

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 22 · Seite 685–736 · 21. November 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

## Kartei zur Dokumentation in der Molekülspektroskopie

*Arbeitsgruppe für Dokumentation der Molekülspektroskopie in Verbindung mit dem wissenschaftlichen Beirat der Gesellschaft zur Förderung der Spektrochemie und angewandten Spektroskopie, e. V., Dortmund, und dem Infrared Absorption Data Joint Committee, England.*

*Bearbeitet von Dr. G. BERGMANN und Dr. G. KRESZE*

Es wird eine allgemein verwendbare Methode zur Verschlüsselung organischer Substanzen auf Grund ihrer Konstitution dargelegt. Ihre spezielle Anwendung zur Dokumentation der Literatur auf dem Gebiet der Molekülspektroskopie mit Hilfe von Randlochkarten wird erläutert. Die Randlochkarten zur Molekülspektroskopie werden gemeinschaftlich von einer deutschen und einer englischen Arbeitsgruppe erarbeitet.

Dieses Dokumentationssystem ist das Ergebnis einer mehrjährigen engen Zusammenarbeit zahlreicher Fachkollegen. Dem engeren Arbeitskreis, der im Auftrage einer großen Zahl deutscher Molekülspektroskopiker die Initiative zu diesem Vorhaben ergriff, gehörten u. a. an:

Dr. G. Bergmann, Dortmund; Dr. W. Brügel, Ludwigs-  
hafen; Dr. B. Gnauck, Berlin; Dr. H. Kienitz, Ludwigs-  
hafen; Prof. Dr. H. Kaiser, Dortmund; Priv.-Doz. Dr.  
G. Kresze, Berlin; Prof. Dr. H. Luther, Braunschweig;  
Prof. Dr. R. Mecke, Freiburg; Dr. W. Neudert, Berlin;  
Dr. W. Nothdurft, Höchst; Prof. Dr. M. Pestemer, Lever-  
kusen; Priv.-Doz. Dr. U. Schiedt, Tübingen; Dr. W.  
Steidle, Biberach; Dr. W. Seidel, Leverkusen.

Die Organisation und die Ausarbeitung im Einzelnen be-  
sorgte im wesentlichen das „Institut für Spektrochemie  
und angewandte Spektroskopie“, Leiter Prof. Dr. H. Kaiser,  
Dortmund, und dessen „Arbeitsgruppe für Dokumentation  
der Molekülspektroskopie“, Berlin.

Von der Seite der englischen Fachkollegen waren an der  
Ausweitung des Systems insbesondere die Mitglieder des  
Infrared Absorption Data Joint Committee beteiligt:

Dr. H. W. Thompson, Oxford, Chairman; Prof. E. D. Hug-  
hes, London; Dr. S. Cahn, London; Dr. N. Sheppard, Cam-  
bridge; Dr. A. C. Mencias, London; Dr. H. Powell, Sunbury;  
Dr. A. E. Martin, Newcastle; Dr. W. C. Price, London; Dr.  
E. F. G. Herington, Teddington; Dr. L. J. Bellamy, Waltham  
Abbey; Dr. J. Page, London; Dr. R. Wood, Aldermaston.

### Einleitung

Niemand, der selbständig wissenschaftlich arbeitet, ist  
noch in der Lage, die gesamte anfallende Literatur auch  
nur auf einem Spezialgebiet selbst zu sichten, auszuwählen  
und zu ordnen. Nun kann man zwar keinem Fachmann  
das eingehende Studium wirklich wichtiger Originalarbei-  
ten abnehmen, doch wäre bereits viel gewonnen, könnte  
man ein Mittel schaffen, alle wichtigen Arbeiten schnell  
und sicher aufzufinden. Bei der Verfolgung und Regi-  
strierung der Literatur, der Anlage einer Kartei und der  
Einordnung der einzelnen Ergebnisse sind zudem zahl-  
reiche Arbeitsgänge notwendig, die vielfach mit den mo-

deren technischen Hilfsmitteln der Bürotechnik gelei-  
stet werden können. Es ist eine untragbare Verschwen-  
dung von Arbeitskraft und -mitteln, wenn in vielen In-  
stituten und Laboratorien hochwertige Fachkräfte sich  
mit derselben halbmechanischen Aufbereitungsarbeit  
abplagen.

In Deutschland hat man in den letzten Jahren an vielen  
Stellen mit der wissenschaftlichen Dokumentation auf  
Lochkarten begonnen, doch liegt bisher kein allgemein  
anwendbares System vor, insbesondere kein System, in  
dem Literaturreferate und Daten an einer zentralen Stelle  
erfaßt und in mechanisch-auswertbarer Form einem grö-  
ßeren Benutzerkreis zugänglich gemacht werden. Einer  
der Gründe scheint zu sein, daß jeder Benutzer schon in-  
nerhalb seines Spezialgebietes seine eigenen Auffassungen  
darüber hat, welche Gesichtspunkte besonders eingehend  
behandelt werden sollten. Bei einem Dokumentationssy-  
stem für möglichst viele Benutzer wird man daher zwar  
anstreben müssen, die Zahl der Fragestellungen, auf die  
eine solche Kartei Antwort geben kann, möglichst groß zu  
machen. Allzu eingehende Behandlung von Spezialfragen  
jedoch kompliziert das System, erschwert die Auswertung  
und erhöht die Kosten. Man muß also einen vernünftigen  
Kompromiß zwischen Wünschen und Möglichkeiten schlie-  
ßen. Dieser wird umso eher tragbar, wenn das System die  
Möglichkeiten offen läßt, individuelle Fragestellungen zu-  
sätzlich zu berücksichtigen.

In Deutschland hat nun — veranlaßt durch den Wunsch  
zahlreicher Fachkollegen — ein Arbeitskreis in Verbindung  
mit dem wissenschaftlichen Beirat des Instituts für Spek-  
trochemie und angewandte Spektroskopie die Frage der  
mechanischen Dokumentation für ein abgeschlossenes Spe-  
zialgebiet, die Molekül-Spektroskopie, gründlich bearbeitet.  
In England bildete sich unabhängig davon das Infrared  
Absorption Data Joint Committee, das sich mit demselben  
Problem befaßte.

Die zentrale Erfassung ist auf dem Gebiet der Molekül-  
spektroskopie besonders brennend, da hier neben der allge-  
mein üblichen Verarbeitung der Literatur eine Unzahl von  
physikalischen Daten zu registrieren ist. Die Sichtung der  
an verschiedenen Stellen im In- und Ausland bereits

benutzten Entwürfe<sup>1)</sup> zeigte, daß das Kernproblem die Verschlüsselung der chemischen Substanzen ist, da sich hieran die Brauchbarkeit der Kartei in der täglichen Arbeit erweist.

Ausgehend von der Überlegung, daß die Aufarbeitung der in der Literatur anfallenden Meßdaten und Angaben kein spezifisch nationales Problem ist und die Benutzung des einmal aufgeschlossenen Materials an möglichst vielen Stellen im Sinne einer rationellen und ökonomischen Verwendung der Kräfte nur nützlich sein kann, gelang es, auf der Basis des von der deutschen Arbeitsgruppe erarbeiteten Schlüsselplanes die Vorarbeiten der Gruppen in Deutschland und England zusammenzufassen. Die hier beschriebene „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ wird danach ein gemeinschaftliches Unternehmen der deutschen und englischen Gruppen sein. Es ist zu hoffen, daß über diese beiden Partner hinaus auch andere Gruppen in anderen Ländern den Weg zu einer gemeinsamen Arbeit finden werden.

### I. Organisationsschema

Es ist vorgesehen, das laufend in der Literatur anfallende Material einschließlich der Spektren sowie die Spektren reiner Substanzen aus unveröffentlichten Quellen auf Randlochkarten aufzubringen. Diese werden in den Redaktionen erarbeitet und nach einem Offsetdruckverfahren vervielfältigt<sup>2)</sup>. Randlochkarten besitzen gegenüber Hollerithkarten den Vorzug, daß sie neben den mechanisch auslesbaren Merkmalen den verschlüsselten Sachverhalt im Klartext enthalten. Darüber hinaus sind sie ohne maschinellen Aufwand einfach zu sortieren und können daher unmittelbar am Arbeitsplatz ausgewertet werden.

Die Kartei wird zwei Sorten Karten umfassen:

Literaturkarten mit Referaten von Veröffentlichungen sowie

Spektralkarten (Substanzkarten) mit Angaben über spektrale Eigenschaften einzelner Verbindungen.

Die Literaturkarten werden in deutscher und englischer Ausgabe hergestellt. Bei den Substanzkarten erlaubt es das gewählte Vervielfältigungsverfahren, den einsprachig (englisch) abgefaßten Text, der fast ausschließlich aus Formeln und Zahlen besteht, auf deutsch- oder englischsprachige Grundkarten mit dem Aufdruck des Schlüssels aufzubringen. Die Substanzkarten werden ein Diagramm der Spektren enthalten.

In Anbetracht der Verschiedenartigkeit der Darstellung von Spektren und der Notwendigkeit, einheitliches und vergleichbares Material zu besitzen, werden alle Spektren,

soweit irgend möglich, in einheitlicher Form dargestellt (Ordinate: Durchlässigkeit; Abszisse: Wellenzahlen mit Maßstabsstauchung 1:4 oberhalb 2000 cm<sup>-1</sup>). Die Umzeichnung erfolgt auf optisch-mechanischem Wege, das Verfahren wird in Kürze gesondert beschrieben werden.

Vorerst wird das Gebiet der Raman- und IR-Spektroskopie bearbeitet werden, die Ausdehnung auf andere Gebiete ist vorgesehen.

Die Arbeitsgruppe in Berlin verfolgt zunächst die gesamte, auch in chemischen Zentralblatt erfaßte Literatur. Es ist Sorge getragen, daß die Überwachung vollständig ist. Die Arbeitsgruppe in London wird sich vornehmlich mit der Aufarbeitung unveröffentlichter Reinspektren befassen. Beide Reihen an Randlochkarten bilden jedoch ein einheitliches System, das gemeinsam hergestellt und vertrieben wird. Jährlich werden etwa 2000 verschiedene Karten hergestellt werden. Für den Fall, daß die Tendenz der Fachzeitschriften, nur noch wenige Spektren zu veröffentlichen, stärker werden sollte, wird man evtl. die Diagramme nach den Originalen abdrucken.

### II. Dokumentation der Molekülspektroskopie

Das Dokumentationsverfahren soll bei der Auswertung Antwort auf folgende Fragen geben:

- α) 1.) Wie sieht das Spektrum einer bestimmten Substanz aus?
- 2.) Welche Substanz gehört zu einem vorgegebenen Spektrum?
- β) 1.) Welche spektralen Eigenschaften besitzt eine bestimmte Atomgruppierung?
- 2.) Welcher Struktureigenschaft entspricht ein definierter Bereich des Spektrums?

C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ON		Mol.-Gewicht 127.2	Verknüpfungsschlüssel EDW-O-SIN/54	Substanzklasse -CI	Spektraltyp -J, -JO <sub>n</sub>	Spektrallänge -Br
		Literaturkarten-Nr. 9999/1	Beisteinsystem-Nr. 3179	-CN	-HCO, -NC, -SCN, -N <sub>3</sub>	-F
NB. Substance has partially enolic structure (cf. spectrum and discussion p. 686)		F.	Kp. <sub>1</sub> 80-85°	-NCO <sub>2</sub>	Nitrososubstanz	-NO
1,6-Dimethylpiperidon-(2)		D.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4802	-O	Amal, Benzol, Dichloroacetat	-S
Zustand liquid	Spektralbereich 600 - 3600 cm <sup>-1</sup>	Prisma/Erregerlinie NaCl	Apparatur P. E. 21	-(SO) <sub>2</sub>	X (H, I, Se)	-(SO)
Konzentration, Druck, Temperatur g	Schichtdicke film	Reinheit el. analysis	Verfasser O. E. Edwards and Tara Singh	-N=N-	+N <sub>2</sub>	-P-
			Zeitschrift Canad. J. Chem. 32, (1954.) 683.	-N=C	-X (H, F, Br, Cl, I, J, Se)	-M (Cl, F, Br, Cl, I, J, Se)
			Substituentenkongruenz am Ring	-M (e-c)	-OR, -SR	-M (e-c)
			Beispiel	-R (e-c)	-NR <sub>2</sub> , -Ref.	-R (e-c)
			Beispiel	-V(O)	-V (R-T)	-V (S)
			Beispiel	-R (O)	-R (R-T)	-R (S)
			Beispiel	R	T, -R, -H <sub>2</sub> cycl. Ketone	-H
			Beispiel	-OH, -OOR	T, -OH; cycl. Ketone	OCOR
			Beispiel	-SH, -SR	T, -OR; Lactone	-SR
			Beispiel	-NR <sub>2</sub>	T, -NR <sub>2</sub> ; Lactone	-Hol., -N <sub>3</sub>

Bild 1a\*). Spektralkarte, Vorderseite (rot, zweifarbiger Aufdruck)

- γ) 1.) Welche Veröffentlichungen liegen über apparative Einzelheiten oder eine bestimmte Versuchstechnik vor?
- 2.) Welche theoretischen Untersuchungen zu einem Einzelproblem sind bekannt?

\* Die Bilder 1a und b weichen in Einzelheiten ein wenig von der endgültigen Kartenausführung ab (meso = mittel, Wellenzahlen 1100-3700 cm<sup>-1</sup>)



begrenzte Zahl an Kennzeichnungsmöglichkeiten auch die Grenzen der Anwendbarkeit: Die Kartei ist für die Erfassung eines der vielen Spezialgebiete, wie es die Molekülspektroskopie darstellt, geschaffen und gut geeignet; eine umfassende Registrierung des gesamten Tatsachenmaterials der organischen Chemie ist natürlich nicht mit einer einzigen Karte möglich, sondern kann nur nach Sachgebieten unterteilt vorgenommen werden. Die Kartei will und kann daher keine Konkurrenz zu den allgemeinen Referateorganen darstellen.

Im folgenden wird insbes. das System zur Klassifizierung organischer Verbindungen auf Randlochkarten ausführlich dargestellt, da es über den Kreis der Benutzer der spektroskopischen Kartei hinaus verwendbar ist<sup>3)</sup>.

### A. Spektrenkarte

Die Spektrenkarte trägt in der Kartenmitte die wichtigsten zu einer bestimmten organischen Verbindung gehörenden Angaben, die in der zu referierenden Arbeit enthalten sind. Die Strukturmerkmale und das Spektrum sind durch Kerbung am Rand gekennzeichnet; nach diesen Merkmalen kann also mechanisch aussortiert werden<sup>4, 5)</sup>.

#### 1.) Karteninneres

In vorgedruckten Rubriken sind angegeben:

- Name der Substanz, Summen- und Strukturformel, Beilstein-System-Nr.
- Physikalische Konstanten.
- IR- oder Raman-Spektrum (als Diagramm und / oder Tabelle).
- Aufnahmebedingungen bei der Gewinnung dieses Spektrums.
- Literaturzitat einschl. Kopplungsgruppe zur Literaturkarte (s. u.).

#### 2.) Kartenrand

Der Kartenrand enthält auf jeder Seite zwei Lochreihen. Durch einen aufgedruckten Schlüssel wird jedem Loch ein Merkmal zugeordnet. Tritt dieses Merkmal in einem Einzelfall auf, so wird das zugehörige Schlüsselfeld markiert und das entsprechende Loch gekerbt.

Es wird gekennzeichnet:

- am oberen und rechten Rand der Karte: die chemische Konstitution;
- am unteren und linken Rand: das Spektrum durch die acht stärksten Banden. Die Intervalle sind der Bedeutung der einzelnen Spektralbereiche angepaßt, tiefe Lochung kennzeichnet die untere Hälfte des aufgedruckten Wellenzahlintervalls, flache Lochung die obere Hälfte (jeweils mit Einschluß der unteren Grenze).

Der Karteninhalt bedarf mit Ausnahme des Abschnitts 2a keiner weiteren Erläuterung; die Verschlüsselung der Konstitution wird im folgenden Abschnitt ausführlich behandelt<sup>6)</sup>.

#### 3.) Substanzschlüssel

Zur Beantwortung der Fragen  $\alpha$  1 und  $\beta$  1 wurde, wie angedeutet, ein „Baukasten“-System gewählt, das mit Zer-

<sup>3)</sup> Der „Konstitutionsschlüssel“ wurde geprüft z. B. bei der Katalogisierung thermodynamischer Daten (durch Dr. Kienitz, Ludwigshafen); das System erwies sich auch hier als gut geeignet.

<sup>4)</sup> Über das Prinzip der Sortierung bei Randlochkarten vgl. O. Gruber, diese Ztschr. 65, 230 [1953].

<sup>5)</sup> Mechanische Sortiervorrichtungen und Zubehör werden z. B. von Fa. Edler u. Krusche, Hannover, hergestellt und sind über den Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., oder Butterworths Scientific Publications, London, zu beziehen.

<sup>6)</sup> Eine ausführliche Anleitung mit Substanzregister erscheint in Kürze in beiden Verlagen und wird der Kartei beigelegt werden.

legung einer Molekel in kleine, einwandfrei definierte und chemisch sowie spektroskopisch sinnvolle Bauelemente arbeitet.

Das System unterscheidet drei Merkmalsgruppen, die in getrennten Abschnitten verschlüsselt werden:

- Anzahl der C-Atome;
- Art der Substituenten;
- Grundskelett der Verbindung und Ort der Substitution.

a) Anzahl der C-Atome (Lochpaare 26–31). Die Summenformel einer Verbindung wird nur durch die Anzahl der C-Atome gekennzeichnet. Mit dem üblichen Dual-Dezimalschlüssel lassen sich durch 5 Lochpaare (L 26–30), denen die Zahlenwerte 0, 1, 2, 4, 7 zugeordnet sind, 20 Zahlen eindeutig festlegen: Die Einer werden als Summe zweier Werte dargestellt und gekerbt:

$$1 = „0 + 1“; 3 = „1 + 2“; \dots$$

Die Null wird durch das überzählige Wertepaar „4 + 7“ definiert. Bei geraden Dekaden (0–9, 20–29 usw.) kerbt man den höheren Summanden tief, den niedrigeren flach, bei ungeraden Dekaden umgekehrt.

C-Zahlen über 20 werden durch Subtraktion von  $n \cdot 20$  reduziert und zusätzlich in Loch 31 gekerbt.

Beispiel (Bild 3a):

C<sub>7</sub>: Einer = 7: „0 + 7“ (L 26 und 30)

Zehner = gerade Dekade: L 26 tief, L 30 flach.

Bei der Suche nach C<sub>7</sub> fallen nun alle Verbindungen mit 27, 47, 67 C-Atomen ebenfalls heraus. Sie lassen sich jedoch durch die Kerbung „+ n·20“ (L 31) leicht abtrennen, können untereinander allerdings nicht mehr mechanisch unterschieden werden. Sie müssen ggf. von Hand aussortiert werden. Ein Blick in das Formelregister des Chemischen Zentralblattes zeigt aber den verschwindenden Anteil der Verbindungen über C<sub>40</sub>, so daß diese zusätzliche Sichtung in Kauf genommen werden kann, zumal nach der Anlage des Systems eine Sortierung ausschließlich nach der C-Zahl nur zur Vorauswahl geeignet ist.

C<sub>47</sub>: Kerbung wie C<sub>7</sub>  
zusätzlich „+ n·20“ (L 31)

b) Art der Substituenten (Lochpaare a–s, v). Die funktionellen Gruppen werden am rechten Rand der Karte verschlüsselt. Die Bezeichnung der Schlüsselfelder (Bild 3b) gibt die Lochungsvorschrift beim Auftreten eines Merkmals an: die innere Spalte ist tief zu kerben, die äußere flach. Die wichtigeren und häufigeren Merkmale sind dabei „tief“ angeordnet, da diese Kerbung eine eindeutige und einfache Kennzeichnung erlaubt. „Flach“ gekerbte Merkmale fallen beim Suchen mit den tief eingeschnittenen zusammen und können in einem zweiten Arbeitsgang abgetrennt werden. Begriffe der mittleren Spalte werden durch „mittel“-Kerbung gekennzeichnet, bei der lediglich der Steg zwischen innerem und äußerem Loch ausgestanzt wird. Solche Karten rücken bei tiefem Einstecken der Nadel um einen Lochabstand tiefer und fallen erst nach Entfernung der Nadel heraus; hierbei blockiert man zweckmäßigerweise die anderen Karten durch eine Haltenadel in der äußeren Reihe. Als Vorrangregel gilt: Tiefkerbung geht vor Flachkerbung, diese wiederum vor Mittelkerbung. Um die Fälle, in denen zwei verschiedene Kennzeichnungen in einem Lochpaar nötig sind, zu kennzeichnen (z. B. Cl und Br gleichzeitig in der Molekel) wird bei solchen Koinzidenzen die Kerbe „Doppellochung“ benutzt (L b flach).

Grundsätzlich wird nun unterschieden in zwei Gruppen

#### I. Einfachgebundene Substituenten (b bis l)

- |          |       |
|----------|-------|
| aa) —X   | (b–e) |
| bb) —X—Z | (f–l) |

#### II. Verbindungen der Form

$$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \parallel \\ \text{U}-\text{C}-\text{V} \end{array} \quad (\text{m}-\text{r})$$



Die Merkmale k und l (tief) bezeichnen dabei Substitution an gesättigten, k und l (flach) an ungesättigten C=C-Bindungen (z. B. Alkohole oder Phenole).

Sekundäre Amine (oder Ammonium-Verbb.) usw. werden wie „Gemische“ von prim. und tert. behandelt. (i tief, k tief, l tief), Onium-Verbindungen der 5. Hauptgruppe sind in i (mittel), solche der 6. Hauptgruppe in g (mittel) zu lochen.

Diazo-Verbindungen sowie Acetale, Ozonide und Orthoester treten als Sonderfälle auf.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungen der Gruppe Ibb.

II. Die Kennzeichnung der Verbindungen des Typus  $\begin{matrix} Y \\ \parallel \\ U-C-V \end{matrix}$  verläuft ganz analog. Bei einfachen C-Verbindungen, in denen das zentrale C-Atom der Gruppe mit anderen Kohlenstoffatomen verknüpft ist (U = R = Alkyl, Aryl, in C<sub>1</sub>-Abkömmlingen auch ausnahmsweise U = H), wird der doppelt gebundene Ligand Y (=O, =S, =N-T) in n, die einfach gebundene Gruppe V jedoch in o-r gekennzeichnet. In allen Kohlensäure-Derivaten wird die Gruppe Y (=O, =S, =NT) im Lochpaar m vermerkt. (Hier werden – ohne Benutzung von „Poly II“ – die Gruppen U und V unabhängig voneinander in o-r verschlüsselt).

Die Mittelspalte umfaßt einige cyclische Formen der Gruppe II und gestattet außerdem die Verschlüsselung von T in Imino-Derivaten (Y = N-T).

Konjugation von Doppelbindungen in Substituenten (z. B. in den Formen >C = Y, –CN, –NO<sub>2</sub>, auch –SO<sub>2</sub> usw.) mit beliebigen anderen Mehrfachbindungen wird in s vermerkt.

Tabelle 3 gibt die Verschlüsselungsvorschrift für einfache Carbonyl-Verbindungen wieder, Tabelle 4 eine Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungsklassen der Gruppe II.

Es sind danach also zu kennzeichnen: (siehe Bild 3b):

Säureamide: R-CO-NR' <sub>2</sub> :	U = R [Y = O] V = NR' <sub>2</sub>	(n tief) (r tief)
Lactame: R-CO-NR' [ ]	U = R [Y = O] V = NR' <sub>2</sub> (Lactam)	(n tief) (r mittel)
Thiosäureester: R-CS-OR':	U = R [Y = S] V = OR'	(n flach) (q tief)
Ketoxime: R-C(=N-OH) R	U = R [Y = N-T] V = R T = OH	(n mittel) (o tief) (p mittel)
Carbaminsäureester: NR' <sub>2</sub> -CO-OR'	U = V [Y = O] V = OR' V = NR' <sub>2</sub>	(m tief) (q tief) (r tief)

Durch die Kombination mehrerer Löcher bringt dieses einfache System eine starke Erweiterung der Aussagemöglichkeiten über die benutzte Lochzahl hinaus. Verbindungen, die hiernach nicht unterscheidbar sind, z. B. sek. Aminoalkohole (R·NH·[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>OH) und prim. Aminoäther (NH<sub>2</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>OR) mit gleicher C-Atomzahl und mit gleichem Bau kommen nur selten vor, die Selektivität der Kartei wird durch diese Fälle nicht beeinträchtigt.

c) Das Grundskelett der Verbindung. (Lochpaare 4–25, Bild 3c). Das Skelett der Verbindung wird in ganz ähnlicher Weise in verschiedene Gruppen unabhängiger Bauelemente zerlegt.

	Z	X	k			l		
			tief -H(C=C)	flach -H(C=C)	mittel -OR'; -SR'	tief -R(C=C)	flach -R(C=C)	mittel -NR' <sub>2</sub> ; -Hal
f	tief	-O-	Alkohole	Enole, Phenole	Peroxyde Hydroperoxyde	Äther	Enoläther Phenoläther	O-substituierte Hydroxylamine Unterhalogenig- Säure-Ester
	flach	-S-	Mercaptane	Thiophenole	Di-, Polysulfide	aliphat. Thioäther	aromat.	Schwefel- chloride
	mittel	Acetal Orthoester Ozonid	(Halbacetale)		Ozonide	Acetale Orthoester		
g	tief	-(SO <sub>2</sub> )-			Sulfonsäuren, -ester	aliphat. Sulfone	aromat.	Sulfonsäure- amide, -halogenide
	flach	-(SO)-	aliphat. Sulfensäuren	aromat.	Sulfinsäuren, -ester	aliphat. Sulfoxyde	aromat.	Sulfinsäure- amide, -halogenide
	mittel	-X <sup>⊕</sup> (O,S,Se)				aliphat. Oxonium-, Sulfonium-, Selenoniumsalze	aromat.	
h	tief	-N=N- -N(NO)-	aliphat. (Diazoniumsalze)	aromat.	Diazohydroxyde Diazotate	aliphat. Azo-, Azoxyverbindungen	aromat.	Triazene
	flach	-P<	aliphat. prim. Phosphine*)	aromat.	phosphonige u. phosphinige Säuren	aliphat. tert. Phosphine	aromat.	Phosphinamine Halogenphos- phine
	mittel	< N <sub>2</sub>	aliphat. (Diazo-Verbindgg.)	aromat.				
i	tief	-N<	aliphat. prim.*) Amine	aromat. prim. Amine*) prim. Enamine	N-subst. Hydroxylamine	aliphat. tert. Amine	aromat. tert. Amine	Hydrazine N-Halogenverb.
	flach	-(XO)< (N,P,As)	Phosphinsäuren		Phosphonsäuren	aliphat. Amin-, Phosphin-, Arsinoxyde	aromat.	Phosphonsäure- amide, -halogenide
	mittel	-X <sup>⊕</sup> (N,P,As)	Ammonium-, Phosphonium-, Arsoniumsalze, Einteilung wie l tief bzw. h flach.					

Tabelle 2. -C-X-Z-Verbindungen

\*) Sek. Amine usw. werden wie Mischungen von prim. und tert. Aminen gelocht usw.

Y	V	
n (tief) U[Y] = R[O]	und o (tief): -R (flach): -H (mittel): -	Ketone Aldehyde cycl. Ketone
	p (tief): -OH, -OOR' -SH, -OM (flach): O-CO-R' (mittel): -	(Per)-Säuren Salze, Thiosäuren Anhydride cycl. Anhydride
	q (tief): -OR' (flach): -SR' (mittel): -	Ester Thioester Lactone
	r (tief): -NR' <sub>2</sub>  (flach): -Hal, -N <sub>3</sub>  (mittel): -	Säureamide, -hydrazide Säurehalogenide, -azide Lactame

Tabelle 3  
Verschlüsselung einfacher Carbonyl-Verbindungen  
U-CY-V = R-CO-V

V			U = R (Lochpaar n)		
			[Y = O] n tief	[Y = S] n flach	[Y = NT] n mittel
o	tief	-R	Ketone	Schwefel- Analoge	T=R,H: Aldimine, Ketimine Schiffsche Basen T=OH: Ald-, Ketoxime T=OR': Ald-, Ketoximäther T=NR' <sub>2</sub> : Hydrazone
	flach	-H	Aldehyde		
	mittel	cycl. Keton	Ringketone Chinone		
p	tief	-OH, -OOR' -SH, -OM	Carbonsäuren, -salze, Persäuren u. Thiosäuren	Schwefel- Analoge	T=OH: Hydroximsäuren
	flach	-O-CO-R'	Anhydride		
	mittel	cycl. Anhydrid	cycl. Anhydride		
q	tief	-OR'	Ester	(Thio- verbindun- gen)	T=R,H: Iminoäther T=OH: Hydroximsäure- ester
	flach	-SR'	Thioester		
	mittel	Lacton	Lactone		
r	tief	NR' <sub>2</sub>	Säureamide, -hydrazide	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C}-\text{V} \end{array}$	T=R,H: Amidine T=NR' <sub>2</sub> : Hydrazidine
	flach	-Hal -N <sub>3</sub>	Säurehalogenide, -azide		
	mittel	-Lactam	Lactame		
V			U = V (Lochpaar m)		
			[Y = O] m tief	[Y = S] m flach	[Y = NT] m mittel
o	tief	-R			
	flach	-H			
	mittel	cycl. Keton			
p	tief	-OH, -OOR' -SH, -OM	Carbonate, Thiolcarbonate, Percarbonate, gemischte Kohlensäureanhydride	Analoge (Thio- verbindun- gen)	
	flach	-O-CO-R'			
	mittel	cycl. Anhydrid			
q	tief	-OR'	Dialkylcarbonate U' = Hal: Chlorkohlensäureester U' = NR' <sub>2</sub> : Urethane Dithiokohlensäureester	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{V}-\text{C}-\text{V} \end{array}$	Isocyan säureester
	flach	-SR'			
	mittel	Lacton			
r	tief	-NR' <sub>2</sub>	U' = NR' <sub>2</sub> : Harnstoffe Phosgene		Guanidine
	flach	-Hal -N <sub>3</sub>			
	mittel	-Lactam			

Tabelle 4  

$$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagup \\ \text{U}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{V} \end{array}$$
 -Verbindungen

Generell wird das einmalige Auftreten eines Merkmales tief, mehrfaches Auftreten flach gelocht, seltenere Spezialfälle sind in der mittel-Spalte untergebracht.

Es werden folgende Merkmalsgruppen unterschieden: Verzweigungs- und Sättigungsgrad in Kohlenstoffketten,

Anordnung, Größe, Bindungszustand und Heteroatome in Ringen, Zahl und Stellung der Substitutionen.

Im einzelnen lassen sich folgende Begriffe verschlüsseln: (Die Bedeutung der einzelnen Felder geht aus den aufgedruckten Symbolen hervor).

α) in Ketten:

Die Zahl der unverzweigten C-Ketten (eine oder mehrere) ohne Rücksicht auf die Substitution: L 4  
der Verzweigungsgrad einzelner C-Atome: L 5

β) in acyclischen Mehrfachbindungen:

endständige verzweigte oder unverzweigte Doppelbindungen: L 6  
mittelständige verzweigte oder unverzweigte Doppelbindungen: L 7  
die Zahl von C≡C-Dreifachbindungen: L 8

Konjugation von Mehrfachbindungen in Ketten bzw. mit / unter aromatischen Ringen: L 9

Als Sonderfälle treten auf:

- 4 (mittel): unsubstituierte Seitenketten an Ringen
- 5 (mittel): geminale, angulare oder Brücken-Systeme
- 6 (mittel): exocyclische endständige Doppelbindungen
- 8 (mittel): mehrere isolierte Doppelbindungen
- 9 (mittel): gekreuzte oder kumulierte Doppelbindungen).



wird eine Karte benutzt, die an Stelle des Gerüstschlüssels einen alphabetischen Schlüssel trägt, sich aber im übrigen nicht von der Normalausführung unterscheidet. (Sonderkarte B, Tabelle 6). Der Schlüssel wird im Abschnitt B näher erläutert, er kann selbstverständlich auch durch einen individuellen Zahlenschlüssel, z. B. nach einem Dekadensystem ersetzt werden.

Referate	Rahmen	Farbe	Name der Karte	Nr. der Leerkarten	
				dtsh.	engl.
Literatur dtsh. engl.	dtsh. Literaturkarte engl. Literaturkarte	chamols chamois	Literaturkarte d Literaturkarte e	110 —	— 120
Substanzreferat aus Literatur oder Reinspektren englisch (einsprachig)	dtsh. Substanzk. (A)	weiß rot	Ramankarte d IR-Karte d	211 212	— —
	dtsh. Sonderk. (B)	rot	IR-Karte ds	312	—
	engl. Substanzk. (A)	weiß rot	Ramankarte e IR-Karte e	— —	221 222
	engl. Sonderk. (B)	rot	IR-Karte es	—	322

Tabelle 6. Randlochkartei der Molekülspektroskopie  
Organisationsschema

Schema der Bezifferung:

1. Ziffer = Kartenrahmen 2. Ziffer = Sprache 3. Ziffer = Farbe
- |                     |            |           |
|---------------------|------------|-----------|
| 1 Literaturkarte    | 1 deutsch  | 0 chamols |
| 2 Substanzkarte (A) | 2 englisch | 1 weiß    |
| 3 Sonderkarte (B)   |            | 2 rot     |

Das geschilderte Markierungsprinzip für die Konstitution der Randlochkarten ist auch geeignet, ein System für die Ordnung und Ablage von Kurvenblättern oder Substanzproben nach der chemischen Konstitution abzugeben.

Die Bezifferung der gekerbten Löcher an der Längsseite und an der Querseite (Buchstaben) liefert — bei 21 bzw. r endend — ein Ordnungsschema, das — ähnlich wie das Beilstein-System — durch die Ziffern in Klassen für das Molekülgerüst, durch die lateinischen Buchstaben in Untergruppen für die Substituenten eingeteilt ist und eine Einordnung nach der „spätesten Systemstelle“ ermöglicht. Die Art der Kerbung tief, mittel, flach gibt man durch die Kurzzeichen t, m, f an. Die Kohlenstoffzahl wird nicht als Chiffre wiedergegeben, sondern einfach als letzte Zahl in Klammern.

Z. B. liest man die Bezifferung der gelohten Felder ab für Chinolin 21 (t), 18 (m), 17 (t), 14 (f), 11 (t), 9 (f); b (m); (9)

Es steht also als Heterooyolus hinter dem Aromaten Naphthalin 17 (f), 14 (f), 11 (t), b (t); (10)

Das alicyolische Dekalin 15 (f), 14 (f), 11 (t), b (t); (10)

folgt früher und noch früher z. B. n-Decan  $H_3C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$  4 (t), b (t); (10)

Innerhalb einer Klasse (gleiche Ziffern) reihen sich die Substanzen nach den Substituenten (lateinische Buchstaben) z. B.

Naphthol 17(f), 14(f), 11(t), f(t), k(f); (10)

Naphthylamin 17(f), 14(f), 11(t), i(t), k(f); (10)

Naphthoesäure 17(f), 14(f), 11(t), n(t), p(t); (11)

## B. Literaturkarte

Während die „Spektralkarte“ einen allgemein verwendbaren Substanzschlüssel enthält und erst durch die Kennzeichnung des Spektrums ihren spezifisch spektroskopischen Charakter bekommt, ist die „Literaturkarte“ von vornherein auf Probleme der Molekülspektroskopie zugeschnitten. Sie enthält im Karteninneren ein Referat der zugrunde liegenden Arbeit und die bibliographischen Angaben.

Am Rande sind verschlüsselt:

- |  |          |
|--|----------|
| 1.) Autorenname  | (L 1—30) |
| 2.) Jahreszahl (Dezimalschlüssel)  | (C—M)    |
| 3.) Allgemeine Angaben über den Inhalt der Arbeit (Analyse, Sammelarbeit usw.) | (N—U)    |

- |  |       |
|--|-------|
| 4.) Spektralgebiet und -methode  | (c—o) |
| 5.) Aggregatzustand der Probe  | (p—u) |
| 6.) Einzelheiten über benutzte Apparatur, Methode, theoretische Begriffe der Spektroskopie (33—61) |       |

Die Autorenverschlüsselung gelingt mit einem achtundzwanzigstelligen, einzeiligen Dreiecksschlüssel. Dieser ist auf der Kartenrückseite aufgedruckt: Jeder Buchstabe

wird — ähnlich den Zahlen — durch eine Zweier-Kombination gekennzeichnet. Diese ergibt sich bei Verlängerung der Buchstabenfelder zum Lochrand.

Durch tiefe Lochung können die 3 Anfangsbuchstaben des 1. Autors eindeutig gekennzeichnet werden. Überlagernd werden die 3 ersten Buchstaben des 2. Autors und der Anfangsbuchstabe des Vornamens des 1. Autors flach geloht.

Beispiel: Meyer, F. und Schulze, W.:

Lochungsvorschrift: 30, 27; 16, 15; 9, 8 (tief) = M—EY—E  
28, 24; 21, (16); (9), 7; 2, 1 (flach) =  
SCH—U—L; F.

Man kann auf diese Weise — durch flaches Einstechen — auch Arbeiten finden, bei denen die Reihenfolge der Autoren nicht bekannt ist, die Koinzidenz an einzelnen Stellen (z. B. 16,9) beeinträchtigt die Selektivität nur unwesentlich.

Die in der Arbeit benutzte Methode wird durch Tieflochung gekennzeichnet, wenn die Arbeit sich speziell mit spektroskopischen Problemen beschäftigt, Flachlochung charakterisiert Arbeiten, in denen neben anderen Dingen z. B. auch ein Spektrum veröffentlicht ist. Die benutzte Meßanordnung wird in jedem Falle in den Löchern 49—60 (tief) gekennzeichnet. Ist darüber hinaus irgendein spezielles Problem der Meßtechnik (L 33—47 tief) angeschnitten, so wird neben dem Merkmal das „Gruppenhalteloch“ 61 flach gekerbt. Bei speziellen Begriffen des Bereiches L 49—59 (flach) wird 61 tief gekerbt. In gleicher Weise wird L 48 (flach) als Gruppenhalteloch für Begriffe aus den Grundlagen der Molekülspektroskopie (L 33—47 flach) benutzt.

## C. Kopplungsgruppen

Zur Kopplung der Substanzkarten mit den zugehörigen Literaturkarten müssen Kopplungselemente vorgesehen werden, die einer Zusammenführung beider Kartenarten dienen.

Zu diesem Zweck sind die Literaturkarten fortlaufend numeriert. Jede in einer Arbeit untersuchte Substanz erhält auf ihrer Substanzkarte die gleiche Zahl, eine Anhängsziffer unterscheidet die einzelnen Körper innerhalb einer Arbeit. Substanzkarten ohne zugehörige Literaturkarten erhalten keine Literaturnummer. Die sortiermechanische Kopplung kann von der Substanzkarte zur Literaturkarte über die Jahreszahl und die Autorenverschlüsselung verlaufen. Beide sind zu diesem Zweck auf der Karte angegeben. Umgekehrt findet man die Substanzkarten zu einer Literaturkarte über den Konstitutionsschlüssel.

## D. Kartenübersicht

Abschließend soll noch einmal ein Schema gegeben werden, das die einzelnen Kartenarten für die beiden vorgesehenen Ausgaben zeigt (Tab. 6). Die Bedeutung der Kennziffern ist am Schluß der Tabelle angegeben. Es kann daran gedacht werden, später bei Bedarf Substanz-

karten herzustellen, die lediglich den Schlüsselaufdruck, aber keine spektroskopischen Kennzeichen tragen, sie könnten zur Registrierung beliebiger Daten organischer Verbindungen dienen.

### III. Schlußbemerkungen

Das Schlüsselssystem, das hier vorgelegt wird, ist endgültig. Es ist in längeren Versuchen an einer großen Zahl von Substanzen erprobt und danach in allen Einzelheiten in einer ausführlichen „Anleitung“<sup>6)</sup> festgelegt, die u. a. das Verfahren bei der Verschlüsselung zweifelhafter Fälle und eine Reihe zur Klarheit des Schlüssels erforderlicher Definitionen bringt. Um aber denjenigen Benutzern, die in bestimmten Spezialgebieten eine feinere Unterteilung erzielen möchten oder aus anderen Gründen das vorgeschlagene Schlüsselssystem variieren wollen, diese Möglichkeiten offen zu lassen, werden die Karten zunächst umgekehrt ausgeliefert werden. Die von der Redaktion vorgenommene Verschlüsselung wird durch eine Umrandung im jeweiligen Schlüsselfeld und durch eine Markierung der Lochung am Kartenrand gekennzeichnet, so daß die Kerbung im Nor-

malfall mechanisch möglich ist. Es sei aber darauf hingewiesen, daß Abänderungen erst nach sehr sorgfältiger Prüfung vorgenommen werden sollten, da einmal getroffene Festlegungen später nicht mehr ohne Auswechslung von Karten zu ändern sind.

*Die Arbeitsgruppe zur Dokumentation der Molekülspektroskopie betrachtet es als eine angenehme Pflicht, allen Mitarbeitern und Fachgenossen auf deutscher und englischer Seite für ihre Arbeit und zahlreiche Anregungen zu danken. Entscheidende, von einander unabhängige Beiträge zum Schlüsselssystem lieferten Dr. Kienitz, Prof. Dr. Luther und Prof. Dr. Pestemer. Die Koordinierung, die organisatorischen Entscheidungen und der Ausgleich der verschiedenartigen Interessen lagen in der Hand von Prof. Dr. Kaiser. Darüber hinaus ist der Herren Prof. Dr. Klemm, Dr. Klever, Prof. Dr. Pietsch, Dr. Richter und Dr. Thompson für ihren Rat und ihre tätige Hilfe bei der Entwicklung des Vorhabens sowie der Bereitstellung eines Forschungszuschusses durch das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen zu gedenken.*

Eingeg. am 4. August 1955 [A 645]

## Über die Gewinnung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen

Von Prof. Dr. G. KORTÜM und Dipl.-Phys. G. SCHREYER

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Das in früheren Untersuchungen entwickelte Meßverfahren zur Ermittlung „typischer Farbkurven“ aus Reflexionsmessungen war auf solche Fälle beschränkt, in denen das Absorptionsvermögen der untersuchten Stoffe genügend klein war, daß Fälschungen der gewonnenen Spektren durch Anteile regulärer Reflexion auszuschließen waren. Durch Mischen der zu untersuchenden Stoffe mit einem geeigneten, nichtabsorbierenden Vergleichsstandard kann man erreichen, daß sich dieses Verfahren auf Stoffe mit beliebiger Absorption ausdehnen läßt. Es wird gezeigt, daß für diese „Mischungen“ die Schuster-Kubelka-Munksche Funktion  $f(R_{\text{diff}})$  dem molaren Extinktionskoeffizienten exakt proportional ist, so daß die  $\log f(R_{\text{diff}})$ - $\lambda$ -Kurven die typischen Farbkurven der untersuchten Stoffe darstellen. Dieses Verfahren bedeutet demnach eine wertvolle Bereicherung der Meßmethodik auf dem Gebiet der Absorptionsspektroskopie. Als Beispiele werden die typischen Farbkurven einiger Pigmentfarbstoffe wiedergegeben.

### Problemstellung

In neuerer Zeit wird das Reflexionsvermögen fester Stoffe in zunehmendem Maße zur Charakterisierung und Normung industrieller Produkte aller Art herangezogen. Das Verfahren wurde ursprünglich zur Bestimmung des sog. „Weißgehaltes“ von Deckfarben oder von Papier- und Textilproben entwickelt, dann aber auch zur Charakterisierung der „Farbe“ fester Stoffe benutzt, indem man das relative spektrale Reflexionsvermögen bezogen auf einen Weiss-Standard untersuchte. Dafür sind sowohl visuelle wie photographische und lichtelektrische Meßmethoden entwickelt worden<sup>1)</sup>. Im allgemeinen begnügt man sich dabei mit der Angabe, wieviel Prozent der auffallenden Strahlung der zu untersuchende Stoff im Verhältnis zu einem nicht absorbierenden Standard in den interessierenden Spektralgebieten reflektiert. Für manche Zwecke wie z. B. zur Normung technischer Materialien reicht dieses Verfahren aus. Man mißt in diesem Fall die Gesamtreflexion, die sich aus zwei Anteilen zusammensetzt<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Vgl. dazu G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Berlin 1955, S. 222 ff. und 332 ff.

<sup>2)</sup> Vgl. G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforschg. 2a, 652 [1947] u. die dort angegebene Literatur.

1. Der reguläre Anteil (Oberflächen- oder Spiegelreflexion) ist bei senkrechtem Einfall der Strahlung durch die Fresnelsche Gleichung

$$R_{\text{reg.}} = \frac{\Phi_{\text{refl.}}}{\Phi_{\text{einf.}}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 x^2}{(n+1)^2 + n^2 x^2} \quad (1)$$

gegeben, worin  $n$  den Brechungsindex und  $x$  den Absorptionskoeffizienten, definiert durch

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-4\pi n x s / \lambda_0}$$

darstellt ( $s$  = Schichtdicke,  $\lambda_0$  = Wellenlänge im Vakuum). Für große Werte von  $x$ , d. h. für starke Absorption, nimmt  $R$  Werte in der Nähe von 1 an, Stoffe mit großer Absorption zeigen deshalb auch ein großes Oberflächen-Reflexionsvermögen, wie es von Metallen her bekannt ist.

2. Der diffuse Anteil der Reflexion kommt dadurch zustande, daß die Strahlung in die Schicht eindringt, dabei zum Teil absorbiert wird und nach mehrfacher Streuung an den einzelnen Partikeln der Schicht an die Oberfläche und auf den Empfänger zurückgelangt.

Der relative Betrag dieser Anteile hängt außer von  $x$  noch von der Korngröße des untersuchten Pulvers ab, wie eine Reihe neuerer quantitativer systematischer Unter-