

π -allyl compounds^{7,9}. The resonances at 5.97 and 6.28 tau in the n.m.r. spectrum of I may be assigned to the two *syn*- and two *anti*-hydrogens, respectively, and the resonance at 7.93 tau is due to the methyl group protons.

The compound obtained from the reaction between allyl iodide and iron pentacarbonyl had an empirical formula $C_3H_5Fe(CO)_3I$ (II), and, in view of the work of FISCHER and coworkers⁵ referred to previously, was expected to be a "normal" π -allyl compound (II a). However, in cyclohexane solution molecular weight determinations indicated a considerable degree of dimerization. Moreover, the n.m.r. spectrum was exceedingly complicated, and not interpretable on the basis of structure II a. The

latter structure should not give rise to more than three carbonyl stretching frequencies in the infrared, yet four stretches were observed. These observations suggest that in solution II¹⁰ exists as a monomer-dimer equilibrium. The monomer is more likely to have structure II a than II b, since in the latter the iron atom is coordinatively unsaturated and furthermore II in solution shows no C=C stretch in its infrared spectrum. Such an absorption should occur if II b is present. Similarly, the absence of a C=C infrared band suggests that dimerization occurs through bridging allyl groups (II d) rather than through iodine atoms (II c).

We are indebted to our colleague, Dr. EMILY PITCHER, for recording the n.m.r. and infrared spectra.

⁹ a H. C. DEHM and J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4429 [1960]; b R. F. HECK and D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1097 [1961]; c H. D. KAESZ, R. B. KING and F. G. A. STONE, Z. Naturforschg. **15b**, 682 [1960];

d D. W. McBRIDE, R. L. PRUETT, E. PITCHER and F. G. A. STONE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 497 [1962].

¹⁰ The crystal structure of II is being determined through an X-ray crystallographic study carried out by Professor L. DAHL.

IR-Intensitätsmessungen an C-O-Valenzschwingungen von Metallcarbonylen

VON WOLFGANG BECK und ROBERT E. NITZSCHMANN

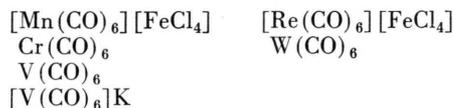
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. **17b**, 577—581 [1962]; eingegangen am 7. Juni 1962)

Die IR-Intensitäten der C—O-Valenzschwingungen von isosteren Metallcarbonyl-Verbindungen werden bestimmt. Dabei wird eine Abhängigkeit der Intensität von der Polarität des Lösungsmittels sowie von der Ladung des Gesamtkomplexes festgestellt. In den Reihen $[Mn(CO)_6]^{\oplus}$, $Cr(CO)_6$, $V(CO)_6$, $[V(CO)_6]^{\ominus}$; $[Re(CO)_6]^{\oplus}$, $W(CO)_6$; $Ni(CO)_4$, $[Co(CO)_4]^{\ominus}$ und $Co(CO)_3NO$, $[Fe(CO)_3NO]^{\ominus}$ nimmt die Intensität vom Carbonylmetallkation über den Neutralkomplex zum Carbonylmetallat zu. Dies wird mit der in der gleichen Richtung steigenden Tendenz zum Übergang von π -Elektronen des Metalls in antibindende Zustände der C—O-Gruppen erklärt.

Aus den IR-Spektren von Metallcarbonyl-Verbindungen können aus Anzahl und Lage der auftretenden Absorptionen wertvolle Aufschlüsse über Struktur und Bindung in diesen Komplexen gewonnen werden. Es lag nun nahe, die aus zahlreichen „fre-

quenzspektroskopischen“ Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse durch Intensitätsmessungen zu erweitern und zu sichern.

Die Messungen der IR-Intensitäten von CO-Valenzschwingungen wurden an folgenden Verbindungen durchgeführt:



Die Voraussetzungen für Intensitätsmessungen sind hier besonders günstig, da bei diesen isosteren Verbindungen die Ergebnisse direkt vergleichbar sind. Die untersuchten Metallcarbonyle zeigen weiter streng isolierte CO-Absorptionen und die Kopplung

der $\nu(CO)$ mit anderen Schwingungen ist sicher nur gering.

Das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrographen mit LiF-Prisma war hinreichend groß, um nahezu exakt die wahre Bandenform zu registrie-

ren. Das Verhältnis spektrale Spaltbreite s zu wahrer Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$, das ein Kriterium für die Annäherung der registrierten an die wahre Bandenform darstellt, war bei unseren Messungen stets kleiner als ca. 0,25. Zur Überprüfung wurden einige Messungen mit einem hochauflösenden Gitterspektrographen¹ vorgenommen, dessen spektrale Spaltbreite um eine Zehnerpotenz kleiner war als die des Prismenspektrophotometers. Erwartungsgemäß unterschieden sich die Spektrogramme der beiden Geräte nur ganz geringfügig.

Die Spektren der oktaedrischen Hexacarbonyl-Verbindungen zeigen in Lösung eine einzige dreifach entartete ir-aktive CO-Valenzschwingung der Rasse F_{1u} . Ebenso ist bei den tetraedrischen Tetracarbonylen der Punktgruppe T_d nur eine $\nu(\text{CO})$ ir-aktiv (F_2). Bei Kobaltnitrosylcarbonyl $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und Tricarbonylnitrosylferrat(-I) weisen die Lösungsspektren jeweils zwei CO-Valenzfrequenzen ($A_1 + E$) sowie eine NO-Schwingung der Rasse A_1 auf.

Bei dem in Tetrahydrofuran (THF) aufgenommenen Natriumtetracarbonylkobalt(-I) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurden zwei CO-Absorptionen beobachtet (1893 ss, 1854 w cm^{-1}). Dies ist wahrscheinlich auf eine Aufspaltung der F_2 -Schwingung zurückzuführen. Aus diesem Grunde waren diese Spektren für unsere Intensitätsmessungen nicht brauchbar. Auch Tetracarbonylferrat(-II) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ konnte für die Messungen nicht herangezogen werden, da hier in THF und in Diäthylenglykol-diäthyläther (Diglym) mehr als eine CO-Absorption auftrat. Nur in Wasser als Lösungsmittel wurde erwartungsgemäß eine einzige CO-Valenzschwingung festgestellt².

In ähnlicher Weise zeigen auch die THF-Lösungen von $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ CO-Absorptionen bei 1992 m, 1979 m, 1889 ss cm^{-1} und zwei $\nu(\text{NO})$ bei 1651 und 1612 cm^{-1} . Demnach liegt in THF *nicht* das freie $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ -Ion vor. Vermutlich bildet $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$ mit THF Solvatkomplexe.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß die IR-Spektren, aus denen aus der Anzahl der auftretenden CO-Valenzschwingungen auf die Struktur von Metallcarbonylen geschlossen werden soll, kritisch beurteilt werden müssen. Solche Störungen sind

besonders bei Metallcarbonyl-Verbindungen mit starken Rückgabebindungen vom Metall zum Kohlenoxid und in polaren Lösungsmitteln zu erwarten. Die Verbindungen sollten daher zweckmäßig in verschiedenen Solventien aufgenommen werden.

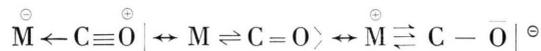
Bei allen Hexa- und Tetracarbonylen tritt eine schwache Bande auf, die um ca. 40 cm^{-1} längerwellig liegt als die intensive CO-Absorption. Die Bande kann sicher der ^{13}C O-Schwingung zugeordnet werden. Bei den vorliegenden Intensitätsmessungen wurde sie stets miterfaßt.

Da es nicht ohne weiteres möglich ist, das CO-Partialmoment zu bestimmen, beschränken wir uns im folgenden auf einen Vergleich von Verbindungen gleichen Bautyps. Zunächst soll der *Einfluß des Lösungsmittels* auf den integralen Extinktionskoeffizienten und die Lage der CO-Valenzschwingungen diskutiert werden.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nimmt die Intensität der $\nu(\text{CO})$ der neutralen Metallcarbonyle in dem polaren Lösungsmittel THF beträchtlich zu. Damit geht eine Vergrößerung der Halbwertsbreite sowie eine Erniedrigung der CO-Valenzfrequenz³ konform. Dieser Lösungsmittelleffekt beruht sicher auf einer Wechselwirkung des CO-Dipols der Metallkomplexe mit dem Lösungsmitteldipol.

In den in Tab. 2 angeführten isosteren Reihen wird zwischen den einzelnen Verbindungen eine große Änderung des integralen Extinktionskoeffizienten festgestellt. Und zwar sollen hier nur die Messungen in THF bzw. Diglym als Lösungsmittel verglichen werden. Die Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden steigt vom Carbonylmetallkation über den Neutralkomplex zum Carbonylmetallat. In der gleichen Richtung nimmt die Frequenz der CO-Valenzschwingungen ab. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei organischen Ketoverbindungen gefunden⁴.

Bei den Metallcarbonylen wird heute für die M-C-O-Bindung allgemein angenommen, daß neben der M-C- σ -Bindung auch ein wesentlicher Anteil einer d_π - p_π -Bindung vorhanden ist. Man kann den Bindungszustand durch die mesomeren Grenzstrukturen



¹ IR-Spektrophotometer Beckman IR 7.

² W. F. EDGELL, J. HUFF, J. THOMAS, H. LEHMANN, C. ANGELL u. G. ASATO, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1254 [1960].

³ Zur Lösungsmittelabhängigkeit der $\nu(\text{CO})$ -Banden von Metallcarbonylen vgl. C. C. BARRACLOUGH, J. LEWIS u. R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2582.

⁴ R. MECKE u. K. NOACK, Spectrochim. Acta **12**, 391 [1958].

| Substanz | $I \cdot 10^{-7}$ [cm Mol ⁻¹] | | $\Delta\nu_{1/2}^{\alpha}$ [cm ⁻¹] | | $\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] | |
|---------------------|---|---------------|--|---------------|--------------------------------------|---------------|
| | Lösung in CCl ₄ | Lösung in THF | Lösung in CCl ₄ | Lösung in THF | Lösung in CCl ₄ | Lösung in THF |
| V(CO) ₆ | 90,0* | — | 38,0* | — | 1973* | — |
| Cr(CO) ₆ | 70,7 | 84,3 | 10,0 | 16,0 | 1986 | 1981 |
| W(CO) ₆ | 91,4 | 107,1 | 10,6 | 16,6 | 1983 | 1977 |
| Ni(CO) ₄ | 32,0 | 45,6 | 10,5 | 23,1 | 2044 | 2040 |

Tab. 1. Intensität, Halbwertsbreite und Frequenz der $\nu(\text{CO})$ -Banden von Metallcarbonylen in CCl₄ und THF;

$$I = \text{Intensität} = \lim_{c \cdot d \rightarrow 0} \frac{1}{c \cdot d} \int (I_0/D)_{\nu} d\nu.$$

| Substanz | $I \cdot 10^{-7}$ [cm Mol ⁻¹] | $\Delta\nu_{1/2}^{\alpha}$ [cm ⁻¹] | $\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹] | Lösungsmittel |
|---------------------------------------|---|--|--------------------------------------|---------------------------------|
| [Mn(CO) ₆] [⊖] | 34,8 | 12,2 | 2090 | THF |
| Cr(CO) ₆ | 70,7 | 10,0 | 1986 | CCl ₄ |
| | 84,3 | 16,0 | 1981 | THF |
| V(CO) ₆ | 90,0 | 38,0 | 1973 | CH ₂ Cl ₂ |
| [V(CO) ₆] [⊖] | 130,8 | 14,8 | 1859 | THF |
| [Re(CO) ₆] [⊖] | 29,2 | 13,1 | 2078 | THF |
| W(CO) ₆ | 91,4 | 10,6 | 1983 | CCl ₄ |
| | 107,1 | 16,6 | 1977 | THF |
| Ni(CO) ₄ | 32,0 | 10,5 | 2044 | CCl ₄ |
| | 45,6 | 23,1 | 2040 | THF |
| [Co(CO) ₄] [⊖] | 69,1 | 23,4 | 1888 | Diglym |
| Co(CO) ₃ NO | | | | |
| $\nu(\text{CO})$ (A ₁) | 3,2 | 8,0 | 2100 | THF |
| $\nu(\text{CO})$ (E) | 25,8 | 22,5 | 2032 | THF |
| $\nu(\text{NO})$ (A ₁) | 14,7 | 22,9 | 1800 | THF |
| [Fe(CO) ₃ NO] [⊖] | | | | |
| $\nu(\text{CO})$ (A ₁) | 3,5 | 8,9 | 1983 | Diglym |
| $\nu(\text{CO})$ (E) | 32,9 | 23,8 | 1878 | Diglym |
| $\nu(\text{NO})$ (A ₁) | — | 24,4 | 1652 | Diglym |

Tab. 2. Intensität, Halbwertsbreite und Frequenz der $\nu(\text{CO})$ -Banden von isosteren Metallcarbonyl-Verbindungen.

darstellen. Auch mit einem vereinfachten „molecular orbital“-Modell lassen sich die Bindungsverhältnisse anschaulich beschreiben².

In letzter Zeit wurden eingehende ir- und raman-spektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von Metallcarbonylen speziell Carbonylmetallaten durchgeführt. Danach läßt die Abnahme der CO-Frequenz vom Metallcarbonylkation zum Carbonylmetallat darauf schließen, daß in dieser Richtung die Rückgabebindung vom Metall zum Kohlenoxid zunimmt^{2, 5, 6}. So wurde aus den Kraftkonstanten für die tetraedrischen Verbindungen Ni(CO)₄, [Co(CO)₄][⊖] und [Fe(CO)₄]^{2⊖} die Bindungsordnung der M—C—O-Bindung abgeschätzt⁵. Im Tetracarbonylkobaltat(-I) ist z. B. eine nahezu reine

Co=C=O-Bindung anzunehmen. Diese aus frequenzspektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse entsprechen nun vollkommen den aus Intensitätsmessungen erhaltenen Resultaten.

Mit der Abnahme der Bindungsordnung der CO-Gruppe, d. h. mit zunehmender Metall-Ligand-Rückgabebindung wird die Polarität der CO-Gruppe erhöht. Man kann daher die festgestellte Intensitätsänderung direkt als Maß für den Übergang von d-Elektronen des Metalls in antibindende Zustände der CO-Gruppen betrachten. L. E. ORGEL hat darauf hingewiesen, daß mit steigender M—C— π -Bindung stärkere M—C— σ -Bindungen wirksam werden und beide Effekte die Metall-Kohlenstoff-Bindung verfestigen können⁷.

⁵ W. BECK, Chem. Ber. **94**, 1214 [1961]; H. STAMMREICH, K. KAWAI, O. SALA u. P. KRUMHOLZ, J. chem. Physics **35**, 2168 [1961]; M. BIGORGNE, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1986.

* Lösung in CH₂Cl₂.

⁶ W. HIEBER u. TH. KRUCK, Z. Naturforsch. **16b**, 709 [1961].

⁷ L. E. ORGEL, An Introduction to Transition-Metal Chemistry, London, Methuen & Co [1960].

Die Intensitätsmessungen zeigen weiter, daß mit steigender formaler negativer Aufladung des Metallatoms der Sauerstoff negativiert wird. Dadurch wird das Metall – im Sinne der Pauling'schen Elektroneutralitäts-Regel – von seiner Ladung entlastet. Wie erwartet, sind die Intensitäten der Carbonylmetallkationen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus$ innerhalb der Reihe am niedrigsten, entsprechend nur geringen Rückgabebindungen. In Abb. 1 ist die Intensität bzw. Frequenz der CO-Banden in Abhängigkeit von der Ladung des Gesamtkomplexes aufgetragen. In der vollständigen Reihe $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$ besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen $I_{\text{C-O}}$ bzw. $\nu(\text{CO})$ und der Ladung, d. h. auch zwischen $I_{\text{C-O}}$ und $\nu(\text{CO})$.

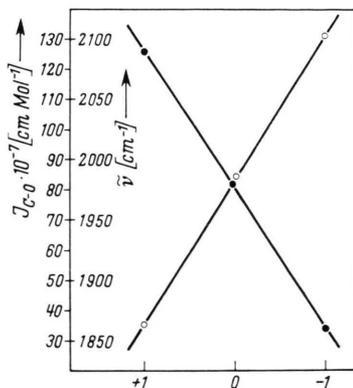


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität (○) und der Frequenz (●) der $\nu(\text{C-O})$ -Banden von der Ladung bei den Verbindungen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$; Lösung in THF.

Bei den Hexacarbonylen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ ist eine deutliche Abhängigkeit des integralen Extinktionskoeffizienten vom Zentralatom festzustellen. Die Zunahme der Intensität deutet darauf hin, daß beim Wolframcarbonyl stärkere dative $\text{M-C-}\pi$ -Bindungen möglich sind als bei der entsprechenden Chromverbindung. Auch der Frequenzgang der CO-Schwingungen stimmt damit überein. Es ist auffallend, daß dieser Gang nur bei den Frequenzen, nicht jedoch bei den Intensitäten der Carbonylmetallkationen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^\oplus$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]^\oplus$ beobachtet werden konnte. Betrachtet man nun die Abhängigkeit vom Zentralatom, so ist der Intensitätswert von Vanadinhexacarbonyl $\text{V}(\text{CO})_6$ auffallend groß. Dies wird jedoch verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das ungepaarte Elektron im $\text{V}(\text{CO})_6$ zur M-C -Mehrfachbindung beitragen kann. Weiter ist hier auch eine stärkere Wechselwirkung des paramagnetischen $\text{V}(\text{CO})_6$ mit dem Lösungsmittel anzuneh-

men, ein Effekt, der ebenfalls die Intensität erhöht. Der Lösungsmiteleinfluß zeigt sich auch in der ungewöhnlich großen Halbwertsbreite der CO-Bande (vgl. Tab. 2).

Bei den vierfach koordinierten Verbindungen $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\ominus$ ist die gleiche Abstufung der Intensitäten zu beobachten. Für die Intensitäten der CO-Schwingungen von Kobaltnitrosylcarbonyl und Tricarbonylnitrosylferrat(-I) wurden im Vergleich zu den Tetra- und Hexacarbonylen kleinere Werte gefunden. Doch handelt es sich hier um eine A_1 - und E-Schwingung, während die ir-aktive Bande der Tetra- und Hexacarbonyle eine dreifach entartete Schwingung darstellt. Der integrale Extinktionskoeffizient der $\nu(\text{NO})$ -Bande von Tricarbonylnitrosylferrat(-I) wurde nicht quantitativ bestimmt; doch kann mit Sicherheit gesagt werden, daß auch hier die Intensität im Anion größer ist.

Vergleicht man Chrom- und Nickelcarbonyl (Tab. 2), so könnte man folgern, daß dem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ein größerer Anteil von M-CO -Rückgabebindungen zuzuschreiben ist. Doch ist nicht ohne weiteres einzusehen, daß bei tetraedrischen Komplexen weniger d-Elektronen für π -Bindungen zur Verfügung stehen als bei oktaedrischen Metallcarbonylen⁸. Zudem sind die beiden Verbindungen wegen ihres verschiedenen Bautyps nicht direkt vergleichbar.

Es läßt sich also feststellen, daß die Intensität der CO-Valenzschwingungen durch die Polarität des Lösungsmittels sowie vom Carbonylmetallkation zum Carbonylmetallat zunimmt. Dabei ist bei den Anionen die durch das Lösungsmittel verursachte Intensitätszunahme sicher am größten, da mit einer Schwächung der CO-Bindung – entsprechend dem vermehrten Anteil von M-C -Mehrfachbindungen – eine stärkere Wechselwirkung Metallkomplex/Solvens zu erwarten ist³.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER sind wir für das stets fördernde Interesse sowie die Unterstützung durch Institutsmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Darstellung und Reinigung der Verbindungen

$\text{V}(\text{CO})_6$ ⁹, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ wurden durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

⁸ F. A. COTTON, J. chem. Soc. [London] 1960, 5269 und die dort zit. Literatur.

$K[V(CO)_6]^{10}$ wurde aus $HV(CO)_6$ und KOH gewonnen und aus Äther umkristallisiert.

$[Mn(CO)_6][FeCl_4]^{11}$ und $[Re(CO)_6][FeCl_4]^{12}$, aus Mangan- bzw. Rheniumpentacarbonylchlorid und $FeCl_3$ unter CO-Druck erhalten, wurden zur Reinigung aus ihren THF-Lösungen mit Äther ausgefällt.

$Ni(CO)_4$ und $Co(CO)_3NO^{12}$ wurden durch mehrmaliges Kondensieren im Hochvakuum gereinigt.

$Na[Co(CO)_4]^{13}$ wurde durch Schütteln von $Hg[Co(CO)_4]_2$ mit Natriumsulfid in Wasser dargestellt und die filtrierte Lösung im Hochvakuum eingedampft. Zum Vergleich wurde Natriumtetracarbonylkobaltat auch durch Reduktion von subl. Kobaltcarbonyl $Co_2(CO)_8$ mit 0,5-proz. Natriumamalgame in abs. Äther hergestellt¹⁴.

$Na[Fe(CO)_3NO]^{15}$ wurde aus $Fe(CO)_5$ und $NaNO_2$ erhalten und aus THF umkristallisiert.

Messung der IR-Intensitäten

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Spektrophotometer Modell 21 mit LiF-Optik registriert.

Zur Füllung der Küvetten¹⁶ erwies sich die abgebildete Anordnung als gut brauchbar (Abb. 2). Die luftempfindlichen Lösungen werden mit Reinstickstoff in die Meßzelle gedrückt. Die aus Interferenzen hinreichend genau bestimmten Schichtdicken der Küvetten betragen 26,0 μ , 93,9 μ und 199,7 μ .

Als Lösungsmittel dienten sorgfältig gereinigtes und getrocknetes¹⁷ Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran (THF) und Diäthylenglykol-diäthyläther (Diglym). Um die sehr sauerstoffempfindlichen Äther von Peroxyden freizuhalten, wurden sie in einer Umlaufapparatur¹⁸ über CaH_2 und in Stickstoffatmosphäre destilliert und aus der Apparatur erst direkt vor der Messung entnommen.

Von jeder Substanz wurden im allgemeinen 6–7 Spektrogramme mit verschiedener Konzentration der

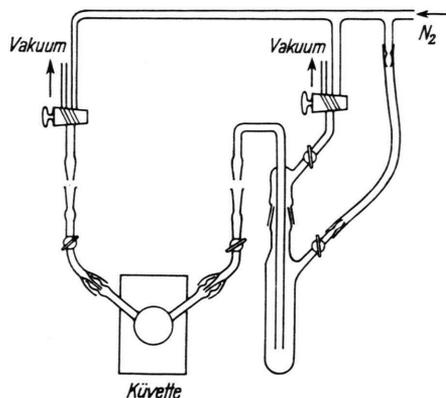


Abb. 2. Anordnung zur Füllung der Küvetten mit luftempfindlichen Lösungen.

Lösung und wechselnder Schichtdicke aufgenommen. Dabei wurde das Lösungsmittel nicht kompensiert, sondern in der jeweiligen Küvette nachträglich registriert. Alle vermessenen Lösungen folgten dem Beerschen Gesetz.

Die Auswertung der von dem Spektrophotometer wellenlängenlinear registrierten Durchlässigkeitskurven erfolgte nach der von WILSON und WELLS¹⁹ angegebenen Methode. Dazu wurden die Durchlässigkeitskurven in Extinktionskurven umgezeichnet und die Flächen zwischen Substanz- und Lösungsmittellinie mit einem Kompensations-Polarplanimeter bestimmt. Die so erhaltenen Extinktionsintegrale wurden in die über die Wellenzahl erstreckten umgerechnet²⁰ und nach RAMSAY¹⁹ für ein unendlich breites Meßintervall („wing“ correction) korrigiert. Schließlich wurde zur Bestimmung des integralen Extinktionskoeffizienten auf Konzentration mal Schichtdicke Null extrapoliert. Bei unseren Messungen war für die Extrapolationsgerade innerhalb der Fehlergrenzen keine Neigung festzustellen.

⁹ R. ERCOLI, F. CALDERAZZO u. A. ALBEROLA, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2966 [1960].

¹⁰ W. HIEBER, J. PETERHANS u. E. WINTER, Chem. Ber. **94**, 2572 [1961].

¹¹ E. O. FISCHER, K. FICHEL u. K. ÖFELE, Chem. Ber. **94**, 1200 [1961].

¹² F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 40 [1952].

¹³ W. HIEBER, E. O. FISCHER u. E. BÖCKLY, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 308 [1952].

¹⁴ G. BRAUN, Diplomarbeit, T.H. München 1958.

¹⁵ H. BEUTNER, Dissertation, T.H. München 1961.

¹⁶ Flüssigkeitsküvetten der BASF Ludwigshafen, an die Kapillarröhre angekittet wurden.

¹⁷ M. PESTEMER, Angew. Chem. **63**, 118 [1951].

¹⁸ R. MECKE u. R. SCHUPP, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **52**, 269 [1948].

¹⁹ E. B. WILSON u. A. J. WELLS, J. chem. Physics **14**, 578 [1946]; D. A. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 [1952]; vgl. auch E. D. SCHMID, Dissertation, Freiburg i. Br. 1956.

²⁰ F. OSWALD, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 345 [1954].