

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. FRAENKEL, R. E. CARTER, A. McLACHLAN & J. H. RICHARDS, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5846 (1960).  
 [2] A. ZWEIG, J. E. LEHNSEN, J. E. LANCASTER & M. T. NEGLIA, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3940 (1963).  
 [3] A. STREITWIESER, JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1965.  
 [4] H. GÜSTEN & L. KLASINC, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2923.  
 [5] GURUDATA, J. B. STOTHERS & J. D. TALMAN, *Canad. J. Chemistry* **45**, 731 (1967).  
 [6] A. R. KATRITZKY & F. J. SWINBOURNE, *J. chem. Soc.* **1965**, 6707.  
 [7] J. E. DUBOIS & J. F. DOUCET, *J. Chim. physique* **64**, 1145 (1967).

**229. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung an  
hochverdünnten ( $10^{-4}\text{M}$ )  
Lösungen mittels Dampfdruckosmometrie**

von **R. E. Dohner, A. H. Wachter** und **W. Simon**

(6. IX. 67)

**1. Einleitung.** – In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  im stationären Zustand

$$\Delta T = d_{\text{exp}} \cdot m \quad (1)$$

zwischen einem Lösungstropfen der Molalität  $m$  und einem Lösungsmitteltropfen in einer an Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre in gewissen Grenzen von der Tropfen- gröÙe abhängt [1] [2] [3], wobei die Proportionalitätskonstante  $d_{\text{exp}}$  ( $\text{grad kg mol}^{-1}$ ) als vaporometrische Konstante bezeichnet wird [2]. Üblicherweise werden sowohl Lösungs- als auch Lösungsmitteltropfen am unteren Ende von hängenden Thermistoren aufgebracht und die durch  $\Delta T$  bedingte Widerstandsänderung

$$\Delta R = -k_{\Omega} \cdot m \quad (2)$$

gemessen, wobei  $k_{\Omega}$  eine Eichkonstante ist ( $\Omega \text{ kg mol}^{-1}$ ).

Durch Verwendung von stehenden Thermistoren, an deren oberen Enden ein konstantes Flüssigkeitsvolumen mittels Platingaze festgehalten wird, konnte die Reproduzierbarkeit der Signalmessung beträchtlich erhöht werden [3], obschon über die Abhängigkeit der Signale von der Tropfengröße nach wie vor verschiedene Ansichten bestehen [2] [3] [4]. Im Hinblick auf Studien hochverdünnter Lösungen und speziell zur Molekulargewichtsbestimmung an Makromolekeln war das Ziel, Messungen von  $\Delta T$  an  $10^{-4}\text{M}$  Lösungen mit einer Genauigkeit von mindestens 2% vornehmen zu können.

**2. Apparat.** – Eine schematische Darstellung der Messanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Mit Hilfe eines Thermostaten 2 (Temperatur  $T_2$ , Typ K COLORA Ultra Thermostat, COLORA Messtechnik, Lorch (Württemberg) Deutschland, Temperaturkonstanz  $\pm 0,02^\circ$ ) wird einerseits die zur Widerstandsmessung verwendete

Brückenschaltung (vgl. Fig. 2) thermostatiert<sup>1)</sup>, und andererseits wird der Thermostat 1 mit Wasser konstanter Temperatur gekühlt. Der Thermostat 1 (Temperatur  $T_1$ , Typ K COLORA Ultra Thermostat, COLORA Messtechnik, Lorch (Württemberg), Deutschland), mit einer auf 5 Watt reduzierten Heizleistung (Temperaturkonstanz  $\pm 0,007^\circ$ ), dient zur Thermostatierung der Messzelle (Fig. 3) des Dampfdruckosmometers (Fig. 4). Bei einer Temperatur  $T_1$  von  $30,0^\circ$  und  $T_2$  von  $29,3^\circ$  ergibt sich,

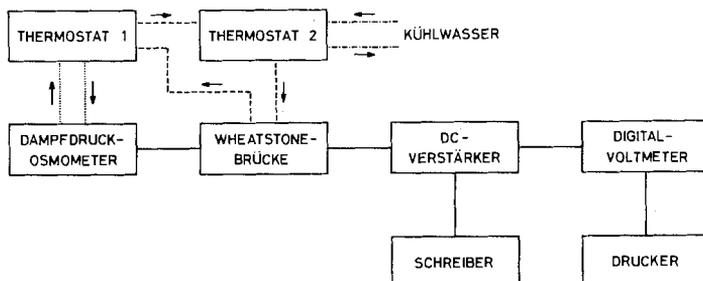


Fig. 1. Schematische Anordnung der Messapparatur

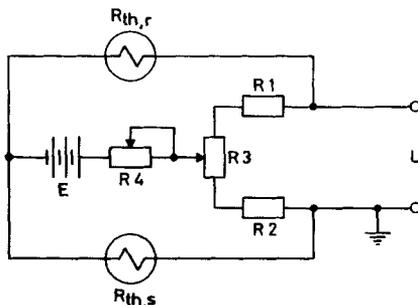


Fig. 2. Brückenschaltung

- $R_1, R_2$ : 100 k $\Omega$  ( $\pm 0,05\%$ )  
 $R_3$ : 2 k $\Omega$  (Wendelpotentiometer, 10 Umdrehungen)  
 $R_4$ : 100 k $\Omega$  (Wendelpotentiometer, 10 Umdrehungen)  
 $R_{th,s}, R_{th,r}$ : Proben- bzw. Referenz-Thermistor (131,2 bzw. 130,5 k $\Omega$ ,  $20^\circ$ ) der Firma HITACHI PERKIN-ELMER bzw. HITACHI LTD., Tokyo, Japan  
 $E$ : Quecksilberbatterie, MALLORY, Typ TR-133 R (Nennspannung 4,0 V)

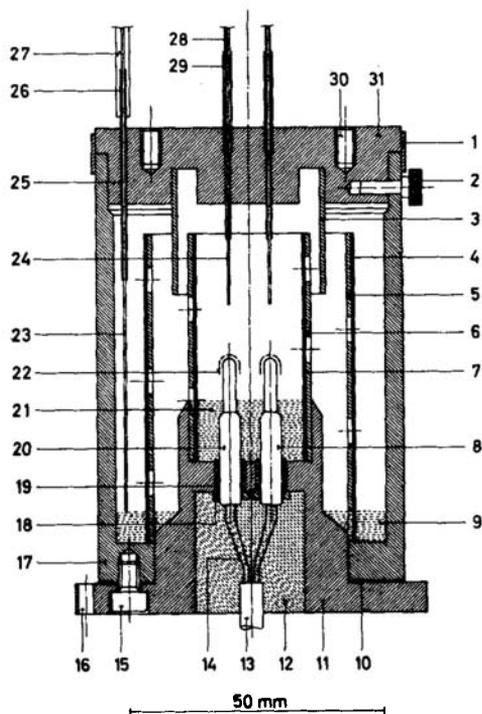
gemessen am Boden der Messzelle 38 (Fig. 4), eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,0015^\circ$  während 12 Std. Ausgesuchte Thermistorpaare mit Widerstandsdifferenzen von 0,25% (Thermistorkonstante von  $3,6\%/^\circ\text{C}$ ) würden bei dieser Thermostatierung und einem Widerstand von 90 k $\Omega$  ( $30^\circ$ ) zu temperaturbedingten Signalschwankungen von etwa  $\pm 0,012 \Omega$  führen, was etwa  $\pm 1,3\%$  des Signals  $\Delta R$  einer 0,0001 M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei  $30^\circ$  entspricht. Für höhere Ansprüche sind entweder die Thermistorpaare sorgfältiger auszusuchen, deren Widerstände elektrisch anzupassen [5] oder die Thermostatierung zu verbessern. Die Differenzspannung  $U$  der

<sup>1)</sup> Zusätzlich zu den ohnehin thermostatierten Thermistoren hat sich eine Konstanzhaltung der Temperatur sämtlicher Komponenten der in Fig. 2 wiedergegebenen Schaltung als unbedingt notwendig erwiesen.

WHEATSTONE'schen Brücke (Fig. 2) wird mit Hilfe eines DC-Verstärkers (Typ 150B Microvolt-Ammeter, KEITHLEY INSTRUMENTS INC., Cleveland, Ohio, USA) linear verstärkt und über ein RC-Glied einem Schreiber oder Digitalvoltmeter (Typ LM 1440.2, SOLARTRON ELECTRONIC GROUP LTD., Farnborough, Hants., England) mit Drucker (Typ D 4-E KIENZLE Digitaldrucker, KIENZLE APPARATE GMBH, Villingen, Deutschland) zugeführt.

Fig. 3. Messzelle

- 1 Gummidichtung
- 2 Verschlussstift
- 3 Kupferrohr
- 4 Extraktionshülse
- 5/6 Kupferzylinder (gelocht)
- 7 Filterpapier
- 8 Probenrermistor
- 9 Äusserer Lösungs-/Lösungsmittel-Sumpf
- 10 Bleidichtung
- 11 Thermistoreinheit (Kupfer)
- 12 Epoxyharz (Araldit)
- 13 Kabel, abgeschirmt
- 14 Elektrische Anschlüsse für Thermistoren
- 15 Befestigungsschraube für Thermistoreinheit
- 16 Bohrung für Zellenbefestigung
- 17 Zellenwandung (Kupfer)
- 18 Hülsen für Thermistoren (Chromnickelstahl Typ 316)
- 19 Silberamalgam
- 20 Referenzthermistor
- 21 Innerer Lösungs-/Lösungsmittel-Sumpf
- 22 Platinnetz
- 23 Absaugkanüle für Lösungsmittel (Chromnickelstahl Typ 316)
- 24 Innere Kanüle (Chromnickelstahl Typ 316)
- 25 Führung zu Kanüle 23 (Chromnickelstahl Typ 316)
- 26 Anschlag der Absaugkanüle
- 27 Absaugschlauch (Silicongummi)



- 28 Führungskanüle (Chromnickelstahl Typ 316)
- 29 Kanülenverstärkung
- 30 Gewinde für Haltegriff der Messzelle
- 31 Zellendeckel (Kupfer)

Die Messzelle 38 (Fig. 4) lässt sich zur Reinigung ohne weiteres aus dem Thermostatisierungssystem entfernen. Zur vollständigen Beseitigung von Lösungsmittel und anderen relativ leichtflüchtigen Komponenten kann sie durch Aufsetzen eines besonderen Deckels evakuiert werden. Der Wärmeübergang zwischen Zelle 38 und Mantel 36 ist derart, dass rund 30 Min. nach dem Einbringen der Zelle und Einfüllen von Lösungsmittel Messungen vorgenommen werden können (Tetrachlorkohlenstoff, 30°). Lösungsmittel sowie Lösung können mittels konventioneller Kanülen 24 durch die Führungskanüle 28 auf die Thermistoren 8 und 20 aufgebracht werden (Fig. 3)<sup>2)</sup>. Infolge der Tatsache, dass überschüssige Flüssigkeit vom Platinnetz 22 entlang der

<sup>2)</sup> Für Routinearbeiten eignet sich besonders das früher ausführlich beschriebene Injektionssystem, dessen Totvolumen etwa 5 bis 30  $\mu$ l beträgt [6].

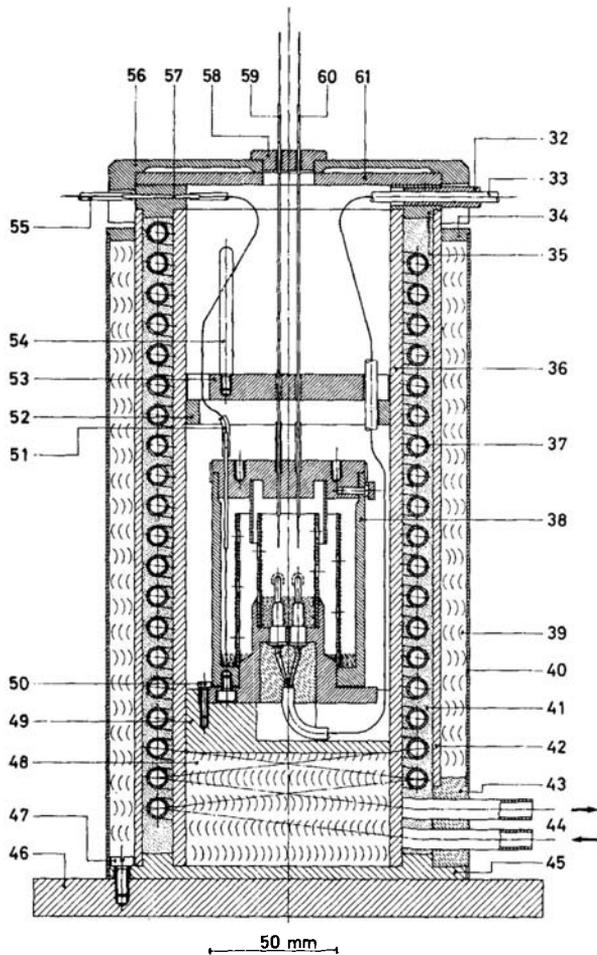


Fig. 4. Dampfdruckosmometer

- |    |   |    |   |
|----|---|----|---|
| 32 | Durchführung für elektrisches Kabel (PVC) | 49 | Boden mit Zellenbefestigung (Anticorodal)                       |
| 33 | Kabel, abgeschirmt                        | 50 | Schraube für Zellenbefestigung                                  |
| 34 | Abschlussring (PVC)                       | 51 | Absaugschlauch (Silicongummi)                                   |
| 35 | Abschlussring (Anticorodal)               | 52 | Auflagering (Anticorodal)                                       |
| 36 | Mantel (Anticorodal)                      | 53 | Zwischendeckel (Anticorodal)                                    |
| 37 | Kupferrohr (8 × 6 mm)                     | 54 | Haltegriff  |
| 38 | Messzelle                                 | 55 | Absaugschlauch  |
| 39 | Glaswolle                                 | 56 | Deckelisolation (PVC)   |
| 40 | Messingblech (verchromt)                  | 57 | Durchführung (Chromnickelstahl Typ 316)                         |
| 41 | Aluminiumgriess                           | 58 | Abschlussdeckel mit Kanülenführung (PVC)                        |
| 42 | Zylinder (Anticorodal)                    | 59 | Kanüle für Lösungsmittel (Chromnickelstahl Typ 316)             |
| 43 | Kitt (Wasserglas/Asbest)                  | 60 | Kanüle für Lösung bzw. Lösungsmittel (Chromnickelstahl Typ 316) |
| 44 | Anschluss für Thermostat I                | 61 | Deckel (Anticorodal)  |
| 45 | Standplatte (PVC)                         |    |   |
| 46 | Grundplatte (PVC)                         |    |   |
| 47 | Befestigungsschraube                      |    |   |
| 48 | Glaswolle                                 |    |   |

Thermistoren 8 und 20 abfließt, kann ohne jegliche Beobachtung der Thermistoren eine adäquat reproduzierbare Flüssigkeitsmenge festgehalten werden, wobei die verschiedensten Lösungsmittel einschliesslich Wasser eingesetzt werden können. Dabei erübrigt es sich, die auf die Thermistoren aufzubringende Flüssigkeit auf die Temperatur der Messzelle vorzuwärmen. Fig. 5 zeigt Äquilibrierungszeiten wie sie nach Addieren von Lösungsmittel bzw. Lösung von Zimmertemperatur beobachtet werden. Bei Messtemperaturen von sowohl 30° als auch von 80° liegen diese in der Grössenordnung von lediglich Minuten.

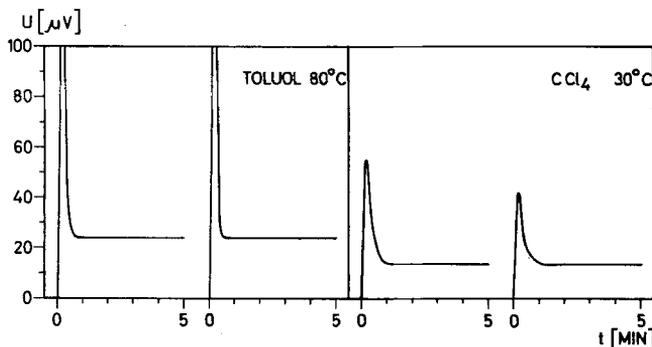


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf des Signals nach Aufbringen von Lösungsmittel

**3. Leistungsfähigkeit der Apparatur.** – Beim bevorzugten Messbereich des Mikrovoltmeters von 100  $\mu\text{V}$  und einer Eingangsimpedanz  $> 100 \text{ M}\Omega$  konnte bei einer Verstärkung der Brücke um  $\Delta R = 190 \Omega$  (entspr.  $- 951 \mu\text{V}$ ) bis  $+ 555 \mu\text{V}$ ) ein hinreichend linearer Zusammenhang mit der damit verknüpften Spannungsänderung  $\Delta U$  beobachtet werden. Im Bereich von 0 bis 70  $\Omega$  lagen die Abweichungen von der Linearität bei 0,045  $\mu\text{V}$  (Standardabweichung). Eine wiederholte Addition von Tetrachlorkohlenstoff auf beide Thermistoren bei 30° und einer Heizleistung von Thermistor von 20  $\mu\text{W}$  ( $R_{th} = 90 \text{ k}\Omega$ , 30°) ergab in einer Zeitspanne von 4 Stunden eine Standardabweichung der Nullpunktswerte (24 Additionen) von 0,14  $\mu\text{V}$  entsprechend 0,018  $\Omega$ . In Tabelle 1 sind jene Signale wiedergegeben, die einer 1 m Lösung entsprechen und identisch sind mit den Konstanten  $k_\Omega$  und  $k_v$  der Gleichungen (2) und (3):

$$\Delta U = k_v \cdot m, \quad (3)$$

wobei  $\Delta U$  die durch  $\Delta R$  hervorgerufene Spannungsänderung bedeutet<sup>3)</sup>.

Die Temperaturnutzen  $\eta_{\text{exp.}}$ <sup>4)</sup> von Tabelle 1 liegen höher als jene, die früher an einer anderen Apparatur ermittelt wurden [1]. Als Folge der besonderen Thermistoranordnung wird hier der Thermistorschaft durch Lösung bzw. Lösungsmittel benutzt, so dass dieser jeweils eine ähnliche Temperatur wie der am Platinnetz festge-

<sup>3)</sup> Die Grössen  $\Delta T$ ,  $\Delta R$  und  $\Delta U$  entsprechen der Signaländerung, die auftritt, wenn das Lösungsmittel des einen Thermistors durch die Lösung der Molalität  $m$  ersetzt wird.

<sup>4)</sup>  $\eta_{\text{exp.}} = \frac{d_{\text{exp.}}}{dT}$ , wobei  $d_T = \frac{R T^2}{H_v} \cdot 10^{-3}$ .

Dabei sind  $R$ : Gaskonstante [ $\text{cal grd}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ];

$T$ : Zelltemperatur [ $^\circ\text{K}$ ];

$H_v$ : Verdampfungswärme [ $\text{cal g}^{-1}$ ].

haltene Tropfen aufweisen dürfte. Der Wärmeverlust durch den Thermistorschaft ist somit verringert. Wird dieser Wärmeverlust in den nach früheren Angaben [2] durchgeführten Berechnungen vernachlässigt, ergeben sich die Werte  $\bar{d}_{\text{ber.}}$  und  $\eta_{\text{ber.}}$ <sup>5)</sup> (Tab. 1), die befriedigend mit den entsprechenden experimentellen Grössen übereinstimmen. Zur Bestimmung eines Signals  $\Delta U$  wird der Mittelwert aus einer Serie von Messungen an der Lösung (4 Additionen) um den Wert korrigiert, der sich durch Mittlung der Nullpunktswerte (Lösungsmittel) vor und nach der Signalmessung an der Lösung ergibt. Durch wiederholte Messung derselben Lösung wurde die Reproduzierbarkeit der Signale bestimmt. Eine  $0,95 \cdot 10^{-4}$  M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei  $30^\circ$  ( $\Delta U = 7,03 \mu\text{V}$ ) ergab eine Standardabweichung  $s = 0,091 \mu\text{V}$  entsprechend 1,3% (7 Freiheitsgrade;  $20 \mu\text{W}$  pro Thermistor).

Für Messungen an  $10^{-4}$  M Lösungen ist somit eine hinreichende Präzision erreicht worden. Trotz der kleineren vaporometrischen Konstanten für Wasser und Methanol lassen sich für diese Lösungsmittel Messungen mit annähernd vergleichbarer Reproduzierbarkeit vornehmen, indem die elektrische Belastung der Thermistoren für derartige Lösungsmittel entsprechend erhöht wird (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Vaporometrische Konstanten  $\bar{d}$ , Temperaturausbeuten  $\eta$  und Eichkonstanten  $k$  verschiedener Lösungsmittel ( $30^\circ\text{C}$ )

| Lösungsmittel         | $\bar{d}[\text{grd kg mol}^{-1}]$ |                         |                         | $\eta_{\text{ber.}}$ | $\eta_{\text{exp.}}$ | $k_{\Omega} \cdot 10^{-3}$<br>[ $\Omega \text{ kg mol}^{-1}$ ] | $k_v \cdot 10^2$<br>[ $\text{V kg mol}^{-1}$ ] | $N_{\text{th}}^*)$<br>[ $\mu\text{W}$ ] |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|--|--|---|
|                       | $\bar{d}_T$                       | $\bar{d}_{\text{ber.}}$ | $\bar{d}_{\text{exp.}}$ |                      |                      |  |  |   |
| Benzol                | 1,79                              | 1,34                    | 1,39                    | 0,75                 | 0,78                 | 4,46   | 3,53   | 20                                      |
| Toluol                | 1,73                              | 0,92                    | 0,96                    | 0,53                 | 0,55                 | 3,06   | 2,42   | 20                                      |
| Tetrachlorkohlenstoff | 3,65                              | 2,67                    | 2,92                    | 0,73                 | 0,80                 | 9,33   | 7,39   | 20                                      |
| Methylenchlorid       | 2,24                              | 2,09                    | 2,32                    | 0,93                 | 1,04                 | 7,44   | 5,90   | 20                                      |
| Äthylacetat           | 1,87                              | 1,40                    | 1,40                    | 0,75                 | 0,75                 | 4,48   | 3,55   | 20                                      |
| Acetonitril           | 0,94                              | 0,78                    | 0,74                    | 0,83                 | 0,79                 | 2,40   | 1,90   | 20                                      |
| Methanol              | 0,66                              | 0,58                    | 0,63                    | 0,88                 | 0,95                 | 1,96   | 1,55   | 20                                      |
| Methanol              | 0,66                              | 0,58                    | 0,63                    | 0,88                 | 0,95                 | 1,96   | 2,17   | 40                                      |
| Wasser                | 0,32                              | 0,24                    | 0,26                    | 0,75                 | 0,81                 | 0,85   | 0,67   | 20                                      |
| Wasser                | 0,32                              | 0,24                    | 0,26                    | 0,75                 | 0,81                 | 0,85   | 0,94   | 40                                      |

\*)  $N_{\text{th}}$ : Heizleistung pro Thermistor

Für Routineanwendungen genügt es, bei der jeweiligen Messtemperatur und einer einzigen Konzentration einer Eichverbindung in dem entsprechenden Lösungsmittel die Konstante  $k_v$  zu ermitteln. Sie ist über längere Zeitperioden auch nach Änderung der Zelltemperatur und Wechsel des Lösungsmittels innerhalb von 1% reproduzierbar. Signifikante Abweichungen von der Linearität der Beziehung (3) sind im Bereich der Molalitäten von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  nicht zu beobachten.

Die oben erwähnte hohe Empfindlichkeit der Messeinrichtung ermöglicht es, Molekulargewichtsbestimmungen an Makromolekeln vorzunehmen, wie dies aus Fig. 6 ersichtlich ist. Durch lineare Extrapolation der Werte  $\Delta U/c$  bei verschiedenen Konzentrationen  $c$  (mg Probe/g Lösung) auf die Konzentration  $c = 0$  sind für Polystyrolproben Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  von  $161000 \pm 12000$  und  $48300 \pm 1900$  (Standard-

<sup>5)</sup>  $\eta_{\text{ber.}} = \frac{\bar{d}_{\text{ber.}}}{\bar{d}_T}$  (vgl. <sup>4)</sup>).

abweichung) für nominelle Werte von 160000 und 51000 [7] ermittelt worden [8]. Bei diesen Messungen ist im ganzen Konzentrationsbereich innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen während mindestens 15 Minuten ein stationärer Zustand konstanten Signals beobachtet worden.

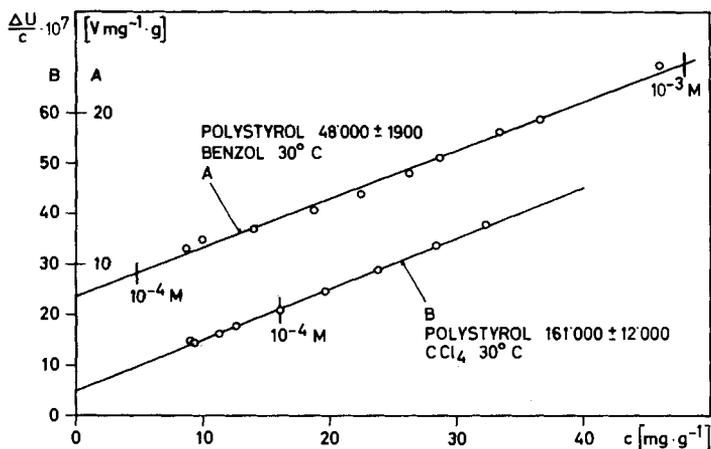


Fig. 6. Molekulargewichtsbestimmung an Polystyrol-Standards

Eine theoretische Betrachtung der elektrischen Schaltanordnung [9] hat ergeben, dass eine Messung von  $\Delta U$  an Stelle von  $\Delta R$  insbesondere bei höheren Temperaturen der Messzelle von Vorteil ist. Abgesehen von einer beachtlichen Vereinfachung in der Bedienung der Apparatur lassen sich auf diese Weise dieselben Thermistoren (8 und 20 in Fig. 3) im Temperaturbereich von 20° bis über 100° bei gleichem Empfindlichkeitsbereich einsetzen.

Die Tabelle 2 gibt einen Hinweis über die Beiträge einzelner Komponenten der Apparatur zur Standardabweichung in der Signalmessung. Es ist daraus ersichtlich, dass diese adäquat aufeinander abgestimmt sind.

Tabelle 2. Standardabweichungen  $s$  in der Signalmessung am Ausgang des Mikrovoltmeters

| Betriebsbedingungen  | $s$<br>[ $\mu V$ ]  | Freiheits-<br>grade | Messdauer<br>[Std.] |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| Mikrovoltmeter (Eingang mit 100 k $\Omega$ -Shunt belastet)      | 0,089               | 360                 | 12                  |
| Thermistoren durch Präzisionsdrahtwiderstände ersetzt            | 0,113 <sup>6)</sup> | 360                 | 12                  |
| Messzelle trocken  | 0,197 <sup>6)</sup> | 360                 | 12                  |
| Messzelle mit Lösungsmittel (statisch, d. h. einmalige Addition) | 0,203 <sup>6)</sup> | 141                 | 4                   |
| Wiederholte Addition von Lösungsmittel:                          |                     |                     |                     |
| Einzelmesswerte  | 0,179 <sup>6)</sup> | 137                 | 4                   |
| Nullpunkte (Mittelwerte pro jeweilige Addition)                  | 0,140 <sup>6)</sup> | 23                  | 4                   |

**4. Experimentelles.** – Die *Lösungsmittel*, Handelsprodukte (*puriss.*), wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung über Molekularsieb (LINDE Molecular Sieves, Typ 4A, 1/8" pellets) destilliert.

<sup>6)</sup> Temperatur 30°, Heizleistung pro Thermistor 20  $\mu W$ .

Als *Eichverbindungen* fanden Sulfonal, Dibenzyldisulfid, Hexachlorbenzol, Dinitrochlorbenzol und Mannit (Organic Analytical Standards, THE BRITISH DRUG HOUSES, Poole, England) Verwendung.

Die *Polystyrol-Proben*, Standards (PRESSURE CHEMICAL Co., Pittsburgh, USA), wurden 24 Stunden bei 60° und 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet. Die viskosimetrisch bestimmten, nominellen Werte [7] für die Molekulargewichte sind bei 51 000 bzw. 160 000 ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1,06$ ).

#### SUMMARY

A vapour pressure osmometer for the determination of number-average molecular weights is described. With this improved design 10<sup>-4</sup>M solutions can be measured with a standard deviation of 1.3% (carbon tetrachloride, 30°C). Molecular weight determinations up to 160 000 ( $\pm 7.5\%$ ; polystyrene in carbon tetrachloride) are presented.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. TOMLINSON, CH. CHYLEWSKY & W. SIMON, *Tetrahedron* **19**, 949 (1963).
- [2] CH. CHYLEWSKY & W. SIMON, *Helv.* **47**, 515 (1964).
- [3] W. SIMON, J. T. CLERC & R. E. DOHNER, *Microchem. J.* **10**, 495 (1966).
- [4] A. ADICOFF & W. J. MURBACH, *Analyt. Chemistry* **39**, 302 (1967); A. C. MEEKS & I. J. GOLDFARB, *ibid.* **39**, 908 (1967).
- [5] M. C. GODIN, *J. sci. Instr.* **39**, 241 (1962); P. NORDON & N. W. BAINBRIDGE, *ibid.* **39**, 399 (1962).
- [6] D. WEGMANN, C. TOMLINSON & W. SIMON, *Microchemical Journal Symposium Series*, Vol. II, *Microchemical Techniques*, University Park 1961, N. D. Cheronis ed., New York, London 1962, S. 1069.
- [7] PRESSURE CHEMICAL Co., Pittsburgh, USA, Data Sheet No 100 & No 106.
- [8] W. SIMON, Vortrag anlässlich der ANACHEM Conference, Oct. 11–13, 1966, Detroit, USA.
- [9] A. H. WACHTER, R. E. DOHNER & W. SIMON, in Vorbereitung.

## 230. IR.-spektroskopische Untersuchungen in der Chinophtalon-Reihe

von F. Kehrer<sup>1)</sup>, P. Niklaus<sup>1)</sup> und B. K. Manukian<sup>2)</sup>

(2. IX. 67)

Als charakteristische IR.-Absorptionsbanden von Keto-Enol-Systemen (bzw. von  $\beta$ -Diketonen) werden von verschiedenen Autoren abweichende Frequenzbereiche angegeben: 1770–1600 cm<sup>-1</sup> [1]; 1640–1580 cm<sup>-1</sup> [2]; 1640–1540 cm<sup>-1</sup> [3]; 1640–1535 cm<sup>-1</sup> [4]; 1640–1530 cm<sup>-1</sup> [5]. Dies beruht wohl auf der sehr komplexen Natur der  $\beta$ -Diketone. Hier spielt nicht nur die Tautomerie, verbunden mit einer starken oder schwachen Wasserstoffbrückenbildung, eine besondere Rolle, sondern es gibt noch andere zu berücksichtigende Faktoren, wie Stellung der eventuell vorhandenen Substituenten, räumlicher Bau der Molekel, ferner die Art des  $\beta$ -Diketons (cyclischer oder

<sup>1)</sup> Farbendepartement der SANDOZ AG, Basel.

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: SANDOZ AG, Basel.