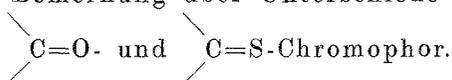


Die UV-Absorption von gelöstem Kohlenoxysulfid.

Zugleich eine Bemerkung über Unterschiede zwischen dem



Von

E. Treiber und H. Koren.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

In vorliegender Arbeit wurde die Absorption von Kohlenoxysulfid, gelöst in Heptan und Alkohol, untersucht. Im hier zugänglichen Bereich des Quarz-UV wurden gegen das kurzwellige Ende zu in der Heptanlösung zwei knapp nebeneinander liegende Maxima gefunden ($\nu_1' = 4460 \text{ mm}^{-1}$, $\nu_2' = 4780 \text{ mm}^{-1}$); der ganze übrige langwellige Bereich erwies sich als transparent. Diese Beobachtung steht einerseits in Übereinstimmung mit mehreren Gasmessungen, andererseits unterstreicht sie neuerdings die Tatsache, daß weder die CS-, noch die CO-Gruppe im S=C=O in einer carbonyl- bzw. thiocarbonylartigen Bindung vorliegen

kann. Die Thiocarbonylgruppe $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C=S} \\ \diagup \end{array}$ z. B. absorbiert zweifellos im Gebiet des mittleren Quarz-UV und auch die Carbonylgruppe, wie sie im Aceton auftritt, absorbiert bereits bei etwa 3640 mm^{-1} . Dasselbe unterschiedliche spektrale Verhalten zeigen auch die durch eine elektrostatische Symmetrie ausgezeichneten linearen Moleküle CS₂ und CO₂.

Gelöstes COS liegt hinsichtlich seines Absorptionscharakters, verglichen mit flüssigem CS₂ und CO₂, quasi in der Mitte zwischen diesen, jedoch ist der Kurventyp offenbar keine unmittelbare Überlagerung der Absorption beider Analoga, was allerdings auch keineswegs erwartet werden darf. Unter Heranziehung des bisher bekannten und interpretierten Materials über die Absorption von gasförmigem CO₂, COS

und CS_2 kann man aber doch auf sehr enge Beziehungen bzw. Zusammenhänge zwischen den drei Absorptionskurven schließen, so daß man schließlich den (qualitativen) Eindruck erhält, daß zwischen der Absorption der nichtcarbonylartigen Bindungssysteme $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}=\text{S}$ de facto kleinere Unterschiede bestehen¹ als zwischen der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe, was offenbar auch im chemischen Verhalten zum Ausdruck kommt. Für die letztgenannten Gruppen dürfte wohl eine stärkere Unterschiedlichkeit im mesomeren Verhalten die größeren Divergenzen

zwischen $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$ und $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ bedingen.

Die Absorption der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe.

Im Verlauf von spektrographischen Untersuchungen^{1a} an einigen organischen Schwefelverbindungen, die für die Viskosefabrikation von Interesse sind, wurde — übereinstimmend mit Angaben verschiedener Autoren — die starke selektive Bande bei etwa $\nu' = 3315 \text{ mm}^{-1}$ der

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$ -Bindung zugeordnet, die offenbar stark chromophoren Charakter besitzt².

Auch die analoge Carbonylgruppe, wie sie uns in den Ketonen gegenübertritt, ist ein Chromophor ($\nu' \sim 3640 \text{ mm}^{-1}$), der im übrigen sehr eingehend und ausführlich studiert worden ist³, ganz im Gegensatz zur Thiocarbonylgruppe, wo zweifellos geeignete Modellkörper vielfach fehlen, meist stärkste Geruchsbelästigungen beim Experiment auftreten usw.

Trotz des reichen Materials über die Carbonylgruppe, welches zur Erforschung von Struktur-, Tautomerie- und Mesomeriefragen mit bestem Erfolg verschiedentlich ausgenutzt werden konnte, wird eine völlig befriedigende theoretische Deutung der Absorptionskurve trotz der Überlegungen von *Mulliken*, *Eastwood* und *Snow* als noch ausständig betrachtet^{2, 3, 4, 5}. (Über die richtungsabhängige UV-Absorption des Carbonylchromophors vgl. *Fixl* und *Schauenstein*^{5a}).

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch *D. Z. Robinson*, *J. chem. Physics* **19**, 881 (1951).

^{1a} *E. Treiber*, *Mh. Chem.* **82**, 53 (1951). — Vgl. auch *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, *Melliand Textilber.* **32**, 43 (1951).

² Vgl. *H. Mohler*, *Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung*. Jena. 1943. — Ferner *P. Karrer*, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 11. Aufl., S. 573. Stuttgart. 1950.

³ *G. Scheibe* und *W. Frömel*, *Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik von A. Evcken* und *K. L. Wolf*, Bd. IX, Abtlg. 3/5. 1937. — *Th. Förster*, *Farbe und Konstitution*

Neben der Vermutung von *Scheibe* und *Linström*⁴, daß die $\text{C}=\text{O}$ -Bande — die auch am verdünnten Gas als strukturlose breite Absorptionsstelle beobachtbar ist — unter Umständen einem Dissoziationsvorgang entspricht, ist wohl vor allem die Auffassung von *Scheibe* und *Frömel*⁵, daß Banden geringer Intensität ($\epsilon < 500$) und starker Beeinflußbarkeit *verbotene Übergänge* darstellen, hier in den Vordergrund der Diskussion zu stellen.

Bei der Zuordnung der Xanthogenatbanden¹ wurde, wie eingangs erwähnt, die intensive Absorption bei $\nu' \sim 3315 \text{ mm}^{-1}$ der Thiocarbonylgruppe zugeschrieben und eine langwellige schwache Vorbande bei $\sim 2600 \text{ mm}^{-1}$ einem verbotenen Übergang derselben (vgl. Abb. 1 b, Kurve 7). Offenbar dieselbe Vorbande finden, wohl durch die π -Elektronen des Benzolringes ins Sichtbare verschoben, *Donle* und *Volkert*⁶ am Dianisylthio-keton und schließen aus dem Vergleich der Absorption und der Polari-

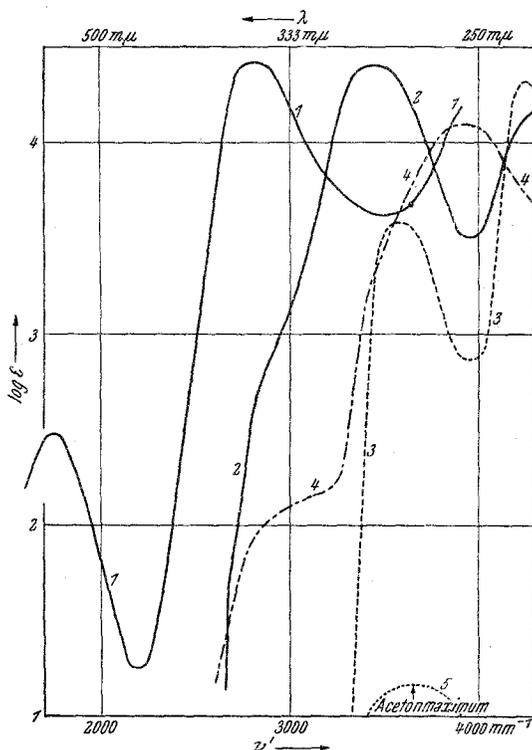


Abb. 1 a.
 Kurve 1 Dianisylthio-keton } in Propanol nach *Donle*
 2 Dianisylketon } und *Volkert*⁶.
 3 Dianisylmethan }
 4 Benzophenon }
 5 Aceton (homogen).

organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorie. Berlin. 1939.

⁴ *G. Scheibe* und *C. F. Linström*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **12**, 387 (1931). — Vgl. auch *C. Ellis* und *A. A. Wells*, *The Chemical Action of Ultraviolet Rays*. New York. 1941.

⁵ *R. Cantarel*, *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **16**, 327 (1949).

^{5a} *J. O. Fiall* und *E. Schauenstein*, *Mh. Chem.* **81**, 598 (1950); vgl. ferner: *G. Scheibe* und Mitarbeiter in: *Landolt-Börnstein*, *Phys. chem. Tabellen*, 6. A. Bd. 1/III, S. 307, Bln. 1951 und *E. J. Ambrose*, *A. Elliott* und *R. B. Temple*, *Proc. Roy. Soc. (London) (A)* **206**, 192 (1951).

⁶ *H. L. Donle* und *G. Volkert*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **8**, 60 (1930).

sation mit dem Dianisylketon auf Strukturunterschiede zwischen der C=S- und C=O-Gruppe (Abb. 1a).

Wir neigen jedoch weniger dazu, den Unterschied zwischen dem C=O- und dem C=S-Chromophor speziell im Auftreten der Vorbande selbst zu sehen, denn diese Bande dürfte wohl der oben erwähnten „C=S-Vorbande“ entsprechen, die ihrerseits viele gemeinsame Züge mit der C=O-Bande bei 3640 mm^{-1} zeigt (Abb. 1b, Kurve 1). Daß der verbotene „C=O-Übergang“ bei $\sim 3640\text{ mm}^{-1}$ dem verbotenen Übergang der C=S-Gruppe zwischen 2000 bis 3000 mm^{-1} und die zweiten Carbonylbande bei $\sim 5350\text{ mm}^{-1}$ (Ley und Arends, Mohler) der Thio-carbonylabsorption bei $\sim 3350\text{ mm}^{-1}$ entspricht, scheint ja naheliegend, nachdem auf beachtliche auftretende Rotverschiebungen beim Ersatz von =O durch =S auch Price⁷ aufmerksam macht und ähnliche Verhältnisse ebenso für die noch zu besprechenden Absorptionen von CO₂, COS und CS₂ gelten (Liefson, Mulliken).

Mulliken⁸ schreibt diese langwelligen Bandensysteme von Verbindungen, die den Chromophor C=S bzw. C=O enthalten, der Anregung der nichtgebundenen 2 *p*- bzw. 3 *p*-Elektronen des O- bzw. S-Atoms zu, welche annähernd in der Bindungssphäre der C=O bzw. C=S „orbitals“ lokalisiert sind.

Auffälliger erscheint bereits das größere Ausmaß der Rotverschiebung im Donleschen Modellversuch neben einer Extinktionserhöhung und das deutliche diskrete Hervortreten dieser Vorbande im Dianisylthioketon. (Daß die Absorption des Benzolringes und die zweite Absorptionsbande der Thiocarbonylgruppe so uncharakteristisch verschmolzen erscheinen, ist auch beim Benzylxanthogenat gegenüber Äthylxanthogenat⁹ und bei der *p*-Chlorbenzyltrithiokohlensäure gegenüber Äthyltrithiokohlensäure¹⁰ beobachtbar.)

Wenn wir schließlich trotz des vorliegenden spärlichen Materials ebenfalls zur Auffassung neigen, daß zwischen der $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O-} \\ \diagdown \end{array}$ und $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=S-} \\ \diagdown \end{array}$ Gruppe größere Unterschiede bestehen als zwischen CS₂, COS und CO₂, so gründen sich unsere Annahmen auf das unterschiedliche Verhalten der CS- gegenüber der CO-Gruppe in Säuren und Estern.

Während Fettsäuren und deren Ester (vgl. Abb. 1b, Kurve 2) lediglich zwischen 4700 bis 5000 mm^{-1} ein Absorptionsband zeigen — welches Ley und Arends mit der CO-Gruppe in Beziehung setzen — und die

⁷ W. C. Price, J. chem. Physics **3**, 256 (1935).

⁸ R. S. Mulliken, J. chem. Physics **3**, 564 (1935).

⁹ K. Atsuki und T. Takata, Cellulosechemie **19**, 114 (1941).

¹⁰ H. v. Halban, A. Mackert und W. Ott, Z. Elektrochem. **29**, 445 (1923).

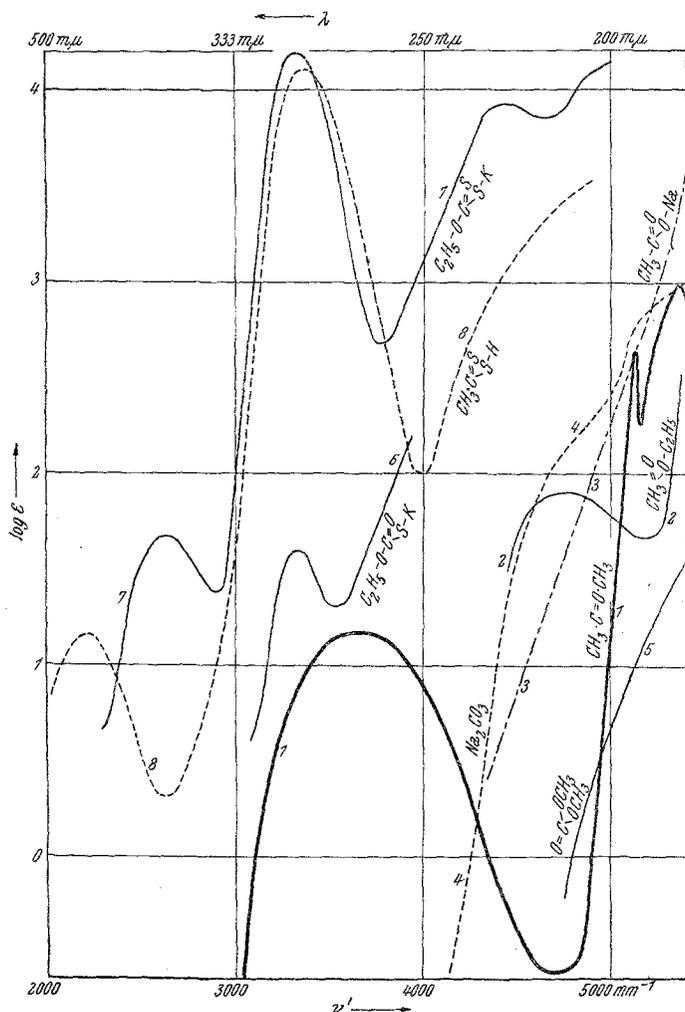


Abb. 1b.

- Kurve 1 Aceton in Hexan nach Mohler¹¹ und Ley und Wingchen¹¹,
 2 Essigsäureäthylester } nach Ley und Arends¹²,
 3 Natriumazetat }
 4 Natriumkarbonat }
 5 Kohlensäuredimethylester } nach Ley und Arends¹³,
 6 Thiolkohlenensäure-O-äthylester } nach Treiber¹,
 7 Kaliumäthylxanthogenat }
 8 Dithioessigsäure nach Hantzsch und Bucerius¹⁴.

¹¹ H. Mohler, *Helv. chim. Acta* **20**, 285 (1937). — H. Ley und H. Wingchen, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 501 (1934). — Vgl. auch: *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. 1, Teil III, S. 251; 6. Aufl., Berlin 1951.

¹² H. Ley und B. Arends, *Z. physik. Chem., Abt. B* **4**, 234 (1929).

¹³ H. Ley und B. Arends, *Z. physik. Chem., Abt. B* **17**, 177 (1932).

¹⁴ A. Hantzsch und W. Bucerius, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **59**, 793 (1926).

CO-Bande bei 3640 mm^{-1} vermissen lassen (*Lederer*¹⁵ will an Fettsäuren in diesem Gebiet allerdings eine schwache Absorption gefunden haben), zeigt die Dithioessigsäure (Abb. 1b, Kurve 8) deutlich die langwelligste C=S-Absorption. Auch der Übergang der Absorption des *Benderschen* Salzes (Abb. 1b, Kurve 6) zum Kaliumxanthogenat unterstreicht bei einer Diskussion mit den Absorptionskurven 3, 4 und 5 der gleichen Abbildung diese Unterschiede. (Die erste Bande des Thiolkohlen säure-O-methylesters kann mit der zweiten C=S-Bande identisch sein und ihr Entstehen einem mesomeren Zustand verdanken; unter den mesomeren Zuständen scheint die Konfiguration $\text{C}=\bar{\text{S}}$ die größere Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit zu besitzen als die Konfiguration $\text{C}=\bar{\text{O}}$. Vielleicht ist in dieser Bevorzugung — wohl basierend auf das Vorhandensein von 3 *s*- und 3 *p*-Elektronen im S an Stelle von 2 *s* und 2 *p* im O — der wesentliche Unterschied zwischen beiden Chromophoren begründet!)

Das Absorptionsspektrum von CO_2 und CS_2 im gasförmigen und flüssigen Zustand.

Die linearen Moleküle $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ und $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ zeigen nun erfahrungsgemäß ein völlig abweichendes Bild (wohl auf Grund der Unterschiede in der Elektronennatur der „bonding orbitals“ bzw. der „closed shell configuration“) in der Absorption. Beispielsweise ist das dipolmomentlose CO_2 mit einer stabilen Elektronenkonfiguration nach *Schumann*, *Liefson*, *Price* und *Simpson* u. a. praktisch transparent bis gegen 1700 \AA (5800 mm^{-1}). Das Maximum eines nur bei niederem Druck aufgelösten schwächeren Bandensystems wird bei $\sim 1620 \text{ \AA}$ angegeben; erst ab 1170 \AA macht sich eine intensive Absorption bemerkbar¹⁶. *Harig*, der als erster flüssiges CO_2 hinsichtlich der Absorption untersuchte¹⁷, findet sehr schwache Maxima bei ~ 4110 und 4420 mm^{-1} , die übrigens keineswegs überzeugend aus den Meßwerten hergeleitet werden. *Eisemann*¹⁸ konnte dann auch zeigen, daß reinstes flüssiges CO_2 bis etwa 4650 mm^{-1} transparent ist. Die Rotverschiebung gegenüber dem Gas kann durch eine leichtere Durchbrechung der Übergangsvorbote im flüssigen Zustand erklärt werden.

Im analog gebauten CS_2 — welches von uns nochmals neu in Heptan

¹⁵ *E. L. Lederer*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 237 (1930). — Vgl. auch *O. Hartleb*, Strahlentherap. **39**, 442 (1931).

¹⁶ *W. C. Price* und *D. M. Simpson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **165**, 272 (1938); **169**, 501 (1933).

¹⁷ *G. Harig*, Physik. Z. **30**, 8 (1929).

¹⁸ *B. J. Eisemann* und *L. Harris*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1782 (1932).

aufgenommen wurde¹⁹ (Abbildung 2, Kurve 2) — treten zwei charakteristische Banden, die auch im Gaszustand beobachtet werden, auf.

Nach *Mulliken*²⁰ wird die erste Absorptionsbande im CS₂-Dampf zwischen 2900 bis 3600 Å (Region der stärksten Absorption: 3080 bis 3200 mm⁻¹²¹, die auch im gelösten Zustand übereinstimmend an dieser Stelle beobachtet wird) versuchsweise einem verbotenen, angeregten Elektronenzustand (möglicherweise der nicht gebundenen p-π-Elektronen) zugeordnet, der an

Übergangswahrscheinlichkeit insofern gewinnt, als CS₂ in diesem Zustande der Anregung schwach gewinkelt sein soll (Dreiecksform), wodurch sich ein kleines Trägheitsmoment ergibt. (Die Abweichung wird zu $\leq 10^\circ$ diskutiert.) *Price* und *Simpson*¹⁶ schließen sich dieser Auffassung an, da die langwelligste Bande ihren Berechnungen gemäß nicht mit Dissoziationsvorgängen zusammenhängen kann. Die Extinktionshöhe der Bande in Heptan sowie die starke Beeinflussbarkeit durch Lösungsmittel mit Dipol-

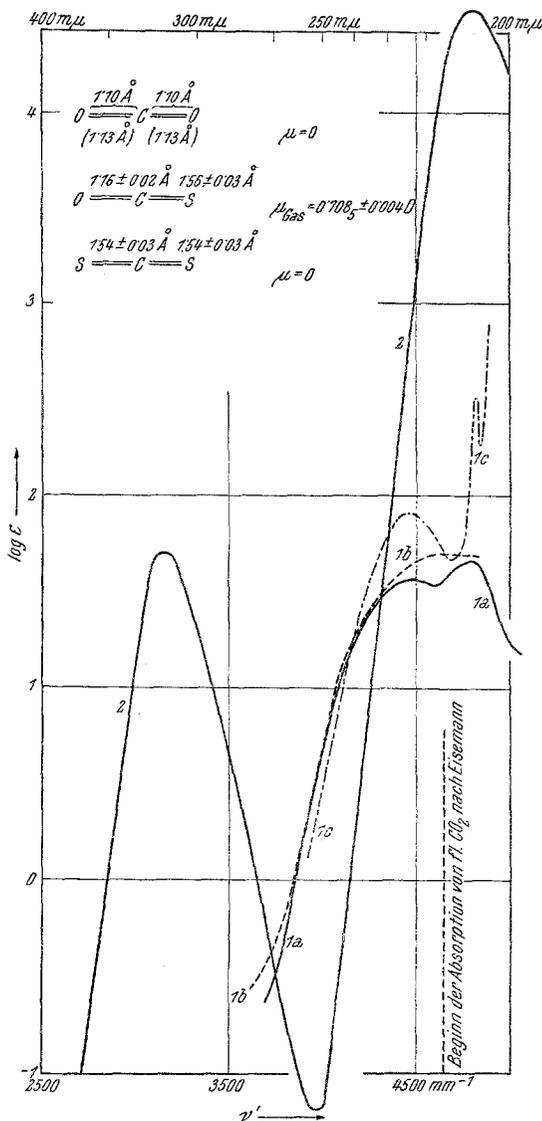


Abb. 2.

Kurve 1a COS in Heptan,
1b COS in Alkohol,
1c COS, gasförmig, nach *Forbes* und *Cline*²², auf
ε umgerechnet,
2 CS₂ in Heptan.

¹⁹ Vgl. *G. Bruhat* und *M. Pauthenier*, *J. Physique Radium* **6**, 36 (1925). — *W. Doran* und *A. E. Gillam*, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 259 (1928). — Ferner *R. Skrabal*, *Diss. Univ. Graz* (1934).

²⁰ *R. S. Mulliken*, *J. chem. Physics* **3**, 720 (1935).

²¹ *P. Kusch* und *F. W. Loomis*, *Physic. Rev.* **55**, 850 (1939).

moment [z. B. Wasser; $\log \epsilon$ sinkt auf $\sim 1,3$ (*Schwedler*) legt auch beim Lösungsspektrum denselben Schluß nahe. Die Bande selbst ist nach *Mulliken*²⁰ und *Liefson*²² mit der ersten CO_2 -Bande bei 1620 Å vergleichbar, während die zweite intensive und nicht verbotene CS_2 -Bande (im Gaszustand bei 1800 bis 2200 Å mit dem Schwerpunkt bei $\nu' \sim 5070 \text{ mm}^{-1}$) der CO_2 -Bande bei 1335 Å entspricht und in Beziehung mit der Ketonbande bei $\sim 2000 \text{ Å}$ stehen dürfte.

Der Unterschied zwischen dem CO- und CS-Chromophor ist somit auch in der „nichtkarbonylartigen Struktur“ keineswegs sehr bedeutend; für diesen dürften ebenfalls im wesentlichen die *p*- und *s*-Elektronen der anders zu bewertenden Elektronenaußenschale bzw. die damit zusammenhängende Differenzierung im homöopolar-heteropolaren Charakter (z. B. ist CO_2 nach *Mulliken* zu $\sim 27\%$ heteropolar, nach einer neueren Untersuchung von *Mulligan*²³ $\sim 10\%$) bzw. in den Wahrscheinlichkeiten der einzelnen mesomeren Strukturen $\overline{\text{S}}=\text{C}=\overline{\text{S}}^{(-)}$ $\overline{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{S}^{(+)}$ usw. (vgl. *L. Pauling*²⁴) und in den Resonanzenergien²⁵ maßgebend sein.

Das Absorptionsspektrum von COS.

Das Absorptionsspektrum von COS, gelöst in Heptan bzw. Alkohol, ist in Abb. 2, Kurve *1a* bzw. *1b* wiedergegeben und deckt sich unter Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses befriedigend mit Messungen von *Forbes* und *Cline*²⁶ (Abb. 2, Kurve *1c*) am Gas.

Nach dem oben Ausgeführten darf erwartet werden, daß COS in seinem Absorptionsverhalten zwischen dem CO_2 und CS_2 liegt; keineswegs aber kann sich die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung im Carbonylzustand befinden [vgl. *Pauling* und *Sherman* (zit. bei *Price* und *Simpson*¹⁶)], was auch der Charakter des Lösungsspektrums verrät. Gewisse Differenzierungen sind jedoch schon aus der Tatsache zu erwarten, daß COS unsymmetrisch ist (Dipolmoment $\neq 0$) und gewisse, dem CS_2 und CO_2 entsprechende Übergänge demnach nicht verboten sind.

Lochte-Holtgreven und *Bawn* bzw. *Price* und *Simpson* fanden am Gas eine kontinuierliche Absorption zwischen 2400 bis 1600 Å, die sich nach letzteren bei niederem Druck in viele sehr diffuse Banden auflöst mit den Schwerpunkten zwischen 2380 bis 2150 Å, 2120 bis 2080 Å und 2050 bis 1860 Å. Im Lösungsspektrum (Heptan als Solvens) konnten wir in der Tat die entsprechenden ersten beiden Maxima in demselben Wellenlängenbereich wiederfinden. Das dritte, kurzwelligste, das bereits

²² *S. W. Liefson*, *Astrophysic. J.* **63**, 73 (1926).

²³ *J. F. Mulligan*, *J. chem. Physics* **19**, 347 (1951).

²⁴ *L. Pauling*, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl. New York. 1945.

²⁵ Resonanzenergien in kcal/Mol: $\text{CO}_2 = 33$, $\text{CS}_2 = 11$, $\text{COS} = 20$.

²⁶ *G. S. Forbes* und *J. E. Cline*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 151 (1939).

in der Eigenabsorption des Lösungsmittels liegt, scheint durch den Beginn eines ansteigenden Astes bzw. einer Inflexion angedeutet, dürfte jedoch im Extinktionskoeffizienten gegenüber den beiden vermessenen zurückbleiben. Möglicherweise entspricht die im vorliegenden Spektralbereich erfaßte Absorptionsbande des gelösten Kohlenoxysulfids (Abb. 2) der Superposition der langwelligsten Banden von CO_2 bzw. CS_2 , und zwar in der Weise, daß das erste Maximum bei $\nu' = 4460 \text{ mm}^{-1}$ gewissermaßen der nicht rot verschobenen Absorption des CS-Chromophors im CS_2 , das zweite Maximum bei $\nu' = 4780 \text{ mm}^{-1}$ der bathochrom verschobenen „CO-Bande“ im CO_2 vergleichbar ist.

Experimentelles.

Reinstes COS wurde in bekannter Weise durch Vereinigung einer gekühlten Lösung von 290 ccm H_2SO_4 in 400 ccm H_2O und 50 ccm einer kaltgesättigten KCNS-Lösung und Erwärmen auf etwa 30°C hergestellt. Das Gas wurde anschließend durch konz. Kalilauge, schwefelsaure Kupfersulfatlösung, Heptan (bei zirka 0°C) und konz. Schwefelsäure gewaschen. Ferner wurde das Gas durch ein Rohr mit Aktivkohle geleitet, welches zum Teil auf -15°C gekühlt wurde. Bei derselben Temperatur wurde auch das Einleiten in die Lösungsmittel vorgenommen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Ermittlung der schließlichen Gewichtszunahme, wobei die Einleitkapillare im verschlossenen Gefäß stets mitgewogen wurde. Schwefelkohlenstoff sowie die Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden gereinigt²⁷.

Die Aufnahmen selbst wurden an einem Zeißschen Quarzspektrographen unter Verwendung von Ilford-Q 3-Platten nach der Vergleichsspektrenmethode (mit zentrisch rotierender Poolseher Sektorblende) hergestellt.

Zusammenfassung.

Anknüpfend an durchgeführte Absorptionsmessungen im Quarz-UV an Lösungen von COS und CS_2 — deren Absorptionskurven wiedergegeben werden — und älteren eigenen Arbeiten über Schwefelverbindungen werden einerseits die Unterschiede zwischen der chromophoren Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe, andererseits die Absorptionskurven der anders absorbierenden linearen Moleküle COS, CS_2 und CO_2 diskutiert, bei denen die C=S- bzw. C=O-Gruppe sich nicht im (Thio-) Carbonylzustand befindet.

Für die Ermöglichung der Messungen durch finanzielle Beihilfe im Rahmen anderweitiger Untersuchungen danken wir ergebenst der Zellwolle Lenzing A. G. sowie der Österr. Gesellschaft für Holzforschung. Nicht minder zu Dank für wertvolle Diskussion sind wir Herrn Prof. Dr. M. Pestemer (Leverkusen) verpflichtet, sowie Herrn Prof. Dr. O. Kratky für die wohlwollende Förderung dieser Untersuchung.

²⁷ M. Pestemer, Angew. Chem. 63, 118 (1951).