ (γ -Schwingung).

Beim Di-p-anisylstikoxyd wird die NO-Bande bei $7,43 \mu$ beobachtet, was gegen eine N=O-Doppelbindung spricht. Der Einfluß des einsamen Elektrons im Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat ist im wesentlichen auf den Pyrrol-Ring beschränkt (starke Intensitätszunahme der Pyrrol-Bande bei $7,11 \mu$), während beim Triphenyl-tetrazolium-Radikal sehr viele Banden des Photo-TTC-Spektrums verschoben werden.

F. OSWALD, Erlangen: *Bestimmung der optischen Konstanten von Festkörpern im Ultravioletten.*

Bei der ultrarotspektroskopischen Untersuchung anorganischer Festkörper (z. B. Gläser, Silicate, Halbleiter) muß zur Angabe des optischen Verhaltens außer der Absorptionskonstanten K der Brechungsindex n bestimmt werden. Bei Stoffen mit sehr hoher Absorption (Silicate) werden nur Reflexionsmessungen bei zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen oder Einfallswinkeln vorgenommen⁵). Für Stoffe geringer Absorption (Halbleiter) ist die Kombination einer Durchlässigkeits- und einer Reflexionsmessung besonders geeignet⁶). Nach dieser Methode gestaltet sich die Berechnung der optischen Konstanten, wofür explicit nach K und n aufgelöste Formeln angegeben werden, dann besonders einfach, wenn zur Reflexionsmessung die Probe rückseitig mattiert wird, wodurch Reflexionen an der Rückseite sowie Mehrfachreflexionen im Innern der Probe verhindert werden.

Zu beiden Verfahren werden die Reflexions-Meßeinrichtungen gezeigt sowie Meßergebnisse an Quarz (erste Methode) und an Halbleitern des Typus Al₂IBV (zweite Methode), wie sie nach dem Vorschlag von H. Welker⁷) hergestellt werden. —Sch. [VB 573]

Chemische Gesellschaft Freiburg

am 7. Juli 1954

L. E. SUTTON, Oxford: *Die Anwendung der Elektronenbeugungsmethode in der anorganischen Chemie.*

Vortr. diskutierte die Leistungsfähigkeit und die Fehlergrenzen des Verfahrens. Die Anwendung der Elektronenbeugung auf anorganische Stoffe wird dadurch begrenzt, daß nur eine begrenzte Anzahl dieser Verbindungen den zur Messung notwendigen

⁴) Erscheint ausführlich an anderer Stelle.

⁵) J. Simon, J. opt. Soc. Amer. 41, 336 [1951].

⁶) Z. Naturforsch. 9a, 181 [1954]. ⁷) Ebenda 7a, 744 [1952].

Dampfdruck von ca. 20–50 mm Hg erreicht. Die Messung liefert primär eine Liste von Atomabständen, ohne daß zunächst bekannt ist, welchen bestimmten Atomepaaren diese im einzelnen zuzuordnen sind. Die Genauigkeit hängt von der Anzahl der streuenden Atome und deren Kernladung ab. Sie beträgt z. Zt. bei modernen Geräten (Sektormethode) ungefähr 0,005 ÅE, bei schlecht streuenden Molekülen mitunter aber nur 0,1 ÅE.

Die Aufgabe der Auswertung ist es, das erhaltene Elektronenbeugungsbild in ein Strukturbild der untersuchten Moleköl umzuformen. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Elektronenstrahlbeugung sind einerseits die Ermittlung von genauen Atomabständen bei Molekülen von bekannter Struktur im Gaszustand, deren Vergleich mit entspr. Werten für den kristallinen Zustand sowie mit theoretischen Voraussagen der Valenztheorie über Bindungslängen und Valenzwinkel. Andererseits kann die Auswertung der Beugungsmessungen auch zu einer vollständigen Bestimmung zunächst unbekannter Molekölstrukturen herangezogen werden, wenn eine in sich widerspruchsfreie Zuordnung der gemessenen Atomabstände zu den entsprechenden Abständen, die aus einem vorgelegten Moleköl-Modell errechnet wurden, gelingt.

Beide Anwendungsmethoden wurden vom Vortr. an Hand einer großen Anzahl von Beispielen im einzelnen besprochen. Er zeigte dabei u. a., wie sich durch Anwendung der Schomaker-Stevenson-Regel der Bindungsgrad ermitteln läßt. Als Beispiele für die Ermittlung unbekannter Strukturen wurden N_4S_4 , $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, Borhydride und das Cyclopentadienyleisen besprochen. —L. [VB 588]

Kolloquium des Physikalisch-chemischen Institutes der T. H. Karlsruhe

am 2. Juli 1954

E. LANGE, Erlangen: *Chemisches und elektrolytisches Polieren.*

Vortr. legte zunächst den grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Ätzabbau der Metalle (Abtragung nach kristallographischen Gesetzmäßigkeiten) und der Auflösung unter Polierbedingungen dar. Für das System Kristall/Dampf haben W. Kossel und I. N. Stranski einen Abbau von der Halbkristall-Lage angenommen. Liegt ein System fest-flüssig vor, so hat man mit anderen Abtrennungsarbeiten zu rechnen und darf nicht ohne weiteres einen gleichartigen Abbau des Kristalles erwarten. Bei der Auflösung unter Polierbedingungen (s. u.) bleiben die unterschiedlichen Bindungsfestigkeiten der Bausteine offenbar unberücksichtigt: es werden stets die vorstehenden (konvexen) Gebiete der Oberfläche zuerst abgetragen.

Unsere Kenntnis vom Zustandekommen des Poliereffektes wurde vom Vortr. umrissen und diskutiert. Das anodische Polieren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösungsstromdichte meist hoch (innerhalb bestimmter Grenzwerte) liegt und gleichzeitig eine stark ansteigende Überspannung beobachtet wird. Der hohe Spannungsverbrauch (bis zu 60 V) läßt sich darauf zurückführen, daß sich vor der Anode infolge Übersättigung des Elektrolyten ein hochviscoser Film oder eine Schicht aus geflockten Reaktionsprodukten bildet. Diese Schicht ist zu Beginn dem Oberflächenrelief angepaßt. Sie unterliegt jedoch einer ständigen Auflösung und Neubildung. Dabei dürfte sie an vorspringenden Teilen der Oberfläche dünner werden, weil dort eine stärkere Umspülung mit Elektrolyt und damit ein rascheres Auflösen möglich ist als innerhalb der Vertiefungen. An Stellen geringerer Dicke kommt es aber wegen der höheren Feldstärke zur bevorzugten Abtragung. Der Poliereffekt wird gestört, wenn das Entstehen und Bestehen des „Polierfilmes“ verhindert wird (Gasentwicklung oder mechanisches Rühren). Er läßt sich durch Bedingungen fördern, die die innere Bewegung in der Schicht hemmen (erhöhte Viscosität oder Ausflockung). Die Annahme einer fest auf der Unterlage haftenden, intermediären Oxydhaut ist nicht unbedingt erforderlich.

Je nach der Größenordnung der ausgeglichenen Rauhigkeiten hat man zwischen Einebnen und Glänzen zu unterscheiden. An einem geglänzten Metall sind submikroskopische Unebenheiten verschwunden, größere Welligkeiten dagegen nicht ausplaniert. Eine gut eingeebnete Oberfläche wiederum braucht nicht notwendig auch hochglänzend zu sein. In der Diskussion vertrat H. Fischer, Karlsruhe, die Ansicht, daß man zumindest beim Glänzen den von Hoar und Movat angenommenen Abbaumechanismus (Angriff durch die Poren eines Oxydfilmes) zur Erklärung heranziehen müsse.

Für das chemische Polieren darf man annehmen, daß sich anodische und kathodische Bereiche der Metalloberfläche in rascher Folge verlagern und nur die anodischen Teilströme den Poliereffekt verursachen. Auch hier wirkt sich Gasentwicklung störend