

Mitteilungen.

368. A. W. Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren. IV. Einfluß des Lösungsmittels und der Verdünnung auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

(Eingegangen am 7. Juli 1911.)

In der Mehrzahl der von den verschiedenen Autoren untersuchten Fälle ist beobachtet worden, daß, soweit organische Substanzen in Betracht kommen, 10 mm dicke Schichten von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen genau das gleiche Absorptionsspektrum ergeben, wie 100 mm dicke Schichten von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen. Mit anderen Worten: Das Absorptionsspektrum wird bedingt durch das Quantum Substanz, durch welches das Licht hindurchgeht, nicht aber durch die Dicke der Flüssigkeitsschicht, in der die betreffende Substanzmenge gelöst ist. Bezeichnen wir mit J_0 das in die Lösung eindringende Licht, mit J das wieder austretende Licht, mit a den Absorptionskoeffizienten für die Einheit der Konzentration, mit d die Dicke der vom Licht zu durchdringenden Schicht und mit c die Konzentration der benutzten Lösung, so kommen wir zu der Gleichung:

$$J = J_0 a^{dc},$$

die den mathematischen Ausdruck für das »Beersche Gesetz« darstellt¹⁾.

Bei gewissen Stoffen hat sich indessen ein abweichendes Verhalten in Bezug auf dieses Gesetz herausgestellt; bei den betreffenden Verbindungen ist z. B. die Beobachtung gemacht worden, daß eine 10 mm dicke Schicht der Normallösung lichtdurchlässiger war, als eine 100 mm dicke Schicht der Zehntel-Normallösung. Wenn wir in einer Normallösung ein Band beobachten, dessen erstes Auftreten beispielsweise in einer 5 mm dicken Schicht festzustellen ist, so haben wir noch eine lichtdurchlässige Lösung, wenn wir durch eine 4 mm dicke Schicht dieser $\frac{1}{10}$ -Lösung photographieren; verdünnen wir aber die Lösung auf das Zehnfache und verwenden dann eine 40 mm dicke Schicht (welche genau die gleiche Menge des Gelösten enthält, wie die lichtdurchlässige 4 mm dicke Schicht), so finden wir, daß ein unter den gleichen Bedingungen aufgenommenes Photogramm ein Absorptionsband zeigt. Beispiele dieser Art bieten unter anderem gewisse Alkyljodide dar, deren Verhalten schon in einer voraufgegangenen Mitteilung beschrieben worden ist²⁾.

¹⁾ Beer, Pogg. Ann. 86, 78 [1852].

²⁾ Crymble, Stewart und Wright, B. 43, 1184 [1910].

Es kam uns nun der Gedanke, daß in bestimmten Fällen die Verdünnung möglicherweise auch die entgegengesetzte Wirkung ausüben, d. h. die betreffende Lösung lichtdurchlässiger machen könnte, anstatt deren Absorption entsprechend der zunehmenden Verdünnung zu erhöhen. Und da man nun unter den gewöhnlichen Arbeitsbedingungen auf eine Wirkung solcher Art aller Wahrscheinlichkeit weniger leicht aufmerksam werden dürfte, so hielten wir es für nützlich, uns mit dem Gegenstand etwas näher zu beschäftigen.

Die von uns benutzte Methode bestand darin, daß wir zunächst die 10 mm dicke Schicht einer Normallösung photographierten, dann die Operation mit einer 20 mm dicken Schicht einer $\frac{1}{2}$ -Lösung, schließlich mit einer 30 mm dicken Schicht einer $\frac{1}{3}$ -Lösung wiederholten, u. s. f. Auf diesem Wege mußte sich eine etwa vorhandene Abweichung von dem Beerschen Gesetz in den Unterschieden zwischen den einzelnen Photographien zu erkennen geben; denn falls keine Abweichung vorhanden war, so mußten die verschiedenen Bilder mit einander vollkommen übereinstimmen.

Die mit Lösungen von Jod in Alkohol erhaltenen Resultate zeigten, daß mit zunehmender Verdünnung der Lösungen auch das Absorptionsvermögen größer wurde. Dieses Ergebnis läßt sich in übersichtlicher Weise durch das folgende Schema darstellen, in welchem die Punkte durchgelassenes Licht, die x aber absorbiertes Licht bedeuten:

$\frac{1}{2000}$	xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx.....	80 mm dicke Schicht		
$\frac{1}{1000}$	xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx.....	40 »	»	»
$\frac{1}{500}$	xxxxxxxxxx.....	20 »	»	»

Fig. 1 der Tafel bringt die genaue Wiedergabe einer unserer photographischen Platten.

Diese Wirkung: Zunahme des Absorptionsvermögens mit der Verdünnung, kann wohl zweckmäßig als »normale Abweichung vom Beerschen Gesetz« bezeichnet werden.

Als wir dann unsere Versuche mit wäßrigen Jod-Lösungen wiederholten, fanden wir zu unserem Erstaunen, daß sich die Resultate ganz abweichend gestalteten. Als wir auch hier die Verdünnung vergrößerten, erhielten wir keine immer stärker absorbierenden Lösungen, sondern kamen zu Flüssigkeiten, die, wie die auf einander folgenden Photographien erkennen ließen, immer mehr Licht durchließen. Die in der gleichen Art wie oben graphisch ausgedrückten Resultate waren von nachstehendem Typus:

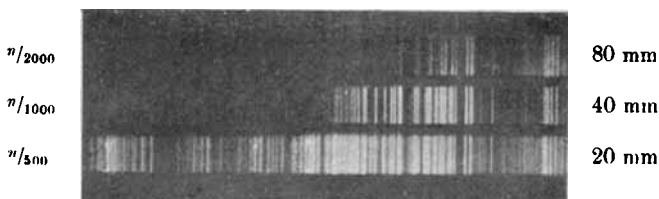
$\frac{1}{4000}$	160 mm dicke Schicht		
$\frac{1}{3000}$xxxx.....	80 »	»	»
$\frac{1}{1000}$xxxxxxxxxxxxxxxx.....	40 »	»	•
$\frac{1}{500}$...xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx.....	20 »	»	»

Jod in $C_2H_5.OH.$



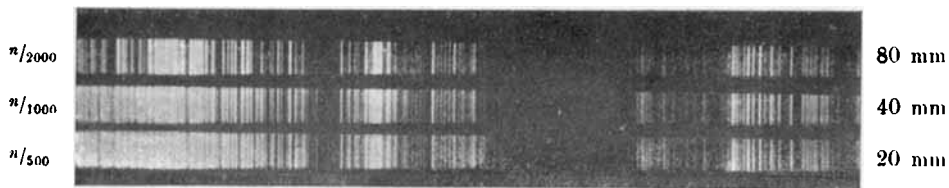
Figur 1.

Jod in $C_2H_5.OH (80\%) + H_2O (20\%).$



Figur 2.

Jod in $C_2H_5.OH (20\%) + H_2O (80\%).$



Figur 3.

Jod in $H_2O.$

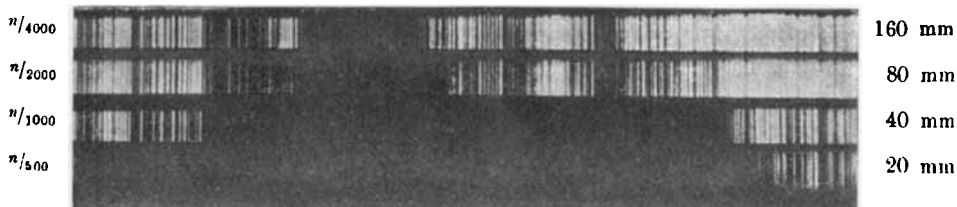


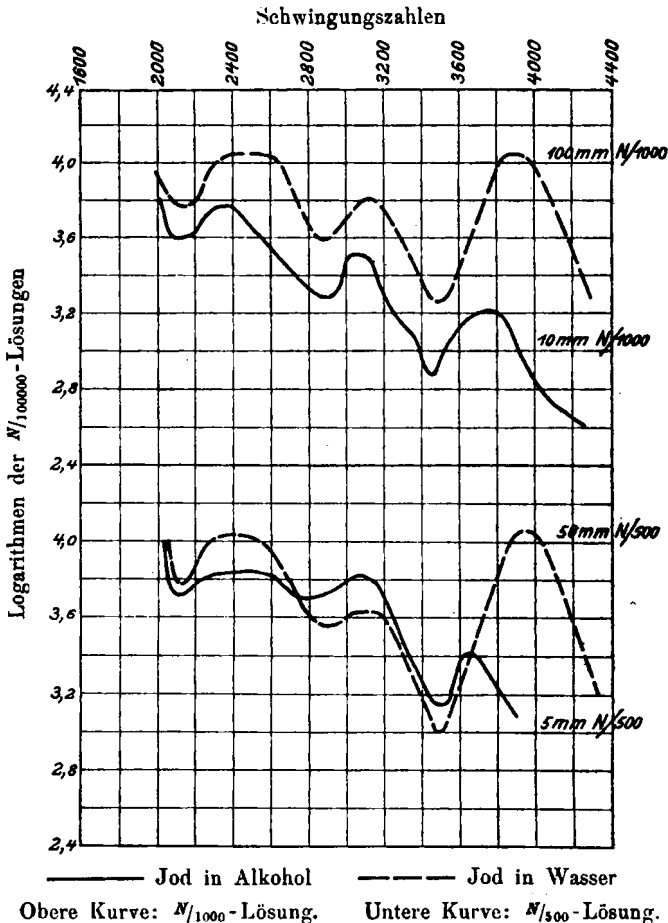
Fig. 4.

Die zugehörige Photographie ist in Fig. 4 wiedergegeben. Wie man erkennt, ist in der 20 mm dicken Schicht einer $\frac{1}{500}$ -Lösung ein starkes Absorptionsband vorhanden, dessen Breite in den $\frac{1}{1000}$ - und $\frac{1}{2000}$ -Lösungen geringer wird, und das in der $\frac{1}{4000}$ -Lösung schließlich ganz verschwindet, so daß in der am stärksten verdünnten Lösung jener Teil des Spektrums wieder vollständig lichtdurchlässig wird. Hiernach ist bei den wäßrigen Lösungen der Effekt der Verdünnung ein gerade entgegengesetzter, wie bei den alkoholischen Lösungen. Diese neue Erscheinung, daß mit zunehmender Verdünnung die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen größer wird, möchten wir als »abnorme Abweichung vom Beerschen Gesetz« bezeichnen. Unseres Wissens sind ähnliche Beobachtungen bei photographisch aufgenommenen Absorptionsspektren bisher noch nicht gemacht worden.

Weiterhin war es nun von Interesse, die Spektren von Lösungen des Jods in Gemischen von Wasser mit Alkohol zu untersuchen und diejenigen Mengen der beiden Lösungsmittel festzustellen, die gegenseitig ihre spezielle Wirkung aufheben. Fig. 2 zeigt das Absorptionsspektrum des Jods in einer Lösung aus 80% Alkohol + 20% Wasser. Wie man sieht, weicht in diesem Fall die Absorption noch vom Beerschen Gesetz ab, und zwar in dem von uns weiter oben als »normal« bezeichneten Sinne; die Abweichung ist aber nicht so deutlich, wie in Fig. 1. In einer Lösung von Jod in einem Gemisch aus 20% Alkohol + 80% Wasser (Fig. 3) ist praktisch keine Abweichung vom Beerschen Gesetz mehr zu erkennen: der »abnorme« Effekt des Wassers wird in diesem Fall genau ausgeglichen durch die »normale« Abweichung, die durch den Alkohol hervorgerufen wird.

Da diese Ergebnisse bei der Untersuchung nur eines Teiles des Spektrums erhalten worden waren, erschien es uns notwendig, das vollständige Absorptionsspektrum des Jods sowohl in wäßriger, wie in alkoholischer Lösung bei zwei verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln, um auf diesem Wege zu erfahren, ob sich der Einfluß des Lösungsmittels über das gesamte Spektrum erstreckt. In Fig. 5 reproduzieren wir die Kurven, die wir mit Jod in $\frac{1}{500}$ -alkoholischen und -wäßrigen Lösungen und ebenso mit Jod in $\frac{1}{1000}$ -alkoholischen und -wäßrigen Lösungen gewonnen haben. Ein Blick auf diese Kurven läßt erkennen, daß die Vergrößerung der Konzentration der alkoholischen Lösung auch die Lichtdurchlässigkeit der Lösung vermehrt, da entsprechende Punkte der Kurven auf Ordinaten liegen, die bei der $\frac{1}{500}$ -Lösung eine größere Schichtdicke als bei der $\frac{1}{1000}$ -Lösung darstellen. Die umgekehrte Wirkung findet man bei den wäßrigen Lösungen: hier macht eine Steigerung der Verdünnung von $\frac{1}{500}$ auf $\frac{1}{1000}$ die Substanz stärker lichtdurchlässig; man erkennt

dies durch einen Vergleich der Schichtdicken der Lösungen, bei welchen entsprechende Punkte auf den Kurven in Erscheinung treten. Unterzieht man die beiden Kurvenpaare selbst einem Vergleich, so ergibt sich, daß die beiden $N/1000$ -Kurven weiter von einander entfernt liegen, als die beiden $N/500$ -Kurven — ein Zeichen dafür, daß mit zunehmender Konzentration die Kurven in beiden Solvenzien zu einer Annäherung an einander hinstreben.



Figur 5.

Für die Erklärung dieser Erscheinungen bieten sich drei verschiedene Möglichkeiten gewissermaßen von selbst dar. An erster Stelle könnte man annehmen, daß die Grundursache lediglich physi-

kalischer Natur ist und davon abhängt, daß der Raum, in welchem die Moleküle des gelösten Stoffes ihre Bewegungen frei ausführen können, sich um so mehr vergrößert, je stärker die Verdünnung der Lösung wird. Eine solche Deutung der Beobachtungen vermag aber keine Erklärung für die entgegengesetzte Wirkung zu geben, welche die Lösungsmittel Alkohol und Wasser ausüben. Um jedoch völlig sicher zu sein, daß dieser Einfluß nicht lediglich auf den beschränkten Umfang unserer Versuche zurückzuführen sei, haben wir auch noch einige Untersuchungen über das Verhalten von Azobenzol in alkoholischer Lösung angestellt. Wir untersuchten hierbei das Absorptionsspektrum des Azokörpers in genau der gleichen Weise, wie das des Jodes, d. h. wir arbeiteten mit bestimmten Mengen des gelösten Stoffes und mit bekannten Schichtdicken, verdoppelten dann die Verdünnung und photographierten nunmehr durch eine doppelt so dicke Schicht u. s. f. Innerhalb der beim Jod eingehaltenen Grenzen unserer Versuche fanden wir jedoch, daß das Azobenzol-Spektrum völlig konstant blieb. Wenn wir also durch das Verdünnen die Zwischenräume zwischen den einzelnen Molekülen des gelösten Stoffes so weit vergrößert hätten, daß das eindringende Licht zwischen den Molekülen hindurchgehen konnte, ohne eine Stoßwirkung auf sie auszuüben, so hätten wir das obige Resultat beim Azobenzol nicht erhalten können, sondern wir hätten finden müssen, daß eine schrittweise Zunahme der Lichtdurchlässigkeit der Lösungen der zunehmenden Verdünnung parallel ging. Wir müssen demnach die rein physikalische Erklärung wenigstens für den Bereich der experimentellen Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, ausschalten.

Eine zweite mögliche Art der Erklärung ist bereits von Wäntig¹⁾ versucht worden. Dieser nimmt an, daß in den alkoholischen Lösungen das Jod sich additionell mit dem Solvens vereinigt. Wenn diese Annahme zutreffend wäre, so ließe sich mit einiger Wahrscheinlichkeit erwarten, daß in sauerstoffhaltigen Substanzen das Jod sich mit dem Sauerstoffatom zu einer Art von Oxonium-Komplex verbinden würde; für die in der alkoholischen Lösung vorhandene Verbindung könnte man dann etwa die Formel I und für den in wäßriger



Lösung sich bildenden Komplex die analoge Formel II in Erwägung ziehen. Doch auch diese Annahme behebt nicht die Schwierigkeit, daß sich keine einleuchtende Erklärung dafür geben läßt, warum

¹⁾ Ph. Ch. 68, 513 [1909].

Wasser und Alkohol mit zunehmender Verdünnung der Lösung einen so verschiedenen Einfluß ausüben.

Die dritte Erklärungsmöglichkeit, die uns einen zufriedenstellenden Aufschluß hinsichtlich der wahren Bedeutung unserer Resultate zu geben scheint, stellt in gewissem Sinne eine Erweiterung der Wäntigschen Anschauung dar. Machen wir die Annahme, daß in den alkoholischen Lösungen Oxonium-Komplexe, etwa von der Art der weiter oben formulierten, vorhanden sind, so wird beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser entweder eine Dissoziation oder eine Ionisation dieser Komplexe eintreten. Setzen wir nun zunächst einmal voraus, daß eine Ionisation eintritt, und betrachten dann die Frage im Lichte des übrigen uns zur Verfügung stehenden Beweismaterials, so läßt eine Prüfung der in Fig. 5 vereinigten Kurven erkennen, daß zwischen den Abszissen 3600 und 4200 die alkoholische Lösung des Jods stärker absorbiert als der entsprechende Abschnitt der wäßrigen Lösung. Dieser Unterschied ist nun aber in ganz gleicher Weise bei den Absorptionsspektren der Jodide von Alkylen und von Metallen vom Typus der Alkalien bemerkt worden¹⁾. Wie an der zitierten Stelle bereits gezeigt worden ist, weisen die Alkyljodide in dieser Region des Spektrums breite Absorptionsbänder auf, während man im Absorptionsspektrum des Kaliumjodids ein entsprechendes Band nicht aufzufinden vermag. Das Auftreten des Bandes in den erwähnten Fällen geht Hand in Hand mit einem sehr geringen Ionisationsgrad, und sobald das Jodatome Gelegenheit zur Ionisation findet, verschwindet das Band. Diese Tatsache unterstützt die Auffassung, daß das Oxonium-Additionsprodukt stärker absorbiert, als die Ionisationsprodukte, die aus ihm hervorgehen.

Darf dies aber als richtig gelten, so kommen wir zu einer Erklärung für das Verhalten der wäßrigen, wie auch der alkoholischen Lösungen. Da die Vergrößerung der in einer Lösung vorhandenen Wassermenge den Ionisationsgrad erhöhen muß, erscheint es klar, daß je mehr Wasser wir zu einer Lösung hinzufügen, um so relativ schwächer die selektive Absorption werden muß. Andererseits wird, je mehr Alkohol wir zu einer Lösung von Jod in Alkohol hinzugeben, die Wahrscheinlichkeit um so größer werden, daß sich alles vorhandene Jod mit Alkohol zur Oxoniumverbindung vereinigt, und aus diesem Grunde wird, je verdünnter die Lösung ist, um so relativ stärker deren Absorption werden. Diese Erklärung, die in keiner Hinsicht mit den Wäntigschen Schlußfolgerungen im Widerspruch steht, vielmehr im wesentlichen als eine Erweiterung derselben zu

¹⁾ Crymble, Stewart und Wright, B. 43, 1184 [1910].

betrachten ist, scheint sämtliche von uns gemachten Beobachtungen zu umfassen.

Es erschien indessen wünschenswert, die Brauchbarkeit dieser Hypothese noch in anderen Fällen zu erweisen, und im besonderen zu prüfen, ob sie auch dann der Kritik standhielt, wenn das Zufügen von Wasser keine ionisierende Wirkung ausüben konnte. Die von uns für Versuche dieser Art ausgewählte Substanz war das *p*-Nitrotoluol. In alkoholischer Lösung zeigt dieser Nitrokörper die Erscheinung, die wir S. 2820 als »normale Abweichung« vom Beerschen Gesetz definiert haben: Die Absorption nimmt relativ stärker zu, als der fortschreitenden Verdünnung der alkoholischen Lösung entsprechen würde. Wir können dementsprechend die Annahme machen, daß auch in diesem Falle sich eine additionelle Verbindung bildet, und zwar wahrscheinlich durch Vermittlung der Nitrogruppe. Wenn die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt wird, so tritt diese Erscheinung weit weniger deutlich zutage, obgleich sie bis zu einem gewissen Grade immer bestehen bleibt. In diesem Falle wird es wahrscheinlich, daß, da infolge des Vorhandenseins von Wasser der Alkoholgehalt der Lösung geringer wird, weniger Additionsprodukt entsteht, als das Massenwirkungsgesetz erwarten lassen würde. Selbst als die Lösung mit 80 % Wasser vermischt worden war, konnten wir keine Anzeichen für die »abnormale Abweichung« vom Beerschen Gesetz auffinden, und wir schließen hieraus, daß in diesem Falle das Wasser — abgesehen von seiner Wirkung als Verdünnungsmittel — nur einen sehr geringen Einfluß ausübt. Da das *p*-Nitrotoluol keine Ionisation irgend welcher Art erwarten läßt, steht dieses Ergebnis mit unserer Anschauung im Einklang.

Als letzte Probe auf die Richtigkeit unserer Theorie untersuchten wir dann noch das Spektrum des Azobenzols auf dem bereits beschriebenen Wege. In alkoholischen Lösungen zeigt dieser Körper, wie bereits erwähnt wurde, keine Abweichung vom Beerschen Gesetz, und auch beim Verdünnen der Lösung mit Wasser läßt sich kein entgegengesetztes Verhalten feststellen. Es wird hiernach wahrscheinlich, daß das Azobenzol sowohl bei Gegenwart von Alkohol, als auch von Wasser dem Beerschen Gesetz folgt. Da dieser Azokörper eine indifferente Substanz darstellt, von der nicht anzunehmen ist, daß sie mit Alkohol eine additionelle Verbindung eingeht oder durch Wasser ionisiert wird, so hat auch dieses Ergebnis als in Übereinstimmung mit unserer Auffassung stehend zu gelten.

Schlußfolgerungen.

1. Wird Jod in Alkohol gelöst, so nimmt die Licht absorbierende Kraft der Lösung relativ stärker zu, als dem Grade der

fortschreitenden Verdünnung entspricht; wahrscheinlich ist dies auf die Entstehung einer additionellen Verbindung zwischen Jod und Alkohol zurückzuführen.

2. Beim Lösen von Jod in Wasser beobachtet man gerade das Entgegengesetzte: mit zunehmender Verdünnung werden die Lösungen relativ stärker lichtdurchlässig. Diese Erfahrung läßt sich durch die Annahme deuten, daß sich ein Oxoniumderivat bildet, das beim Verdünnen der Lösung ionisiert wird; denn ein ionisierbares Jodatome ruft, wie sich zeigen ließ, praktisch gar keine Absorption hervor, während die Alkyljodide stark selektiv absorbieren.

3. Lösungen von Jod in Gemischen aus Wasser und Alkohol können dadurch lichtdurchlässiger gemacht werden, daß man den Prozentgehalt an Wasser vergrößert, während sie beim Erhöhen des Alkoholgehaltes stärker absorbieren.

4. Wird *p*-Nitro-toluol in Alkohol aufgenommen, so wächst die Absorptionskraft der Lösungen relativ stärker an als dem Grade der Verdünnung entspricht. Auch in diesem Falle ist das Entstehen eines Additionsproduktes möglich. Das Zugabe von Wasser läßt aber hier nur den Einfluß der Verdünnung hervortreten und hat nicht das nunmehr entgegengesetzte Verhalten der Lösung zur Folge, wie man dies beim Jod beobachtet. In diesem Falle ist keine Möglichkeit zur Ionisation gegeben.

5. Azobenzol, das als indifferente Substanz weder zur Bildung von Additionsverbindungen noch zur Ionisation befähigt ist, gehorcht dem Beerschen Gesetz sowohl in alkoholischer, als auch in wäßrig-alkoholischer Lösung.

The Sir Donald Currie Laboratories.

The Queen's University of Belfast.

369. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 11. Juni 1911.)

In einer unserer früheren Mitteilungen¹⁾ wurde das α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon beschrieben, dessen Konstitution durch den Übergang in das zugehörige Pyridin bewiesen wurde. α, α_1 -Diphenylpyridon selbst ist schon vor längerer Zeit von Feist²⁾ beschrieben worden, er gewann es aus der Dehydro-benzoylessigsäure und Ammoniak. Allein die Eigenschaften unseres Diphenylpyridons stimmen

¹⁾ B. 42, 2021 [1909].

²⁾ B. 23, 3736 [1890].