

Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker

vom 9. bis 13. Juli 1957 in Freiburg i. Br.

Nach zweijähriger Pause¹⁾ trafen sich auf Einladung von Prof. Dr. R. Mecke etwa 500 Spektroskopiker aus Europa und Übersee in Freiburg, wo n rund 120 Vorträgen die neuesten Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der IR- und UV-Spektroskopie sowie der Mikrowellen- und magnetischen Kernresonanzspektroskopie mitgeteilt wurden. Über jedes Teilgebiet wurde außerdem ein zusammenfassendes Hauptreferat gehalten. Neben den hier referierten Vorträgen wurde u. a. über die Einflüsse der Umgebung (Druck, Temperatur) auf IR- und Ramanspektren berichtet; ferner über apparative Entwicklungen auf dem Gebiet des fernen IR, die Registrierung von Raman-Spektren, die Messung von Intensitäten sowie über Gitterspektrographen zur Gewinnung von Spektren extrem hoher Auflösung. Einen weiten Raum nahm die theoretische Auswertung von Spektren zur Gewinnung von Molekeldaten ein.

Aus den Vorträgen:

Infrarotspektroskopie

H. W. THOMPSON, Oxford: *Intensitätsmessungen im Infrarot.*

Die Untersuchung der Intensität von Schwingungsbanden ist hauptsächlich aus folgenden Gründen wichtig: 1. ist es bei quantitativen Untersuchungen notwendig, für einen einwandfreien Untergrund zu sorgen und experimentelle Bedingungen zu finden, unter denen die Meßergebnisse verschiedener Laboratorien untereinander verglichen werden können; 2. ist es u. U. möglich, den polaren Anteil der Bedingungen zu berechnen; 3. läßt sich prüfen, inwieweit bei Strukturuntersuchungen die Intensität einer Bande eine Schlußfolgerung, die man aus der Frequenzlage zieht, bestärken kann. — Die Formen verschiedener Absorptionskurven sind in Beziehung gesetzt worden zum Auflösungsvermögen in Abhängigkeit von der Struktur. Messungen an Schwingungsbanden im Grundton und Obertongebiet wurden verglichen mit Struktur-faktoren in bestimmten Molekeln, ebenso ist der Einfluß der Lösungsmittel auf die Breite und die Intensität der Banden untersucht worden.

C. C. FERRISO, Amsterdam: *Die absolute Intensität des Ammonium-Ions, gemessen in Preßlingen verschiedener Alkalihalogenide.*

Die absolute integrale Intensität der Grundschnwingungen des Ammonium-Ions im IR ist durch Messung des Flächenbedarfs der Absorptionsbande bestimmt worden. Es wurden Preßlinge verwendet, die aus einer festen Lösung von Ammoniumhalogenid in Alkalihalogenid hergestellt waren. In diesen festen Lösungen sind die Spektren isolierter Ammonium-Ionen in einem Feld des Gastgitters beobachtet worden. Die Intensitäten, die durch Messungen in KCl, KJ, CsCl und CsJ erhalten wurden, werden mit denen verglichen, die durch Ausmessung des Spektrums eines Filmes des reinen Ammoniumhalogenids erhalten wurden. Untersuchungen an Preßlingen aus einem mechanischen Gemisch von Ammonium- und Alkalihalogenid, ergaben keine zuverlässigen Intensitätswerte.

Die gemessenen Werte der Intensität werden für das umgebende Dielektrikum durch den Brechungsindex des Alkalihalogenids korrigiert. Die Änderung des Dipolmomentes des Ammonium-Ions, hervorgebracht durch eine gegebene Änderung der Symmetriekoordinate $R \frac{\delta \mu}{\delta R}$, wird berechnet.

G. C. PIMENTEL, Berkeley: *Aussichten und Probleme der „Matrix-Isolationsmethode“ für spektroskopische Untersuchungen.*

Molekeln von spektroskopischem Interesse werden in einer Matrix von festem Argon (oder von anderem inerten Material) bei niedriger Temperatur (4° oder 20°K) suspendiert. Für IR-Untersuchungen hat diese Methode große Aussichten. Einige der möglichen Anwendungen und einige Probleme, die dabei aufgetaucht sind, werden beschrieben.

Spektroskopische Untersuchungen: a) Bei monomolekularen Einheiten lassen sich bei extrem tiefer Temperatur durch Bandenverschmälerung oft sich überlappende Banden feststellen, ohne daß wie im Kristall Aufspaltungen auftreten. b) IR-Untersuchung wasserstoffbrücken-gebundener Molekeln. Einzelne polymere (dimere, trimere usw.). Einheiten sind identifizierbar, weil die extreme Breite der Wasserstoff-Valenzschwingungs-

bande vermindert ist. c) Es wurde eine Methode ausgearbeitet, nach der freie Radikale in beträchtlicher Menge so konzentriert werden können, daß genügend Zeit für eine spektroskopische Untersuchung zur Verfügung steht. So wurde die IR-Absorption von zwei freien Radikalen entdeckt: NH_2 und N_3 . d) Primärschritt bei Photolyseprozessen. Wenn die Substanz in einer Matrix photolysiert wird, werden Reaktionen über den ersten Schritt hinaus verhindert. e) Ungewöhnliche chemische Substanzen können dargestellt und identifiziert werden. Weiter kann die Kinetik von chemischen Reaktionen mit Aktivierungsenergien von der Größenordnung 1–3 Kcal untersucht werden.

Technische Probleme: a) Einfluß der Matrixumgebung. Bei allen Untersuchungen ist festzustellen, ob Molekelstruktur und Molekeleigenschaften denjenigen unter normalen Bedingungen entsprechen. b) Temperaturkontrolle und -Messung sind besonders kritisch während der Kondensation der Substanz und chemischen Reaktionen.

F. OSWALD, Erlangen: *Zur Bestimmung der optischen Konstanten von Substanzen mit hohem Brechungsindex im Infrarot.*

Das hohe Reflexionsvermögen von Substanzen mit hohem Brechungsindex, z. B. Halbleitern, muß bei der Wahl der Aufnahmemethode berücksichtigt werden. Bei Zweistrahlgeräten empfiehlt es sich, zwei Proben verschiedener Dicke in beide Strahlengänge zu bringen, bei Einstrahlgeräten Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen getrennt aufzunehmen. Bei sehr kleinen ($K \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$) und auch sehr großen ($K > 1000 \text{ cm}^{-1}$) Absorptionskonstanten wird es wichtig, die Dicke der Proben optimal zu wählen. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeiten bei der Bestimmung der Durchlässigkeit und des Reflexionsvermögens wurde die günstigste Schichtdicke sowie der relative Fehler der Absorptionskonstanten in Abhängigkeit von K berechnet und in Kurvenform dargestellt.

W. J. ORVILLE-THOMAS und A. E. PARSON, Aberystwyth: *Die Anordnung der Stickstoff-Atombindung.*

In monomeren hydroxyl-haltigen Verbindungen hat die freie OH-Schwingungsfrequenz einen größeren Wert, als die entsprechenden OH-Frequenzen in Molekeln mit Wasserstoffbrücken-Bindung. Das Sinken von $\nu(\text{OH})$ ist die direkte Folge einer Verlängerung der OH-Bindung, wodurch der polare Anteil der Bindung wächst.

Ein ähnliches Absinken der Frequenz sollte man auch für die stretching-Schwingung der NH_2 -Gruppe beim Übergang von monomeren Aminen mit freier NH_2 -Gruppe zu monomeren Amiden erwarten, bei denen eine Wasserstoffbrücken-Bindung zum Carbonyl-Sauerstoff auftritt, erhält jedoch eine Änderung in entgegengesetzter Richtung.

In Methylamin zeigt der Stickstoff beinahe sp_2 -Hybridisierung, während im Formamid fast sp_2 -Hybridisierung vorliegt. Die Änderung der Hybridisierung beim Übergang von nichtplanarer (Methylamin) zu planarer (Formamid) Anordnung der Stickstoff-Atombindung erklärt zum großen Teil die höheren Frequenzen der NH_2 -Gruppe in den Formamiden. Somit scheint die stretching-Schwingung der NH_2 -Gruppe ein empfindliches Kriterium für die Planarität, bzw. allgemein die Konfiguration der Stickstoff-Atombindung zu sein.

H. W. MORGAN, P. A. STAATS und J. H. GOLDSTEIN, Oak Ridge, Tenn.: *Die Infrarotspektren von mit Deuterium und Tritium substituierten Ammoniak-Molekeln.*

Die Absorptionsspektren von neun Isotopen-Ammoniak-Molekeln, einschließlich NHD₂, werden mit einem Prismenspektroskop im Bereich von 5000–500 cm^{-1} untersucht. Der größte Teil der Normalschwingungen wurde den beobachteten Banden zugeordnet. Mit Hilfe des Zweistrahlensystems und mit vier Küvetten, die verschiedene Isotopengemische enthielten, gelang es, das Spektrum jedes der drei Molekeln NH_2D , NHD_2 und ND_3 rein und frei von der Absorption der anderen Isotopenmolekeln zu erhalten. Eine Normalkoordinatenanalyse wurde unter Korrektur der Anharmonizität ausgeführt, die durch Anwendung von modifizierten „spektroskopischen Massen“ bei Berechnung der Elemente der G-Matrix in die Rechnung gebracht wird. Vorausberechnete und beobachtete Frequenzwerte stimmen gut überein und beweisen erneut, daß im ND_3 ein Bandenzentrum von ν_3 angenommen werden muß.

¹⁾ Die letzte Tagung fand 1955 in Oxford statt, vgl. diese Ztschr. 68, 183 [1956].

D. HADZI, Ljubljana: Absorptionsbanden verschiedener Typen von CNH-Gruppen im Infrarot.

CN-stretching- und NH-Deformationsbanden in sekundären aliphatischen und aromatischen Aminen, an substituierten Hydroxamsäuren sowie an Hydrazonen ermöglichen es durch Vergleich mit Spektren der deuterierten Verbindungen, eine Bande bei 1450 cm^{-1} in den Spektren sekundärer aliphatischer Amine einer NH-bending-Schwingung zuzuordnen, während die CN-stretching-Bande zusammen mit anderen Skelettschwingungen auftritt. In aromatischen Aminen dagegen koppelt die CN-stretching mit der NH-bending-Schwingung, wodurch Banden bei 1260 cm^{-1} bzw. 1520 cm^{-1} erscheinen. Die Spektren der Hydroxamsäuren, besonders von Interesse wegen ihrer Beziehung zu den Spektren der Amide, enthalten eine Bande bei 1550 cm^{-1} , offenbar analog der Amid-II-Bande und eine weitere Bande zwischen 1360 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} , die der CN-stretching-Schwingung zugeordnet wird. Letztere ändert ihre Lage bei der Deuterierung nicht. Unter den Phenylhydrazonen zeigen nur die Chinonhydrazone einige übereinstimmende Banden, während es bei den anderen schwierig ist, bestimmte Banden den Schwingungen der CNH-Gruppe zuzuordnen.

J. BARRANS, A. MUNOZ, J. NAVECH und F. MATHIS, Toulouse: Die N-O-Einfachbindung in einigen Hydroxylamin-Derivaten.

Die IR-Untersuchung von Hydroxylamin-Derivaten ergab, daß primäre: $\text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{OH}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$) und sekundäre Hydroxylamine: $\text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{OH}$ ($\text{R}=\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ und $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ mit $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) eine Absorptionsbande zwischen 910 und 920 cm^{-1} besitzen, die vielleicht der N-O-Gruppe zukommt.

Bei den Oximen: $\text{R}-\text{C}(\text{R}')=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{NH}-\text{OH}$ oder $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, liegt diese Bande zwischen 940 und 960 cm^{-1} , im Fall des Chlorbenzaldoxims $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ ist sie auf 920 cm^{-1} erniedrigt.

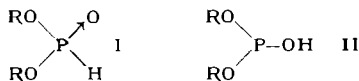
Bei den Amidoximen: $\text{R}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})$) variiert die Lage dieser Bande zwischen 910 und 960 cm^{-1} . Eine Doppelbindung in Nachbarschaft der N-OH-Gruppe scheint wenig Einfluß auf die Lage der N-O-Bande zu haben. Die Resultate entsprechen denen anderer Autoren für Hydroxylamin (N-O, 912 cm^{-1}) und für einige Oxime (gegen 940 cm^{-1}). Die Frequenz der N-O-Schwingung in einigen Aminoxiden ist wenig verschieden von den hier gefundenen ($950-970\text{ cm}^{-1}$).

W. LÜTTKE, Freiburg i. Br.: Infrarot-Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen.

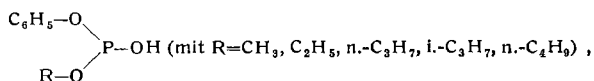
Durch IR-Messungen an Indigo-Farbstoffen (besonders an ihrer C=O-Frequenz) sollten die Ladungsverteilung der Molekeln ermittelt und damit die intensive Farbe der Indigoide verständlich gemacht werden. Die spektrale Lage der C=O-Frequenz, die ein Bild von der Elektronenverteilung im Grundzustand gibt, wird wesentlich von Natur und Bindungszustand des Ring-Heteroatoms sowie durch Art und Stellung der Substituenten an den Phenyl-Ringen bestimmt. Die $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$ -Wechselwirkung bei Indigo beeinflusst die Lage der C=O-Frequenz nur geringfügig; bei Dehydroindigo wird eine auffällig hohe Carbonyl-Frequenz gefunden. Die beobachteten Daten wurden auf der Grundlage der M.O-Theorie diskutiert.

R. WOLF, R. und F. MATHIS, Toulouse: Struktur einiger Dialkylphosphorsäureester.

Für Diester der Phosphorigen Säure $(\text{RO})_2\text{P}-\text{OH}$ sind die Formeln



möglich, von denen nach bisherigen Untersuchungen Phosphonat-Struktur I weitaus überwiegt. Indessen besaßen fast alle untersuchten Ester zwei aliphatische Reste. Vortr. haben die IR-Spektren von Estern folgenden Typs untersucht:



die vorwiegend als Phosphorsäureester II vorliegen. Als Beweis dient eine assoziierte OH-Bande, die beim Verdünnen in eine freie OH-Bande übergeht. Vorläufige Messungen der Integralabsorption der OH-Bande zeigen, daß ihre Intensität viel größer ist als die von alkoholischem OH.

H. SIEBERT, Clausthal: Das Schwingungsspektrum der Amidosulfonsäure.

Im Raman- und IR-Spektrum der Amidosulfonsäure werden neun Frequenzen beobachtet, die man als Grundschnwingungen ansprechen kann. Mit den Spektren der analogen Molekeln $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und $(\text{OH})_2\text{SO}_2$ besteht keine Ähnlichkeit, so daß die Zwitterion-Struktur $\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$ vorliegt, was sich durch Vergleich mit dem isosteren Ion CH_3SO_3^- ergibt. Die Valenzkraftkonstante der (SN)-Bindung ist im NH_3SO_3 um 30% niedriger als im Ion NH_2SO_3^- , worauf die Hydrolysierbarkeit der Stickstoff-Sulfonsäuren in saurem Medium beruht. Schwingungsspektroskopisch nimmt die Amidosulfonsäure eine Mittelstellung zwischen dem Ion NH_2SO_3^- und dem SO_3 ein, was an Hand des entsprechenden spektralen Übergangs gezeigt werden kann. So erklärt sich der ungewöhnlich große (OSO)-Valenzwinkel von 117° .

H. SPIESECKE und R. MECKE, Freiburg i. Br.: Über die IR-Spektren von Schwefel-Stickstoffverbindungen (Sulfamid und Sulfimid).

Das Schwingungsspektrum des Sulfamids läßt sich durch Vergleich mit den Spektren methylsubstituierter Sulfamide und ähnlich gebauter Molekeln zuordnen. Die Lage der S-N-Valenzschwingung wird diskutiert. Das IR-Spektrum des Sulfimids erlaubt Aussagen über die Symmetrie des S-N-Sechsrings.

I. R. BARCELO, M. P. JORG und C. OTERO, Madrid: Spektroskopische Untersuchungen der monotropen Formen von Monochloressigsäure.

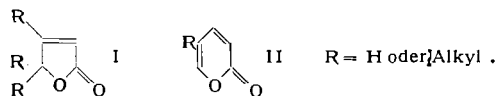
Monochloressigsäure ist trimorph. Nur die α -Form ist beständig, während die anderen metastabil sind. Die IR-Spektren der α - und β -Form sind untersucht worden, das der γ -Form wegen der großen Unbeständigkeit noch nicht. Die Spektren der α - und β -Form unterscheiden sich. Die Grundschnwingungen der Monochloressigsäure sind zugeordnet worden. Danach berühren die Verschiebungen, die beim Übergang von der α - in die β -Form beobachtet werden, hauptsächlich die Frequenzen, die mit der Carbonyl-Gruppe gekoppelt sind, ganz besonders die der OH-Gruppe, was an deuterierten Derivaten, die ebenfalls in α - und β -Form vorkommen, bestätigt wurde. Die zwei kristallinen Formen unterscheiden sich in der Struktur der intermolekularen Dimeren (oder Polymeren). Die α -Form ist als Dimeres mit zwei Wasserstoffbrücken-Bindungen anzusprechen. In der β -Form kommt diese zwischenmolekulare Bindung wahrscheinlich nicht durch doppelte Wasserstoffbrücken-Bindung zustande, da die OH-Gruppen hier eine größere Beweglichkeit zeigen.

L. J. BELLAMY und R. L. WILLIAMS, Waltham Abbey: Polare Effekte in α -halogenierten Carbonyl-Verbindungen.

Die Carbonyl-Frequenzen von chlorierten Ketonen wurden im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand gemessen und die Einflüsse der Temperatur sowie von Lösungsmitteln verschiedener Polarität untersucht. Rotationsisomere treten in mono- und dihalogenierten Ketonen auf und führen zum Auftreten von zwei Carbonyl-Banden; in α,α -dihalogenierten Verbindungen treten mehrere Banden auf. Banden von merklich höherer Frequenz als im Grundketon rühren nur von solchen Konfigurationen her, bei denen das Halogen-Atom in cis-Stellung zur Carbonyl-Gruppe steht und auch räumlich ihr nahe benachbart ist. In anderen Konfigurationen zeigt das Halogen-Atom keinen Einfluß auf die Carbonyl-Frequenz. Dies wird gedeutet mittels eines einfachen elektrostatischen Feldeffektes, womit auch andere anomale Frequenzen in Halogenketonen, Estern und Amiden erklärt werden. Eine halbquantitative Näherung hat gezeigt, daß die beobachtete Frequenzverschiebung gut mit der unter der Annahme eines solchen einfachen Feldeffektes zu erwartenden übereinstimmt.

R. N. JONES, T. ITO und C. L. ANGELL, Ottawa: Die C=O-Valenzschwingung in ungesättigten Lactonen.

Die IR-Spektren von natürlich vorkommenden Verbindungen mit ungesättigter Lacton-Struktur zeigen Anomalitäten im Gebiet der C=O-Valenzschwingungsbanden. Ähnliche Effekte werden bei einigen Modellschubstanzen beobachtet (I, II):



Diese zeigen zwei starke Banden zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} . Eine Bande hat die erwartete Lage, die andere liegt 15–40 cm^{-1} höher. Die Intensitäten variieren mit der Polarität des Lösungsmittels. In CS_2 , CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ist die Bande bei höherer Frequenz, in CHCl_3 , CH_3OH und CH_3CN diejenige bei niedrigerer Frequenz intensiver. In Lösungsmittelgemischen ($\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$) ändern sich die relativen Intensitäten mit der Zusammensetzung. Sie hängen nicht von der Konzentration, aber von der Temperatur ab. Molekulargewichtsbestimmungen (an einer Verbindung) machen das Vorliegen von Monomeren in beiden Gruppen von Lösungsmitteln wahrscheinlich. Die Strukturen der Modellverbindungen schließen Keto-Enol- oder andere tautomere Gleichgewichte aus. Die Effekte können – allerdings nicht befriedigend – erklärt werden a) durch *Fermi*-Resonanz oder b) durch Gleichgewichte zwischen Konformationsisomeren. Ähnliche Effekte zeigen einige Verbindungen, die keinen Lacton-Ring enthalten, z. B. Säureanhydride, Cyclopentanon, 3-Phenylcyclopentanon, Benzoylchlorid, Succinimid, 1,3-Indandione und 4-Catecholphtalat.

J. DESCHAMPS und M. L. JOSIEN, Bordeaux: $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz und Moleküldiagramme: Ketone mit Fulven-Struktur.

Im Gegensatz zu polycyclischen p-Chinonen, führt die Kondensation eines Benzol-Ringes mit dem fünfgliedrigen Cyclopentadienon-Ring zu einer Erniedrigung der $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz. Die Moleküldiagramme einer Anzahl von Ketonen mit Fulven-Struktur wurden unter Verwendung der bei den p-Chinonen benutzten Parameter berechnet. Die Werte der Bindungsindizes $\rho\text{C}=\text{O}$ machen das Absinken der $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz beim Übergang von Cyclopentadienon zum Indon und Fluorenon verständlich, ebenso wie sie die Erhöhung bei den p-Chinonen anzeigten. Demnach wirkt sich die Konjugation der C–O-Gruppe ganz verschieden aus, je nachdem, ob sie an einem Fünf- oder an einem Sechsring steht. Wenn man an Fluorenon einen weiteren Benzol-Ring so anhängt, daß man einen konkaven Winkel zur Carbonyl-Gruppe hin erhält, sinkt die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz weiter stark ab. Theoretische Rechnungen in der gewöhnlichen Näherung erlauben nicht, diesen Effekt vorauszusehen. Man kann daran denken, daß der Benzol-Ring wegen seiner räumlichen Nähe durch einen „sterischen Feldeffekt“ eine Störung auf die Carbonyl-Gruppe ausübt.

J. M. LEBAS, CH. GARRIGOU-LAGRANGE und M. L. JOSIEN, Bordeaux: C–H-Valenzfrequenzen von mono- und disubstituierten Benzol-Derivaten; ihre Abhängigkeit vom Substituenten.

In den Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ist die CH-Valenzschwingung wenig abhängig von der Masse des Substituenten; ihre Frequenz kann in Beziehungen gesetzt werden zur Ladung, welche die CH-Vibratoren im Benzol-Ring tragen. Die Frequenz nimmt zu, wenn die Ladung auf den Kohlenstoff-Atomen kleiner wird. An para-disubstituierten Verbindungen wurde analog eine Folge von Frequenzen desselben Schwingungstyps bestimmt. Der Vergleich dieser Frequenzen untereinander und mit denen der monosubstituierten Verbindungen zeigt, daß der Einfluß der Substituenten nicht additiv ist. Eine Beziehung zwischen diesen Frequenzen und den jeweiligen Hammett-Konstanten wird diskutiert.

D. H. WHIFFEN, Birmingham: Schwingungsfrequenzen aromatischer Molekeln.

Benzol-Derivate besitzen normalerweise zu viele Grundschwingungen, als daß sie von Messungen an einer Verbindung allein leicht zugeordnet werden könnten. Man muß die Veränderung des Spektrums beim Übergang von einer Verbindung zu einer anderen verwandter Struktur als Hilfsmittel benutzen. Dafür werden einige Beispiele gegeben. Probleme der Deutung von absoluten Intensitäten in Benzol verbunden mit Vorzeichenunsicherheiten können mit Hilfe deuterierter Molekeln gelöst werden. Bei halogensubstituierten Benzolen gibt es viele Frequenzen, die unabhängig vom Substituenten sind, und durch Vergleich identifiziert werden können. Bei Hexafluorbenzol sind viele Grundschwingungen im Infrarot- und Raman-Spektrum inaktiv; eine Hilfe bei der Festlegung hat man in der Übernahme von Kraftkonstanten aus anderen Molekeln und in den Ober- und Kombinationschwingungsregeln. In substituierten Naphthalinen können starke Infrarotbanden mit solchen der entsprechenden Benzolderivate verglichen werden, indem man den zweiten Ring als ein Paar von Orthosubstituenten behandelt. Für das Naphthalin selbst können vom Benzol übertragene Kraftkonstanten benutzt werden, um die Frequenzen mit guter Genauigkeit zu lokalisieren.

D. C. MCKEAN, Aberdeen: Infrarotspektren und Struktur von Tetramethyl- und Tetrasilylhydrazin.

Die IR-Spektren von Tetramethyl- und Tetrasilylhydrazin sind zwischen 5000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} gemessen worden. Die Hauptbanden unterhalb 1400 cm^{-1} können mit genügender Sicherheit

zugeordnet werden, wenn man annimmt, daß das Gerüst im Tetrasilylhydrazin in der Hauptsache eben ist, während im Tetramethylhydrazin die Bindungswinkel tetraedisch sind, und die Konfiguration sich durch Drehung des einen Endes der Molekel um 90° aus der Lage der vollkommenen Deckung ergibt. Es wird diskutiert, bis zu welchem Grade die Möglichkeit anderer Strukturen ausgeschlossen werden kann.

P. PINEAU, N. FUSON und M. L. JOSIEN, Bordeaux: Bestimmung der Assoziationskonstanten von zwischenmolekularen Komplexen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie.

Eine Methode für die Berechnung von Assoziationskonstanten von 1:1-Komplexen zwischen einem Protonen-Donator und einem Protonen-Acceptor wurde ausgearbeitet; sie ist anwendbar, wenn die IR-Bande der Gruppe XH des Komplexes die freie OH-Bande überdeckt.

Die Komplexe wurden in verdünnter Lösung in einem inerten Lösungsmittel untersucht; der Ausdruck $K = C_{yz}/(C_y C_z)$ (C_{yz} , C_y , C_z sind die Konzentrationen des Komplexes, Donators und Acceptors) ist also gültig. Daraus wurde die Relation $\Delta A = f(C_{y0}, C_{z0}, K)$ abgeleitet, in der C_{y0} und C_{z0} die Ausgangskonzentrationen, A die Gesamtfläche unter den beiden Absorptionsbanden bedeutet. Eine analoge Relation $\Delta D(\nu) = F(C_{y0}, C_{z0}, K)$ ist häufig einfacher in der Anwendung, wobei D (ν) die optische Dichte ist, gemessen an einer vernünftig ausgewählten Stelle der Absorptionsbanden.

Die direkte Berechnung von K ist nicht möglich; diese Größe wird bestimmt durch Annahme eines Wertes, der in der einen oder anderen der beiden Gleichungen die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergibt. Die Genauigkeit kann 10 % erreichen. Die auf diese Weise bestimmte Assoziationskonstante von schwerem Chloroform und Äthyläther wurde mit dem Wert von anderen Autoren verglichen.

H. HOYER, Leverkusen: Zur Frage der Resonanz bei innermolekularer Wasserstoffbrücken-Bindung.

Alle bekannten innermolekularen Wasserstoffbrücken-Ringe mit starker Wasserstoffbrücke sind sechsgliedrig und eben. An Derivaten des o-Hydroxy-o'-nitrostilbens (cis- und trans-Formen) wird untersucht, ob der Verlust der Coplanarität und damit die Einschränkung der Resonanz einen Einfluß auf die Festigkeit innermolekularer Wasserstoffbrücken besitzt. Die cis-trans-Zuordnung der neu dargestellten Verbindungen konnte auf Grund der out-of-plane-Schwingungen der Wasserstoff-Atome der Äthylen-Brücken der Stilben-Derivate vorgenommen werden. In den fast ebenen Derivaten des trans-o-Hydroxystilbens und in diesem selbst wurden keine inneren Wasserstoffbrücken gefunden, wohl aber im cis-2-Hydroxy-2'-x'-dinitrostilben (x' wahrscheinlich 4) (I). Durch Vergleich mit trans-2-Oxy-2'.4'-dinitrostilben wird bewiesen, daß die cis-Form einen zehngliedrigen Wasserstoffbrücken-Ring enthält. Wie im cis-Stilben besteht in I beträchtliche Abweichung der beiden Benzol-Kerne von der Coplanarität. Das ergibt sich aus UV-Spektren und Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen. Der Zehnring kann auch nicht näherungsweise als eben behandelt werden. Dennoch gleicht die Wasserstoffbrücke in I auch IR-spektroskopisch den bekannten sechsgliedrigen vollkommen. Einen Resonanzbeitrag zur Wasserstoffbrücken-Bindung läßt das untersuchte Beispiel nicht erkennen.

E. FUNCK und R. MECKE, Freiburg i. Br.: IR-Spektren von Chelaten des Acetylaceton mit einwertigen Metallen.

Im Rahmen einer Arbeit über die Struktur des Enol-Acetylaceton²⁾ wurden die IR-Spektren der Chelate mit einwertigen Metallen zum Vergleich herangezogen, jedoch ohne auf die durch das Metallatom bedingten individuellen Unterschiede der Spektren einzugehen.

Die Spektren von Chelaten mit verschiedenen Metallen sind einander außerordentlich ähnlich, insbes. ist kein prinzipieller Unterschied zwischen den Chelaten von Alkalimetallen (Li, Na, K, Rb, Cs) und von Schwermetallen (Tl, Ag) zu erkennen. Man beobachtet nur bei den verschiedenen Metallen eine meist geringe Frequenzänderung korrespondierender Banden, die anscheinend gesetzmäßig mit Elektronegativität und Bindungsradius der Metallatome zusammenhängt.

H. LUTHER, Braunschweig: Molekelverbindungen organischer Elektronendonator-Molekeln mit Ansolvosäuren.

IR- und Ramanspektren der Molekelverbindungen von Ansolvosäuren mit Äthern und cyclischen Stickstoff-Verbindungen werden diskutiert. Am System Xylol-Aluminiumbromid wird gezeigt, daß bei Abwesenheit von Protonen oder Kationen der 1. Gruppe des periodischen Systems unter Normalbedingungen erst nach Belichtung Wechselwirkungen zwischen den Komponenten im UV-Spektrum festzustellen sind.

²⁾ R. Mecke u. E. Funck, Z. Elektrochemie 60, 1124 [1956].

A. TEREININ, Moskau: *Ultrarot-Spektren der Additionsverbindungen mit Metallhalogeniden.*

Die IR-Spektren der Molekelverbindungen von NO, Acetonitril, Pyridin, Cyclohexan, Aceton, Diäthyläther, Methanol mit AlCl_3 , AlBr_3 und SnCl_4 wurden zwischen 8000 bis 700 cm^{-1} erhalten. Die Frequenz der Valenzschwingung des NO nimmt zu, was einem positivierenden Einfluß auf die Molekel zugeschrieben wird, ebenso die Valenzschwingung der CN-Gruppe im Acetonitril. Die Frequenzen des Pyridin-Ringes nähern sich denen des Benzols. Es wird auch eine Abnahme der Frequenz der C=C-Bindung im Cyclohexen und der C=O-Bindung im Aceton beobachtet, was einer Erniedrigung des Doppelbindungscharakters der Bindung entspricht. Der Diäthyläther weist eine Frequenzverschiebung des C-H-Obertons auf, ganz ähnlich der, welche bei Proton-Addition zum O-Atom stattfindet. Im Methanol werden die O-H- und C-O-Frequenzen herabgesetzt und die C-H-Frequenz erhöht. Diese spektralen Änderungen werden durch die Elektronenacceptor-Fähigkeit der Metallhalogenide gedeutet.

W. LUCK, Ludwigshafen: *Die spektroskopische Bestimmung gekoppelter Gleichgewichte.*

Als Beispiel für eine sonst nur selten beobachtbare größere Zahl von simultan bestehenden Gleichgewichten wurden Bromphenolblau-Lösungen eingehend untersucht. Zunächst wurde das Dissoziationsgleichgewicht, das Dimerisierungsgleichgewicht und der Salzeffekt in Farbstofflösungen studiert. Nicht ionogene Textilhilfsmittel bilden wiederum mit Bromphenolblau spektroskopisch nachweisbare Anlagerungsverbindungen. Die Kopplung dieses Gleichgewichtes mit den erstgenannten Reaktionen erklärt den „Eiweißfehler“ der Indikatoren quantitativ. Die Assoziation der Hilfsmittel zu Mizellen konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Damit ist eine interessante Methode zur Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Substanzen gegeben. Auch der Einfluß des Wassers auf die Vielzahl der in den Farbstofflösungen ablaufenden Gleichgewichte konnte spektroskopisch nachgewiesen werden. Ebenso wurde das Verteilungsgleichgewicht der einzelnen Komponenten zwischen der Lösung und Polyamidfasern und die Diffusion im Polyamid optisch untersucht. Die große Zahl von simultan ablaufenden Vorgängen dürfte auch für andere Gebiete der Chemie typisch sein.

G. BRANDES und A. SCHRAM, Hamburg: *Strukturgruppenanalyse mit Hilfe molekülspektroskopischer Daten.*

Ein von den Vortr. ausgearbeitetes Verfahren zur Berechnung der prozentualen Verteilung der aromatisch (C_A), naphthenisch (C_N) und paraffinisch (C_P) gebundenen Kohlenstoffatome aus molekülspektroskopischen Daten³⁾ kann auch dann erfolgreich angewandt werden, wenn z. B. eine Strukturbestimmung mit Hilfe der n-d-M-Methode versagt: es wurden Extrakte und Bitumen untersucht. Durch Vergleich der aus molekülspektroskopischen Daten gewonnenen Ergebnisse mit denen der üblichen Strukturgruppenanalytik lassen sich Brauchbarkeit und Wahrheitsinhalt der Größen C_A , C_N , und C_P ermitteln. Während bei höhersiedenden Mineralölfractionen Proportionalität zwischen der IR-Absorption bei 1610 cm^{-1} und dem C_A -Wert besteht, muß bei der Aufstellung von Relationen zwischen C_A und der UV-Absorption deren stärkere Strukturspezifität berücksichtigt werden.

D. HUMMEL, Stuttgart: *Quantitative IR-Messungen an schlagzähen Styrol-Butadien-Mischpolymerisaten und Polystyrol-Mischungen.*

In Styrol-Butadien-Mischpolymerisaten mit überwiegendem Styrol-Anteil läßt sich die Struktur des einpolymerisierten Butadiens IR-spektroskopisch ermitteln, wenn der Absorptionsanteil der Styrol-Komponente genau auskompensiert wird (Polystyrol-Folie, Doppelstrahlspektrometer). Als analytische Banden dienen die Schwingungen der trans-Vinyl-Gruppe (Maximum bei $10,33\text{ }\mu$) und der Vinyl-Gruppe (Maximum bei $10,98\text{ }\mu$). Eindeutige Hinweise für eine charakteristische Bande der cis-Vinyl-Gruppe ließen sich nicht gewinnen. Mischpolymerisate mit überwiegendem Butadien-Anteil vom Typ des Buna S unterscheiden sich von solchen mit überwiegendem Styrol-Anteil vom Typ des Durant 10 durch das Verhältnis der trans-Vinyl- zu den Vinyl-Gruppen, ausgedrückt durch den Quotienten der integralen Extinktionen der analytischen Banden. Schlagzähe Polystyrol-Typen, die echte Mischpolymerisate oder Polymerisat-Gemische aus Buna-S-Typen und Polystyrol sein können, lassen sich in günstigen Fällen durch den charakteristischen Quotienten der integralen Extinktionen der Vinyl- und der trans-Vinyl-Bande unterscheiden.

³⁾ Brennstoff-Chem. 37, 263 [1956].

E. STEGER, Dresden: *Die Infrarotspektren amorpher mehrdimensional vernetzter Festkörper.*

Gewisse hochmolekulare amorphe Phosphor-Stickstoff-Verbindungen zeigen im Bereich der Valenzschwingungen ein äußerst einfaches Spektrum von nur ein oder zwei Absorptionsbanden. Eine solche Bande hat etwa 400 cm^{-1} Breite und ganz regelmäßige Kontur. Sie wird so gedeutet, daß die Valenzschwingungen innerhalb von Brücken, die eine mehrdimensionale Vernetzung zwischen schwereren Atomen bewirken, nach einer Wahrscheinlichkeitsverteilung gegeneinander orientiert sind.

WILHELM MAIER und G. ENGLERT, Freiburg i. Br.: *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an kristallin-flüssigen Schmelzen.*

Im Bereich von $1\text{ }\mu$ bis $15\text{ }\mu$ wurden die IR-Spektren verschiedener Azoxy- und Azophenoläther an der kristallisiert-festen, kristallin-flüssigen und normalflüssigen Phase sowie die Lösungsspektren untersucht. Die Spektren der beiden flüssigen Phasen sind einander völlig gleich und lassen das Vorhandensein mehrerer rotationsisomerer Molekelformen auch in der kristallin-flüssigen Phase erkennen. An homogen orientierten kristallin-flüssigen Schichten wurde mit linear polarisierter Strahlung an einigen Banden das dichroitische Verhältnis gemessen und daraus der Ordnungsgrad dieser Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Werte stimmten mit den durch UV-Absorption, optischen Brechungsindex, diamagnetische Suszeptibilität bestimmten im wesentlichen überein.

G. KARAGOUNIS und O. PETER, Freiburg i. Br.: *Über das Infrarotspektrum organischer Substanzen in dünnen Schichten.*

Die IR-Spektren von Biphenyl, Naphthalin, 1.3.5-Trichlorbenzol, p-Benzochinon und Butindiol im Zustande molekularer Ausbreitung über AgJ bzw. SiO_2 , wobei die Molekellagen der ausgebreiteten Substanzen von etwa 0,05–2,0 variiert wurden, zeigen, verglichen mit kompakten festen Substanzen bzw. festen Körpern (ca. $1\text{ }\mu$ σ), welche in KBr eingebettet sind, Unterschiede bezüglich der Intensität und in manchen Fällen auch bezüglich der Frequenzlage von gewissen Banden. Diese Unterschiede variieren mit der Schichtdicke, bei großen Schichtdicken der ausgebreiteten Substanz wird das IR-Spektrum des festen Zustandes gefunden. Die Intensitäten der IR-Banden werden durch das als polarisierende Unterlage wirkende heteropolare Gitter entweder erhöht oder vermindert, so daß sich das Intensitätsverhältnis bestimmter Absorptionsbanden um das 10- bzw. 15fache ändert. Bei Biphenyl, Naphthalin und 1.3.5-Trichlorbenzol wird die Intensität der γ - bzw. I-Schwingungen vermindert, während sich die Intensität in der Ebene der Schwingungen erhöht. Dieses Ergebnis läßt sich nicht verallgemeinern, z. B. auf p-Benzophenon, weil die Beeinflussung von der Orientierung der Molekel zur polarisierenden Unterlage abhängt.

M. DAVIES, Aberystwyth: *Mangelhafte Starrheit polarer Molekeln mit besonderer Berücksichtigung der Rotation der Hydroxyl-Gruppe* (zusammen mit R. J. Meaking, Sidney).

Die Nichtstarrheit polarer Molekeln, die von rotierenden Gruppen oder von *bending*-Bewegungen herrührt, kann aus der effektiven dielektrischen Relaxationszeit der Molekeln abgeschätzt werden. Detaillierte Aussagen über Frequenz und Energieschwelle, die z. B. in einer Rotation der OH-Gruppe enthalten ist, werden verfügbar, wenn man die entspr. dielektrische Absorption vom Betrag der starren Molekel abtrennen kann. Untersuchungen an einigen rotationsbehinderten Phenolen beweisen klar die Existenz von Mehrfachrelaxationszeiten dieser Substanzen. In einem günstigen Fall (2.4.6-tri-Tertiärbutyl-phenol) konnten sowohl der Frequenzfaktor ($4 \cdot 10^{12}\text{ sec}^{-1}$) als auch die Höhe der Schwelle (2,8 kcal/Mol) für die Rotation der Hydroxyl-Gruppe berechnet werden. Die nur sehr schwache Rotationsbehinderung ist von besonderem Interesse und wird mit IR-Untersuchungen dieser Hydroxyl-Gruppe in Beziehung gebracht.

Ultraviolett-spektroskopie

E. LIPPERT, W. LÜDER und F. MOLL, Stuttgart: *Über den Einfluß der Temperatur auf die Elektronenspektren von Lösungen aromatischer Verbindungen.*

In Küvetten, die die kontinuierliche Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Lösungen im Temperaturbereich $100 \leq T \leq 400^\circ\text{K}$ gestatten, wurden 10^{-4} bis 10^{-5} m Lösungen von sieben Verbindungen vom Typ des p-Aminobenzonitrils gemessen, die im fluoreszenzfähigen Anregungszustand ein sehr viel größeres Dipolmoment besitzen als im Grundzustand. Als Lösungsmittel wurden 12 polare und unpolare Flüssigkeiten ausgewählt, die bei tiefen Temperaturen Gläser bilden. Mit abnehmender Temperatur nehmen die Frequen-

zen des langwelligen Absorptions- und des Fluoreszenz-Maximums ab und der maximale Extinktionskoeffizient zu. Wenn die Relaxationszeiten der Lösungsmittel jedoch soweit angewachsen sind, daß sie mit der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes vergleichbar werden, nimmt die Fluoreszenzfrequenz wieder zu. Diese Effekte lassen sich durch die Temperaturabhängigkeit der Molrefraktion und der Orientierungspolarisation der Lösungsmittel sowie der Stokeschen Rotverschiebung der Fluoreszenz der freien Molekel deuten.

F. A. MILLER und W. B. WHITE, Pittsburgh, Pa.: *Tautomerie in der N₂CHCO-Gruppe*.

Die UV-Spektren von Diazoketonen, N₂CHCO-R, sind merklich vom Lösungsmittel abhängig. In Acetonitril z. B. findet man nur eine Bande bei 247 mμ ($\epsilon_{\max} = 22000$), während in Wasser zwei Banden auftreten, 245 mμ ($\epsilon_{\max} = 13800$) und 275 mμ ($\epsilon_{\max} = 23100$). In einer Mischung von Wasser und Acetonitril erscheinen beide Banden, deren Intensitäten sich mit der Zusammensetzung stetig ändern. Die resultierende Kurvenschar läuft durch einen isobestischen Punkt, d. h. es liegt ein Gleichgewicht vor, für das a) Keto-enol-Tautomerie: N₂CH-CO-R \rightleftharpoons N₂C=COH-R und b) Diazo-isodiazo-Tautomerie: N₂CH-CO-R \rightleftharpoons HN=N-C-COR möglich sind. Intensitätsmessungen im IR sprechen für eine Tautomerie nach b), wobei jedoch der Beweis nicht endgültig ist.

R. F. REKKER, Amsterdam: *$\pi\pi$ -Wechselwirkungen in Verbindung mit isolierten chromophoren Systemen: Hyperkonjugationseffekte und sterische Hinderung in einigen Benzhydryl-Abkömmlingen*.

Wechselwirkungen zwischen den Elektronen aus ungesättigten Teilen der Molekel – wenn diese durch einen oder mehrere gesättigte C-Atome getrennt sind – geben sehr kleine Effekte, die manchmal kaum wahrnehmbar sind. Bei den Benzhydrylen resultiert aus einer Wechselwirkung zwischen den beiden Benzolkernen, über das gesättigte verbindende C-Atom, eine gut zu beobachtende Bande im UV. Daß es sich tatsächlich mit einem konjugativen spektralen Effekt handelt, wurde wie folgt bewiesen:

1. p-Methyl-Substitution in einer oder in beiden Phenyl-Gruppen hat einen Hyperkonjugationseffekt im Spektrum zur Folge.

2. o-Methyl-Substitution verursacht eine sterische Hinderung, die sich im UV-Spektrum auswirkt.

Auch in der „benzenoiden“ Absorption treten durch die Einführung von o- oder p-Methyl-Gruppen in der Benzhydryl-Molekel Bandverschiebungen auf, die nicht durch die Additionsregel zu erklären sind.

C. G. CANNON und R. A. FORD, Pontypool: *Die Elektronen- und Schwingungsfrequenzen der C=O-Gruppe*.

Einfache Carbonyl-Verbindungen, wie gesättigte Aldehyde und Ketone, zeigen einen schwachen, wegen minimaler Überlappung der Wellenfunktionen von Grund- und angeregtem Zustand verbotenen Übergang („Überlappungs-verbotener Übergang“) bei etwa 35000 cm⁻¹, der hauptsächlich in der C=O-Gruppe lokalisiert ist. Ebenso besitzen sie eine starke Bande bei 1700 cm⁻¹, die der C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, und welche sich von allen „Gruppen“-Schwingungen am meisten so verhält, als ob sie in einer einzigen Bindung lokalisiert wäre. Die Lage dieser Bande wurde an Carbonyl-Verbindungen in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln und bei Schichtdicken bis zu 10 cm untersucht. In den UV-Spektren wurden sehr schwache Übergänge bei längeren Wellen als der „überlappungsverbotene“ Übergang entdeckt und Interkombinationsprozessen zugeordnet. Es wurde versucht, diese Zuschreibung durch Störung durch schwere Atome (Jod und halogenierte Lösungsmittel) zu bestätigen.

D. BRÜCK und G. SCHEIBE, München: *Zusammenhang zwischen Lichtabsorptionen, Redoxpotentialen und π -Bindungskonstanten in organischen Molekülen*.

Die UV-Spektren der Molekeln, die C=O, C=S, C=N, N=N oder N=O-Doppelbindungen enthalten, zeigen langwellige Vorbanden geringer Intensität. Hier wird durch Lichtenergie eine π -Bindung getrennt, während alle anderen Bindungen intakt bleiben. So müssen wir zwischen der Resonanzenergie des Grundzustandes und des angeregten Zustandes unterscheiden. Beim Crotonaldehyd z. B. entspricht die Resonanzenergie des angeregten Zustandes der des Allyl-Radikals. $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\ddot{\text{O}}+ \leftrightarrow \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\ddot{\text{O}}+$. Ist nun die Resonanz des angeregten Zustandes größer als die des Grundzustandes, z. B. in konjugiert ungesättigten Systemen, so wird die Vorbande langwellig verschoben, ist die des Grundzustandes größer, wie etwa bei Carbonsäuren und Estern, so wird sie kurzwellig verschoben. Für resonanzfreien Formaldehyd stimmt die Bindungskonstante mit

der Lichtanregungsenergie (O=O-Übergang) überein. Bei der polarographischen Reduktion z. B. von Monoketonen wird eine π -Bindung gespalten und ein Elektron und ein Proton am O-Atom angelagert. Die Resonanzsysteme von Ausgangs- und Endprodukt stimmen mit Grund- und angeregten Zuständen bei der Lichtanregung überein. Die quantitativen Zusammenhänge werden durch experimentelle Werte belegt.

V. ZANKER und G. SCHIEFELE, München: *Über den spektroskopischen Nachweis der Natur der längstwelligen Bande bei anomal tiefgefärbten Acridinen*.

Bei den in 9-Stellung substituierten Acridinen zeichnen sich einige durch eine besondere bis ins Violett reichende Tieffärbigkeit aus, die für ein tricyclisches System nicht verständlich ist. Durch absorptionspektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur an verschiedenen 9-, 3.9- und 9.10-substituierten Methyl-, Phenyl- und Benzyl-Acridin-Derivaten konnten zunächst außer einem durch Hyperkonjugation bewirkten, sehr geringen bathochromen Bandenverschiebungseffekt, nur die Absorptionsbanden der Acridin-Grundkörper nachgewiesen werden. Durch Einführung von Substituenten mit freien Elektronenpaaren, wie NH₂, wird die durch das N-Heteroatom im Ring verursachte Symmetriestörung der π -Elektronen wieder weitgehend hergestellt wird, und es resultiert ein anthracen-ähnliches Spektrum. Wurden zwischen diese Elektronendonator-Gruppen zusätzliche ungesättigte Systeme, wie die Phenyl- oder Styryl-Gruppe bei p-Stellung der auxochromen Gruppe, gesetzt, dann trat neben den Banden des Grundkörpers eine neue, längerwellige Elektronenbande auf, die für die tiefe Farbe dieser Verbindungen verantwortlich ist. Diese neue Bande ist einem innermolekularen „charge transfer“-Übergang zuzuordnen, wobei eine Ladungsübertragung von der als Donator wirkenden auxochromen Gruppe zum Hetero-N-Atom des Grundkörpers stattfindet. Die somit festgelegte Richtung des Elektronenüberganges, konnte durch Fluoreszenzpolarisationsmessungen weiter bestätigt und zugleich ein Nachweis für die absolute Zuordnung der längstwelligen Banden des Acridins geführt werden.

G. M. WYMAN, D. R. ROGERS und J. D. MARGERUM, Natik, Mass.: *Fluoreszenz-Spektren von Thioindigo-Farbstoffen*.

Die Fluoreszenzspektren von acht Thioindigo-Farbstoffen wurden in benzolischer Lösung aufgenommen. Zur Anregung diente die 546 mμ Hg-Linie. Jeder Farbstoff hat eine Fluoreszenzbande, deren Maximum meist um ca. 35 mμ längerwellig liegt als seine erste Absorptionsbande. Setzt man eine Lösung des Farbstoffes vor der Messung einer Bestrahlung mit gelbem Licht aus, so nimmt die Fluoreszenz ab. Man fand, daß die Intensität der Fluoreszenz der Konzentration des trans-Isomeren proportional ist. Dieses Verhalten, das ähnlich dem bei Stilben beobachtet ist, spricht für eine einwandfreie koplanare Struktur im trans-Thioindigo, während das cis-Isomere nicht koplanar ist, was mit den Aussagen der Spektren im Sichtbaren und IR übereinstimmt. Die Fluoreszenz dieser Farbstoffe wird durch Zugabe von Äthanol unterdrückt, was im Hinblick auf das photochemische Verhalten von mit Thioindigo gefärbter Cellulose wichtig ist.

E. M. F. ROE, London: *Änderungen der Schwingungsstruktur im nahen UV-Absorptionsspektrum von Stilben*.

Die Schwingungsfeinstruktur der Absorptionsbanden von Stilben bei 295 mμ und 228,5 mμ ändert sich regulär bei Variation der Umgebungseinflüsse. Erniedrigung der Temperatur, Erhöhung der lokalen Viscosität, Änderung des Lösungsmittels von aliphatischen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen oder zu Alkoholen und Änderung der chemischen Substitution, durch die die Resonanz erhöht oder die sterische Hinderung bei der Bildung koplanarer Molekeln vermindert wird, bewirken alle eine Neuverteilung der Intensität in jedem Bandensystem: Die längerwelligen Schwingungsbanden gewinnen auf Kosten der kürzerwelligen an Intensität. Diese Änderung der Franck-Condon-Verteilung kann erklärt werden durch Änderungen der Energiekurve des Torsionspotentials für das Stilben, besonders im angeregten Zustand, da ja die oben genannten Faktoren die Umgebung der Äthylen-Doppelbindung ändern. Drehung um diese Bindung hat einen beachtlichen Einfluß auf die Wechselwirkung von Elektronen und Schwingungszuständen in Äthylenverbindungen.

E. DÖLLER und H. RENNER, Stuttgart: *Absorptionsspektren aromatischer Alkaliamide und Alkalimethide*.

Von aromatischen Aminen RNH₂ (Naphthylamine, Aminanthracene, Aminopyrene) wurden die Alkalisalze RNHMe (Me = Li, Na, K) als Äther-Lösungen dargestellt und ihre Absorptionsspektren gemessen. Obwohl die Amide hier undissoziiert vorliegen, sind ihre Spektren vom gleichen Typus wie bei den im flüssigen

Ammoniak auftretenden Ionen RNH^- . Die Frequenzen und Intensitäten der einzelnen Absorptionsgebiete zeigen in allen Fällen eine Zunahme der auxochromen Wirkung nach der Reihe



Durch Umsetzung aromatischer Methyl-Verbindungen RCH_3 mit Kaliumäthyl in Tetrahydrofuran gelang es ferner, metallierte Verbindungen darzustellen, bei denen sowohl ein Proton des KW-Kernes als auch der Methyl-Gruppe durch Kalium ersetzt ist. Die Aufnahme der Absorptionsspektren während der Hydrolyse dieser Verbindungen gestattet die Messung der langwelligen Absorptionsbande der Kaliummethide RCH_2K . Die Spektren beweisen die außergewöhnlich starke auxochrome Wirkung der Gruppe $-\text{CH}_2\text{K}$, die in den gemessenen Fällen stets größer war als die des $-\text{NH}^-$ -Substituenten.

S. NIKITINE, Straßburg: *Exiton-Spektren von Ionenkristallen*.

Die Theorie der Absorptionsspektren von Ionenkristallen sieht voraus, daß bei sehr tiefer Temperatur diese Spektren zusammengesetzt sein sollten aus einem Kontinuum mit einer wahren Grenze auf der Seite der langen Wellen und einem Linienspektrum bei größeren Wellenlängen, hervorgerufen vom Exiton, und bestehend aus einer gegen die Grenze des Kontinuums hin konvergierenden Serie.

Das Experiment bestätigt das Vorhandensein von Exitonenspektren in reinen Kristallen, z. B. für Cu_2O , HgJ_2 , PbJ_2 , CuCl , CuBr , CuJ , TiCl , TiJ , CdS , CdJ_2 , AgJ usw. Im übrigen lassen sich folgende Eigenschaften ablesen: a) Die Spektren zeigen Dichroismus, wenn der Kristall anisotrop ist; b) die Frequenzen der Exitonlinien sind im allgemeinen reproduzierbar. Ihre Intensität variiert wahrscheinlich mit der Größe der Kristallite; c) Das kontinuierliche Spektrum und die Exitonlinien verschwinden bei kleinen Schichtdicken. Die Absorption reduziert sich dann auf zwei oder drei sehr intensive Linien („*raies ultimes*“); d) die Reflexionsspektren zeigen den Reststrahlen analoge Phänomene und fehlende Linien in der Nachbarschaft der „*raies ultimes*“.

Schließlich wurde beobachtet, daß auch die Lumineszenzspektren Linien und Banden in deutlichem Zusammenhang mit den Exitonenspektren zeigen. Manche Banden erinnern an die Spektren von *Ewles-Kröger*.

Ramanspektroskopie

H. STAMMREICH, Sao Paulo: *Ramanspektren fünfatomiger ebener Quadratmolekeln der Symmetriegruppe D_{4h}* .

Die komplexen Ionen AB_4 , wie $(\text{JCl}_4)^-$, $(\text{AuCl}_4)^-$, $(\text{PtCl}_4)^{2-}$ u. a. besitzen ebene Struktur, die durch die Hybridisierung einer s-, einer d- und zweier p-Funktionen des Zentral-Ions bedingt ist. Die Symmetrieachsen dieser gemischten Bindungseigenfunktionen sind nach den Ecken eines Quadrats gerichtet. Im Falle des Ions der Tetrachloroperjodsäure haben wir eine d^2sp^3 -Kombination mit oktaedrischer Symmetrie; die beiden außerhalb der durch das Quadrat definierten Ebene liegenden Ecken des Oktaeders sind durch einsame Elektronenpaare besetzt.

Die theoretische Behandlung des Schwingungsspektrums dieser Molekeln ist recht einfach; von zahlreichen Autoren sind Potentialfunktionen unter Annahme eines Zentralkraft- oder Valenzkraftsystems berechnet worden. Was die zu erwartenden beobachtbaren Grundschwingungen anlangt, so gilt wegen des Vorhandenseins eines Symmetriezentrums das Alternativ-Verbot: drei Frequenzen sind Raman-aktiv (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g}), drei – darunter zwei doppelt entartete – Schwingungen sind aktiv im IR (A_{2u} , $2 E_u$) und eine Frequenz (B_{1u}) ist inaktiv im Ramaneffekt und in Absorption.

Die Beobachtung eines solchen Schwingungsspektrums, die durch die tiefe Farbe der Verbindungen und durch den niedrigen Wert der Frequenzen erschwert wird, ist jedoch u. W. nach bislang weder im Ramaneffekt noch im IR berichtet worden. Es ist Vortr. gelungen, die vollständigen Ramanspektren der oben erwähnten und ähnlicher Molekeln durch Helium-Erregung im roten Spektralbereich zu erhalten und die Kraftkonstanten aus den Frequenzen der ebenen Schwingungsformen zu berechnen.

M. L. DELWAULLE, M. DELHAYE und G. SCHILLING, Lille: *Untersuchung der Ramanspektren von Molekeln AX_3 , AX_2Y , AXYZ für A = Bor und Phosphor*.

Der Gang der Frequenzen in der Reihe AX_3 , AX_2Y , AXY_2 , AY_3 für die Phosphorhalogenide (tetraedrische Molekeln) und die Borhalogenide (ebene Molekeln) mit den Halogenen F, Cl, Br, J wurde gezeigt. Außer den Fluor-Derivaten des Phosphors bilden sich die gemischten Halogenide durch chemisches Gleichgewicht aus der Mischung AX_3 und AY_3 und die Ramanspektroskopie ist eine der besten Methoden zur Identifizierung. Die Anwesenheit von BClBrJ , PFClBr , PClBrJ wird bewiesen. In den Raman-

spektren von BBr_3 und BJ_3 erscheint schwach die verbotene ν_6 . Die Spektren von BX_2Y (C_{2v}) sollten fünf Grundschwingungen besitzen. Bei BCl_2Br , BBr_2J und BBBr_2 beobachtet man auch eine schwache Linie. Der Isotopeneffekt $\text{Cl}^{35}-\text{Cl}^{37}$ macht sich bemerkbar. Die totalsymmetrische Frequenz von BCl_3 ist vierfach, die von BCl_2X ist dreifach, die von BClX_2 und BClBrJ sind doppelt.

Mikrowellen-Spektroskopie

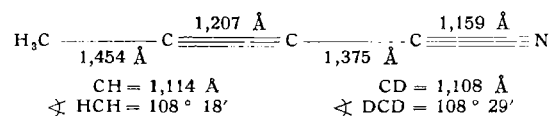
D. R. LIDE, Washington: *Untersuchungen gehinderter innerer Rotation mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie*.

Das Modell des starren Rotators zur Interpretation von Mikrowellenspektren versagt, wenn eine Molekel aus mehreren Gruppen aufgebaut ist, die zur inneren Rotation fähig sind. Liegen die Potentialschranken, die eine innere Rotation einschränken, genügend niedrig, ist es möglich auf Grund einer Aufspaltung der Rotationsenergieniveaus durch Tunneleffekt diese Potentialschwellen im Mikrowellenspektrum sehr genau zu bestimmen. Detaillierte Untersuchungen der Spektren von Propylen, Methylallen und Methylamin haben dies bestätigt. Die Werte für die innere Potentialschranke dieser drei Molekeln sind: 1978, 1588 bzw. 1956 [cal/mol]. Die spektralen Analysen gaben weiterhin Auskunft über Bindungslängen und -winkel sowie über die Größe und Orientierung des elektrischen Dipolmomentes. Das Spektrum von Methylamin ist außerdem kompliziert durch eine Inversionsbewegung, die mit der inneren Rotation stark koppelt. Die Anwendung dieser Methode auf Mehrfach-Kreisel-molekeln ist etwas komplizierter. Einige Ergebnisse an Trimethylamin zeigen jedoch an, daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Methylgruppen klein ist. Jede Methyl-Gruppe scheint Anlaß zu einer eindimensionalen Schranke von 4400 cal/mol zu sein.

J. SHERIDAN, Birmingham: *Bestimmung von Molekelkonstanten und der Struktur von Methylcyano-acetylen aus Mikrowellenspektren*.

Die Rotationskonstanten B_0 sind für folgende isotope Methylcyano-acetylene gemessen worden: H_3CCCCN , $\text{H}_3^{13}\text{CCCCN}$, $\text{H}_3\text{C}^{13}\text{CCCCN}$, $\text{H}_3\text{CCC}^{13}\text{CN}$, $\text{H}_3\text{CCCC}^{15}\text{N}$, D_3CCCCN , $\text{D}_3^{13}\text{CCCCN}$ und $\text{D}_3\text{CCC}^{13}\text{CN}$. Die Spektren von H_3CCCCN und D_3CCCCN zeigen leicht auflösbare K-Feinstruktur und gestatten die Bestimmung der zentrifugalen Aufweitungskoeffizienten. Die Spektren der Verbindungen, die ^{13}C und ^{15}N enthalten, wurden beim natürlichen Gehalt der Isotope gemessen.

Einige Kernabstände können ohne Annahme irgendwelcher Parameter bestimmt werden.



Es besteht eine enge Beziehung zwischen den spektroskopischen Eigenschaften von Methylcyanoacetylen und Methylidiacetylen.

D. J. MESCHI, U. BLUKIS und R. J. MYERS, Berkeley, Calif.: *Das Mikrowellen- und Infrarot-Spektrum von Dischwefelmonoxyd*.

Ein Gemisch von Schwefel und Schwefeldioxyd wurde der elektrischen Entladung ausgesetzt und das Mikrowellenspektrum des Reaktionsprodukts aufgenommen. Die Zuordnung der Banden zeigte, in Übereinstimmung mit unserer anderen Arbeit⁴⁾, daß ein Gemisch von S_2O und SO_2 entstanden ist. Die Rotationskonstanten für $^{32}\text{S}_2^{16}\text{O}$: $A_0 = 41914,4_0$ Mhz; $B_0 = 5059,0_9$ Mhz; $C_0 = 4507,1_4$ Mhz.

Die Komponenten des Dipolmomentes entlang der Achsen a und b sind $\mu_a = 0,88$ D, $\mu_b = 1,17$ D. Ebenso wurden Linien eines angeregten Schwingungszustandes (ca. 370 cm^{-1}) beobachtet. Diese Daten zeigen, daß S_2O S–S–O-Struktur besitzt mit einem Winkel von ca. 120° .

Weiterhin wurde das IR-Spektrum eines kondensierten Filmes von S_2O und SO_2 untersucht. Es ist bei 100°K ähnlich dem Spektrum des gasförmigen Gemisches. Wird der Film erwärmt, verschwindet die Bande, die der S–S-Valenz zugeordnet wird, während die S–O-Valenz-Bande bis zur Raumtemperatur erhalten bleibt.

Kernresonanzspektroskopie

W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, Ottawa: *Magnetische Protonenresonanzspektren einiger nicht alternierender-aromatischer Kohlenwasserstoffe*.

Die Protonenresonanzspektren der nicht alternierenden Kohlenwasserstoffe Azulen und Acepleiadylen und diejenigen der entsprechenden alternierenden Analogen Naphthalin und Pyren wur-

⁴⁾ D. J. Meshi u. R. J. Myers, J. Amer. chem. Soc. 78, 6220 [1956].

den mit einer Apparatur hoher Auflösung gemessen. Eine befriedigende Zuordnung der Spektren zu bestimmten Protonen in den Molekeln ist möglich. Die Verschiebungen in den nichtalternierenden Verbindungen sind viel größer als in den alternierenden. Die beobachtete Spinkopplungskonstante ist am größten für den 7-gliedrigen Ring und am kleinsten für den 5-gliedrigen, so daß der 6-gliedrige dazwischen liegt. Das „Ringstrommodell“ von Pople, das eine ziemlich befriedigende Deutung der Protonenspektren der alternierenden Kohlenwasserstoffe erlaubt, zeigt sich unbrauchbar für die nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe. Erstaunlicherweise werden starke „Verdünnungsverschiebungen“ der Protonenresonanz in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet; diese sind unnormal für die nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe, bei denen die Protonen des 7-gliedrigen Kohlenstoff-Ringes Anlaß geben zu einer viel größeren Verdünnungsverschiebung als die am 5-gliedrigen Ring derselben Molekel.

E. D. BECKER, Bethesda, Md.: *Kernresonanzmagnetische Untersuchungen der Wasserstoffbrücken-Bindung in Äthanol.*

Die magnetische Protonenresonanz von Äthanol in CCl_4 -Lösung wurde untersucht als Funktion der Konzentration, von reinem Äthanol (17 M) bis zu 0,03 m-Lösungen. Bei allen Konzentrationen wird nur eine dem OH-Proton zuschreibbare Linie beobachtet, was einen raschen Wechsel zwischen den verschiedenen wasserstoffbrücken-gebundenen Einheiten anzeigt. Spin-spin-Aufspaltung, die in reinem Äthanol und konzentrierten Lösungen beobachtet wird, ist in verdünnten Lösungen unterdrückt. Die OH-Resonanz des Äthanol-Monomeren findet sich ein wenig auf der höherfrequenten Seite (bei höherem Feld) als die CH_3 -Resonanz. Die Neigung der Kurve der OH-Resonanz gegen Konzentration, zusammen mit einer geschätzten charakteristischen Resonanzfrequenz des Dimeren gibt eine Gleichgewichtskonstante für die Dimerenbildung $K_x = X_D/X_M^2$ (X_D , X_M sind die Molenbrüche des Dimeren und Monomeren) von 5 ± 2 , in schöner Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus IR-Messungen, 8 ± 2 .

Aus den Ergebnissen der magnetischen Kernresonanzmessungen, zusammen mit IR-spektroskopischen Daten, die die Menge an Monomeren bei jeder Alkohol-Konzentration angeben, wurde ein Mittelwert für die Resonanzfrequenz der an der Brückenbindung beteiligten Protonen ausgerechnet. Die Veränderung dieser mittleren Frequenz mit der Konzentration zeigt an, daß alle durch Brückenbindung verbundenen Einheiten, die größer als Dimere sind, im wesentlichen dieselbe Resonanzfrequenz für die Brückenbindungs-Protonen besitzen, daß aber die charakteristische Frequenz des Dimeren davon verschieden ist. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß das Dimer eine von den höheren Polymeren verschiedene Struktur besitzt. Es wird angenommen, daß eine cyclische Form mit zwei nicht linearen Wasserstoffbrücken die wahrscheinlichste Dimerenstruktur darstellt.

A. LÖSCHE, Leipzig: *Kerninduktionsuntersuchungen an Hochpolymeren.*

Es werden die Absorptionssignale der Protonen von Epoxydharzen während des Polymerisationsprozesses beobachtet. Aus dem zweiten Moment der Linien können Rückschlüsse auf die Beweglichkeit der Molekeln und der einzelnen Molekel-Gruppen gezogen werden. Es zeigt sich, daß zuerst die Ketten der Benzol-Ringe starr werden; die Verfestigung der Methyl-Gruppen setzt später ein. Zeitpunkt und Grad dieser Verfestigung werden durch Art und Konzentration des verwendeten Härters verändert. Einflüsse von γ -Strahlen lassen sich nach derselben Methode feststellen. [VB 969]

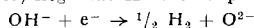
IUPAC-Symposium für moderne elektrochemische Analysemethoden

23. bis 24. Juli 1957 in Paris

Aus den Vorträgen:

H. A. LAITINEN und **H. C. GAUR**, Urbana: *Anwendung elektroanalytischer Methoden in geschmolzenen Salzen* (vorgetr. von H. A. Laitinen).

Bereits die Herstellung wasserfreier Schmelzen von Alkalichloriden bedarf einer besonderen Arbeitstechnik. Die Ätzwirkung des gebildeten Hydroxydes gegenüber Glas und Quarz verlangt u. U. Zirkontiegel. Kleine Restwassermengen in Alkalichlorid-Schmelzen lassen sich über das gebildete Hydroxyd polarographisch bestimmen. Unter Verwendung einer Arbeitselektrode aus Platin und einer Platin-Bezugselektrode (System Pt/Pt (II)/LiCl, KCl/Fritte/Schmelze) liegt das Halbstufenpotential der Reaktion



etwa bei $-1,0$ Volt. Zunächst wurden die Standardpotentiale zahlreicher Metalle zu einer Spannungsreihe zusammengestellt. Gegen-

über den in Lösungen ermittelten Werten ergeben sich verschiedentlich erhebliche Abweichungen.

Schwermetall-Ionen in Salzschnmelzen wurden nach der „Chronopotentiometrie“ bestimmt. Bei konstant gehaltenem Strom wird die Form der Potential-Zeit-Kurve stark je nach Form der Elektroden durch unterschiedliche Diffusionsprozesse beeinflusst. Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge kann die Chronopotentiometrie sowohl zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten als auch zur analytischen Konzentrationsbestimmung von Schwermetall-Ionen in Salzschnmelzen herangezogen werden.

P. S. TUTUNDZIC, Belgrad: *Über Coulometrie und das Coulomb als Urtitersubstanz.*

Es wurde vorgeschlagen, die zahlreichen verschiedenen Definitionen der Wasserhärte durch eine coulometrische Rücktitration zugesetzter Säure zu vereinheitlichen und die Härteangabe durch die verbrauchten Coulombs anzugeben. Die coulometrische Arbeitstechnik läßt sich mit Gewinn für wenig titerbeständige Lösungen einsetzen.

Die „coulometrische Metallometrie“ wird durch die anodische Auflösung von Metallen gekennzeichnet. Sie ermöglicht die elegante „plumbometrische“ Bestimmung von Molybdat und Phosphat-Anionen sowie die anodische Auflösung von Quecksilber zu Hg(I) -Ionen, und weiter auch komplex-chemische und reaktionskinetische Untersuchungen. Wesentlich ist weiter, daß coulometrisch für die verschiedensten Arbeitsgebiete der Analytik die Definition eines Urtiters möglich wird. Unbeschadet der Abhängigkeit dieses Titers vom Äquivalentgewicht des Silbers kann die analytische Chemie Gewinn aus dieser Arbeitstechnik schöpfen, zumal sich durch die Fülle verschiedener vorgeschlagener Urtiliter ein reichlich uneinheitliches Bild ergibt.

G. MAMANTOV, **P. PAPOFF** und **P. DELAHAY**, Baton Rouge: *„Anodic stripping“ Voltametric mit Quecksilber-Elektroden. „Potential-step“ und „Current-step“ Methoden* (vorgetr. von P. Delahay).

Die von Delahay beschriebene Technik des „anodic-stripping“ wurde für die Spurenanalyse von Metallen entwickelt. Sie läßt die Untersuchung 10^{-8} bis 10^{-10} m Lösungen zu. Kennzeichnend ist, daß durch eine Vorelektrolyse mit negativ gepolter Arbeitselektrode sich das zu bestimmende Metall an der Elektrodenoberfläche anreichert. Die Elektrode kann dabei starr sein (Platin, Gold) oder im Falle von Amalgam-bildenden Metallen durch Quecksilber gebildet werden. Die von Delahay und Mitarbeitern benutzten Elektroden bestanden aus einem an einem vergoldeten Platindraht hängenden Quecksilbertropfen.

Nach einer Vorelektrolyse von einigen min wird die Arbeitselektrode anodisch gepolt. Die niedergeschlagene Metallmenge kann dann entweder coulometrisch oder voltametrisch bestimmt werden. Je nach Auswertetechnik der beim „stripping-Prozeß“ an der Arbeitselektrode auftretenden Konzentrationsänderungen des interessierenden Metalls unter Vergleich der Aussage mit einer konstant gehaltenen Bezugselektrode werden „potential-step“- oder „current-step“-Diagramme aufgenommen.

F. OEHME, Jena: *Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzmeßtechnik in der analytischen Chemie.*

Dielektrizitätskonstanten, dielektrische Verluste und Leitfähigkeiten wurden mit einem Quarzoszillator bestimmt, der im Anodenkreis einen Schwingungskreis mit parallel geschalteter Meßzelle trägt. Diese Resonanzschaltung kann neben manueller Abstimmung des Gerätes (Kompensationsmethode) auch für direkt anzeigende Messungen und Registrierungen durch Bestimmung des Gitterstromes der Oszillatortröhre (Ausschlagsmethode) benutzt werden. Als Meßzellen wurden sowohl solche mit Elektrodenkontakt, als auch elektrodenlose Zellen verwendet.

Die Möglichkeiten der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln und Festkörpern konnten durch Messung von Dielektrizitätskonstanten und dielektrischen Verlusten erweitert werden. Die Reinheitskontrolle von Diäthylaminoäthanol im Zusammenhang mit der technischen Darstellung sowie von Essigsäureanhydrid und von Cyclohexanon wurde beschrieben. Die bei der Autoxydation verschiedener ätherischer Öle auftretenden DK-Änderungen lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zu.

Neu ist die Messung von Leitfähigkeiten in Ampullen und mikrobiologischen Kulturgläsern unter Verwendung neuer elektrodenloser Meßzellen aus Condensa F. Mit einer speziellen Immersionstechnik wurden an größeren Probenserien oder nach einem neuen Registrierungsverfahren gemessen. So lassen sich mikrobiologische Stoffwechselvorgänge und Enzymreaktionen völlig steril untersuchen. [VB 963]