

Über das Absorptionsspektrum des Thiophendampfes im Quarzultraviolett bei Zimmertemperatur

Das Absorptionsspektrum des Thiophendampfes besteht aus zwei Bandengebieten, die gut voneinander trennbar sind. Der erste Bandenzug, der sich von 2600 bis 2200 Å erstreckt, enthält zahlreiche ziemlich scharfe Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von $\div 70 \text{ cm}^{-1}$; im kurzwelligeren Teil dieses Gebietes wiederholen sich einige charakteristische Gruppen von je drei Banden. Das zweite Absorptionsgebiet reicht von 2200 Å bis an die Grenze des Spektrographen (Zeiß Chemiker III), d. h. bis 2000 Å, und besteht aus wenigen sehr diffusen Banden mit einer mittleren Halbwertsbreite von $\div 100 \text{ cm}^{-1}$. Den Banden dieses Gebietes ist ein Kontinuum überlagert, das sich zum Teil auch nach dem langwelligeren Gebiet erstreckt.

Die versuchsweise Zuordnung der Banden, die den mit Elektronensprüngen gekoppelten Schwingungen zuzuschreiben sind, ergab, daß im ganzen Spektrum mindestens zwei, vielleicht drei Elektronensprünge auftreten.

Der erste Elektronensprung $A \rightarrow B^1$ ist ein nur teilweise verbotener Elektronensprung, der zu einem ziemlich stabilen angeregten Zustand des Thiophenmoleküls führt. Die diesem Elektronensprung zugeordneten Banden befinden sich im ersten Absorptionsgebiet (2600 bis 2000 Å). Die Frequenzen der mit dem Elektronensprung gekoppelten Schwingungen sind in Tabelle I mit dem zugehörigen Symmetriecharakter zusammengefaßt.

Tabelle I

| Raman | UR | UV | | Type |
|-------|------|------|------|--------|
| | | G.Z. | A.Z. | |
| 606 | 605 | 606 | 434? | t.s. |
| 832 | 836 | 832 | 709 | t.s. |
| 1031 | 1035 | 1031 | 965? | t.s. |
| 1079 | 1077 | 1079 | 965? | t.s. |
| — | 1252 | 1252 | — | n.t.s. |
| 1357 | — | 1357 | 1128 | t.s. |
| 1405 | 1405 | 1405 | 1193 | t.s. |

G.Z. = Grundzustand

A.Z. = Angeregter Zustand

t.s. = totalsymmetrisch

n.t.s. = nicht totalsymmetrisch

434? = nicht mit Sicherheit nachgewiesen

965? = nicht mit Sicherheit der 1031 oder der 1079 Grundschiwingung zugeschrieben; die 965-Frequenz ist aber mit Sicherheit anwesend

Tabelle II

| Raman | UR | UV | | Type |
|-------|------|------|------|--------|
| | | G.Z. | A.Z. | |
| 606 | 605 | 606 | 535 | t.s. |
| 832 | 836 | 832 | — | t.s. |
| — | — | — | 976 | t.s.? |
| — | 1252 | 1252 | — | n.t.s. |
| 1405 | 1405 | 1405 | 1219 | t.s. |

Abkürzungen wie bei Tabelle I.

¹ A bedeutet den Grundzustand, B, B' und C die in der Reihe höheren angeregten Zustände.

Die nachgewiesenen Frequenzen rechtfertigen die Deutung des Elektronensprunges als nur teilweise verboten, da auch eine nichttotalsymmetrische Schwingung darin enthalten ist.

Dem, vermutlich auch vorhandenen, zweiten Elektronensprung $A \rightarrow B'$ lassen sich einige Banden desselben Absorptionsgebietes zuordnen. Die Frequenzen der damit gekoppelten Schwingungen sind in der Tabelle II zusammengefaßt und zeigen, daß der B'-Zustand dem B-Zustand ähnlich ist.

Die letzten Banden im Gebiet 2200–2000 Å, die ein grundsätzlich anderes Aussehen haben als die Banden des ersten Absorptionsgebietes, gehören einem weiteren Elektronensprung $A \rightarrow C$ an, dessen Endzustand den Endzuständen der Elektronensprünge, die die Absorptionsspektren der anderen fünfatomigen heterozyklischen Moleküle Pyrrol und Furan verursachen, analog ist. Die mit diesem Elektronensprung gekoppelten Schwingungen sind nur die 606- für den Grundzustand und die 904- und 1100- cm^{-1} -Schwingungen für den angeregten Zustand, die wahrscheinlich den 965- und 1193- cm^{-1} -Frequenzen des B-Zustandes entsprechen. Der Endzustand dieses Elektronensprunges sollte nach den spektroskopischen Befunden weniger stabil sein, wofür auch das überlagerte Kontinuum spricht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung werden demnächst ausführlich in den Akten des XI. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie erscheinen.

G. MILAZZO

Istituto Superiore di Sanità, Roma, 16 giugno 1947.

Summary

The absorption spectrum of thiophene has been photographed with a great dispersion so as to make it possible to attempt with good chances the vibrational analysis of the measured bands. This study has led to the result that the total of the bands observed between 2600 and 2000 Å is to be attributed to two electronic transitions at least, perhaps to three.

The first electronic transition has a final level B, existence of which seems characteristic for substances of an aromatic nature, even heterocyclic ones. The vibrations coupled with this electronic transition are all of the total-symmetrical type, excepting one, for which the electronic transition would thereby be only partially forbidden.

In the same spectral region another electronic transition is not improbable, of which the final state would be an electronic level B' of a similar type of level B.

The bands heated in the outermost portion of the spectrum, on the contrary, are attributed to an electronic transition, of which the final level C is common, both in existence and characteristics, to the other penta-atomic heterocyclic molecules.

Le degré de polymérisation de l'amylose, de l'amylopectine et du glycogène

En 1925, SUMNER¹ décrit une méthode colorimétrique de dosage du glucose (réduction de l'acide dinitrosalicylique en milieu alcalin à chaud). Le produit brun formé lors de la réaction est dosé au photomètre. G. NOELTING² a adapté cette méthode au dosage du

¹ J. B. SUMNER, J. biol. Chem. 62, 287 (1925).

² G. NOELTING, Thèse, Genève 1947.