

Im Anschluß hieran sei noch mitgeteilt, daß Zimtaldehyd auch mittels der Reaktion von Cannizzaro in einer Ausbeute von höchstens 10% der Theorie der Disproportionierung zu Zimtalkohol und Zimtsäure unterworfen werden kann, wenn man die Einwirkung des Alkalis unter Ausschluß von Wasser und unter Benzol oder Toluol sich vollziehen läßt, nämlich sorgfältig durch Schmelzen von Wasser befreites, staubfein gepulvertes Ätzkali in eine benzolische Lösung von Zimtaldehyd einträgt und mehrere Stunden schüttelt. Es findet starke Erwärmung statt, die man durch Kühlen mäßigt, so daß die Temperatur 40—50° nicht überschreitet. Der größte Teil des Aldehyds verharzt hierbei. Der entstandene Zimtalkohol wurde durch Wasserdampf übergetrieben und durch Überführung in sein Diphenylurethan (s. o.) gekennzeichnet (ber. N. 4, 26, gef. N. 4, 3). Daneben wurde die entsprechende Menge Zimtsäure nachgewiesen.

### 265. Günter Scheibe, Fritz May und Helmuth Fischer: Versuche zur Identifizierung von Absorptionsbanden durch quantitative Messungen an Molekülverbindungen (I).

[Aus d. Institut für Angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

Die Zuordnung von Banden eines komplizierten Absorptionsspektrums zu bestimmten Bindungen oder Gruppen ist meist nur durch Vergleiche in homologen Reihen möglich. Doch sind auch hier die Änderungen im Spektrum die durch geringfügige chemische Änderungen hervorgebracht werden, häufig so durchgreifend, daß diese Methode versagt. Die große Mannigfaltigkeit der Molekülverbindungen, zu denen auch die Solvate zu rechnen sind, erlaubt oft die Änderungen in kleinen Stufen mit größerer Sicherheit zu verfolgen. Da die gelösten Molekülverbindungen meist teilweise in ihre Komponenten zerfallen, so ist zur Entwirrung des Gemisches die quantitative Messung der Spektren nötig. Ferner soll die Methode nicht zu zeitraubend und über ein möglichst großes Wellenlängenintervall zu erstrecken sein.

Begnügt man sich mit einer Genauigkeit von ca. 2%, so ist hierzu eine photographische Methode am besten geeignet. Im folgenden ist eine Methode beschrieben, deren Bereich von 200—1000 m $\mu$  liegt, und deren wir uns seit einem Jahre bedienen. Den im folgenden beschriebenen Beispielen soll in Bälde ein ausführlicheres Material folgen, bei dem die chemischen Gesichtspunkte eingehender erörtert werden sollen.

Aus dem bereits vorliegenden großen Material von Absorptionsspektren organischer Verbindungen ist leider nur wenig verwertbar, da die meist angewandte Hartley-Balysche Methode die von verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate wegen ihrer Fehlerquellen nicht zu vergleichen erlaubt.

#### Quantitative Meßmethode.

Da die Methoden von K. Schäfer<sup>1)</sup> und V. Henri<sup>2)</sup> in ihrer Genauigkeit sehr von der Konstanz der verwendeten Funkenstrecken abhängig sind und im Laboratorium der Eisenbogen bequemer anzuwenden ist, wurde das Licht eines Bogens in zwei Teile geteilt und nach dem Durchgang durch die Substanz bzw. durch einen rotierenden

<sup>1)</sup> Z. Ang. 33, 25 [1920].

<sup>2)</sup> Phys. Ztschr. 14, 151 [1913].

Sektor zwei unmittelbar aneinander grenzende Spektren entworfen<sup>3)</sup>, bei denen die Aufsuchung der Stellen gleicher Helligkeit sehr exakt geschehen konnte. Die zwei Bündel wurden von zwei Randstellen einer größeren Quarzlinse geliefert, in deren Brennweite eine matt geschliffene Quarzplatte stand, die vom Bogen beleuchtet wurde. Die beiden Strahlenbündel wurden durch einen Hüfnerschen Rhombus aus Quarz oder Flußspat wieder unmittelbar aneinander gebracht und die scharfe Kante des Rhombus durch einen Quarz-Fluorit-Achromaten scharf auf dem Spalt eines Zeißschen Spektrographen mit Quarz-Fluorit-Optik abgebildet<sup>4)</sup>. An der Kassettenblende läßt sich mittels einer Lupe die gleiche Helligkeit im sichtbaren Gebiet des Spektrums kontrollieren und evtl. durch geringe Verschiebung der Quarzlinse korrigieren. Ist die Gleichheit der Helligkeit im Sichtbaren gut, dann findet man sie durch eine Kontrollaufnahme meist auch im Ultravioletten genügend. Eine solche Kontrollaufnahme wird auch am Anfang und Ende jeder Aufnahmeserie auf die Platte gebracht.

Als Cuvetten, die vor dem Rhombus in den Strahlengang eingeschaltet werden und zwar je eine gleicher Schichtdicke für Lösungsmittel und Lösung, dienen polierte Glasringe, die mit Quarzplatten durch einen federnden Halter verschlossen und mit einem Griff an der Fassung des Hüfnerschen Rhombus befestigt werden. Diese Cuvetten haben den Vorteil, daß ihre Schichtdicke genau definiert ist, daß keine Kittung nötig, die Substanz in ihnen gegen Verdunstung und Luftwirkung völlig geschützt ist, und daß die Reinigung gut durchzuführen ist. Auch sind nur vier Quarzverschlußplatten für eine doppelte Serie von Cuvetten verschiedener Schichtdicken nötig. Mikrometrisch verstellbare Baly-Gefäße sind ebenfalls vorteilhaft. Zur Lichtschwächung diente eine Reihe von aus hartem Karton geschnittenen Sektoren, die direkt auf der Achse eines Motors sitzen. Mit Sektoren, die in Abständen von 5% zu 5% bis 25% steigen und zwei Serien von Cuvettenringen von 1, 2,5, 5, 10, 20, 40 mm Dicke läßt sich die Absorptionskurve in genügend engen Abständen anschneiden. Der Bereich ist für die Extinktion bei Molarkonzentration  $\frac{1}{100}$  von 1300 bis 15. Andere Bereiche müssen durch Veränderung der Konzentration hergestellt werden.

Bei Verwendung eines Eisenbogens von 5 Amp. ist die Grenze des verwendbaren Spektrums bei 225 m $\mu$  nach Ultraviolett zu. Will man weiter kommen, so muß man den kondensierten Funken zwischen Zink, Cadmium, Kupfer, Nickel verwenden und die photographische Platte zweckmäßig mit Maschinenöl sensibilisieren. Man kann dann bis 196 m $\mu$  gelangen. Von der Natriumlinie an für Rot ist der Kohlenbogen vorzuziehen, den man zwecks leichter Orientierung mit Natrium- und Kaliumsalzen imprägniert.

Die Sensibilisierung für dieses Gebiet geschieht mit Isocyanin, Pinacyanol und Dicyanin nach den üblichen Vorschriften.

Für das äußerste Rot und Anfang des Ultrarots ist der von Scheibe zuerst dargestellte Farbstoff Lepidindicyanin verwendbar, der bis 1000 m $\mu$  sensibilisiert<sup>5)</sup>.

Durch Vergleich der an Kaliumchromat in 0.05-n. Kalilauge gemessenen Kurve mit den Werten von v. Halban<sup>6)</sup> ließ sich sowohl die Schwarzschildsche Konstante als auch die Genauigkeit der Methode bestimmen. Die Schwarzschildsche Konstante war bei Verwendung von Agfa Extrarapid und Chromoisolarplatten praktisch gleich 1, so daß keine Korrektur

<sup>3)</sup> Ähnliche Anordnungen wurden, wie wir nachträglich erfuhren, in England verwendet, Soc. 115, 312 [1919].

<sup>4)</sup> Die Anordnung wurde von C. Zeiß, Jena, hergestellt.

<sup>5)</sup> Sensibilisierungsvorschriften s. z. B. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Sammlung Vieweg 71. Über Lepidindicyanin s. G. Scheibe, Dissertat., Erlangen 1918. Eine gute Darstellungsmethode ist die Kondensation von Lepidinjodäthylat in Essigsäure-anhydrid mit Ortho-ameisensäure-ester analog der Synthese des Pinacyanols von W. König, B. 55, 3301 [1922].

<sup>6)</sup> Ph. Ch. 100, 208 [1922].

angebracht werden mußte<sup>7)</sup>. Die Genauigkeit war  $\pm 1\%$  (bei mehrfacher Ausmessung), sonst  $2\%$  der Extinktion.

Da die minimalen von der photographischen Platte noch wiedergegebenen Helligkeitsunterschiede ca.  $3\%$  sind<sup>8)</sup> und die Extinktion  $e = k \cdot c \cdot d =$  Absorptionskonstante  $\times$  Molarkonzentration  $\times$  Schichtdicke in cm  $= \log I_0/I$  ist, so ist die Genauigkeit der Absorptionskonstanten bei Verwendung eines Sektors von  $5\%$  Durchlaß höchstens  $0.98\%$ , bei Sektor  $10\%$ :  $1.32\%$ , bei Sektor  $20\%$ :  $1.95\%$ . Die Genauigkeit kann also nur gesteigert werden durch Verkleinerung des Sektorausschnitts und entsprechende Erhöhung von Konzentration oder Schichtdicke. Da aber der Eisenbogen kein kontinuierliches Spektrum gibt, so ist durch den Linienabstand eine Grenze gesetzt. Außerdem wachsen die Belichtungszeiten zu sehr.

Wir haben die von v. Halban gemessenen Lösungen von Kaliumchromat, Weigertscher Lösung und Azobenzol nachgemessen und sehr gute Übereinstimmung gefunden. Da die Kaliumchromat-Lösung für Eichzwecke sehr geeignet ist, sei die durch unsere Messungen ergänzte Kurve gegeben<sup>9)</sup>.

Im folgenden sei an einigen Beispielen die Verwendbarkeit von Solvaten und Molekülverbindungen zur Analyse der Lösungsspektren gezeigt. Durch Verfolgung der chemischen Umwandlungen, die Licht in den verschiedenen Banden eines Spektrums bewirken kann, wird häufig eine Kontrolle möglich sein.

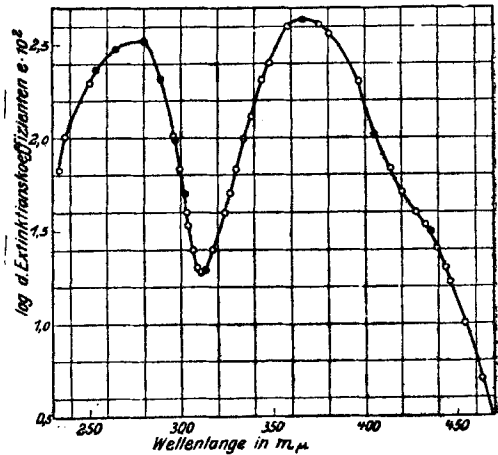


Fig. 1.

### I. Aceton-Chloroform.

Die Bande des Acetons bei  $270.6 \mu\mu$  ist zweifellos der Ketongruppe zuzuschreiben. Wir untersuchten ihre Beeinflussung durch verschiedene Lösungsmittel, um die Änderungen durch Solvatisierung und Addition festzustellen.

Die starke Erwärmung, die beim Vermischen mit Chloroform auftritt, legt die Vermutung nahe, daß eine Molekülverbindung gebildet wird. Die angestellten Dampfdruckmessungen haben noch keine endgültige Entscheidung gebracht. Beckmann und Faust bestimmten auf ebullioskopischem Wege die Dissoziationskonstante bei  $28.15^\circ$  zu 1.53. Aceton in Petroläther ändert sein Band bei steigendem Zusatz von Chloroform nur sehr wenig. Das Maximum liegt in:

<sup>7)</sup> Fälle, in denen die Schwarzschildsche Konstante ebenfalls gleich 1 gefunden wurde, s. Weber, Ann. d. Phys. 45, 801 [1914]; Ekert und Pummerer, Ph. Ch. 87, 605 [1914].

<sup>8)</sup> s. Hnatek, Ztschr. wiss. Phot. 16, 323 [1916].

<sup>9)</sup> Die mit Kreuz versehenen Werte bezeichnen die v. Halbanschen Werte.

Petroläther	bei	277 m $\mu$	$n_D^{15}$	1.3791	Extinkt. max. ca. 14.5
Chloroform	»	275 »	$n_D$	1.4490	» » » 18.2
Alkohol (nach Henri)	»	270.6 »	$n_D$	1.3614	» » » 15.5
Wasser	»	264.5 »	$n_D$	1.3330	» » » 17.0
Salzsäure	2.6-n	264.5 »	—	—	» » » 17.0
»	10.8-n	269 »	$n_D$	> 1.4	» » » 17.8

Die Kundtsche Regel ist also für die Mischung mit Chloroform und Salzsäure nicht gültig. In diesen beiden Fällen kann also mit einer chemischen Einwirkung gerechnet werden. Daß die Salzsäure keine Verschiebung der Aceton-Bande nach dem Rot zu, sondern umgekehrt nach Ultraviolett bewirkt, ist bemerkenswert<sup>10)</sup>.

Die Extinktion eines Gemisches, bezogen auf die Schichtdicke 1 setzt sich zum Beispiel beim Gemisch Aceton-Chloroform zusammen aus der Extinktion der etwa neugebildeten Molekülverbindung + der des übrig gebliebenen Acetons + der des übrig gebliebenen Chloroforms.

Haben wir allgemein die Reaktionsgleichung  $A + B = C$  und sind  $k_A, k_B, k_C$  die Absorptionskonstanten der drei Stoffe und  $c_A, c_B, c_C$  die entsprechenden Konzentrationen, so ist die Extinktion  $e = k_A(c_A - c_C) + k_B(c_B - c_C) + k_C c_C$ , wobei  $e$  bereits die durch die Schichtdicke dividierte gemessene Größe darstellt. Durch Umformung erhält man  $e - k_A c_A - k_B c_B = c_C(k_C - k_B - k_A) = e_D$ . Bestimmt man nun für ein Gemisch  $e_D$  für verschiedene Wellenlängen, so erhält man eine Kurve dieser Differenzen. Für ein anderes Mischungsverhältnis ergibt sich eine neue Kurve. Für eine bestimmte Wellenlänge ergibt sich nun für zwei verschiedene Mischungsverhältnisse 1 und 2:  $e_{D1} : e_{D2} = c_{C1} : c_{C2}$ , und dieser Quotient muß für die beiden Mischungen für alle Wellenlängen konstant bleiben, da  $k_C - k_A - k_B$  bei den verschiedenen Mischungen gleich bleibt und herausfällt, falls nicht bei einer Mischung ein neuer Stoff hinzukommt, der die Absorption in bestimmten Teilen des Spektrums ändert und in der ersten Mischung noch nicht vorhanden war. Für Reaktionsgleichungen  $A + 2B = C$  und umgekehrt gilt eine ganz ähnliche Beziehung. Die mittels des obigen Quotienten hergestellte Beziehung zwischen den unbekanntem Konzentrationen des neugebildeten Stoffes in zwei Mischungen erlaubt, mittels des Massenwirkungsgesetzes diese unbekanntem Konzentrationen auszurechnen<sup>11)</sup> und damit auch die Dissoziationskonstante zu bestimmen. Nebenstehend sind die  $e_D$ -Kurven für die Mischung Chloroform-Aceton in Petroläther für den am besten meßbaren Teil der Kurve aufgetragen. Da die Differenz hier sehr klein ist, so wird durch die Meßfehler die Bestimmung der Dissoziationskonstanten ungenau. Sie liegt bei ca. 2 bei 16° und stimmt damit genügend genau mit der von Beckmann und Faust<sup>12)</sup> bestimmten überein.

Häufig wird man die Dissoziationskonstante auf einem anderen Wege genauer bestimmen können, z. B. nach der lichtelektrischen Methode von v. Halban, oder, falls nur die Molekülverbindung im Sichtbaren absorbiert, colorimetrisch nach Skraup<sup>13)</sup>. Kennt man diese Größe, so läßt sich die

<sup>10)</sup> Die erste Bande des Acroleins, die zweifellos ebenfalls der CO-Gruppe zugehört, wird nach Lüthy, Ph. Ch. 107, 293 [1923], in eben demselben Sinne verschoben. Chloroform und Salzsäure sind nicht untersucht.

<sup>11)</sup> G. F. Hüttig, Ph. Ch. 88, 172 [1914]; Weigert, B. 49, 1528 [1916].

<sup>12)</sup> Ph. Ch. 89, 235 [1914]. <sup>13)</sup> A. 431, 243 [1923].

Absorptionskurve der neuen Verbindung errechnen, auch wenn diese nicht isolierbar ist.

Der vorliegende Fall ist auch ein Beispiel dafür, daß die Differenzkurven manchmal schwache Banden sichtbar machen, die sonst der Aufmerksamkeit entgehen. Verglichen gegen Aceton in Petroläther hat Aceton-Chloroform in Petroläther ein schwaches Band bei ca. 308  $m\mu$ .

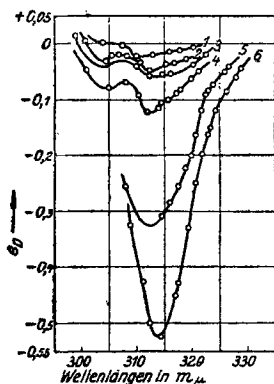


Fig. 2.

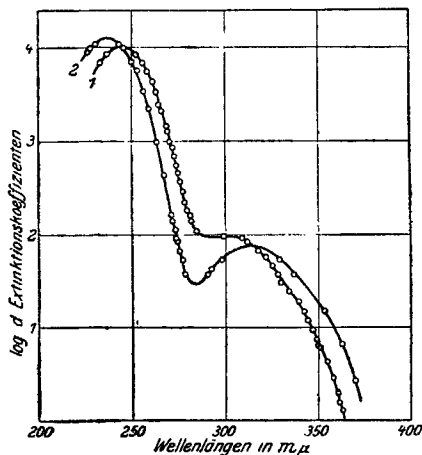


Fig. 3.

## II. Mesityloxyd.

Daß die bei der Aceton-Bande beobachteten Verschiebungen durch bestimmte Stoffe nur dieser zukommen, zeigen die Messungen am Mesityloxyd, Fig. 3. Während in Alkohol übereinstimmend mit den Messungen von Henri das erste Band, das der Ketongruppe zugeschrieben werden muß, bei 313.5  $m\mu$  und das zweite bedeutend tiefere, das jedenfalls der Äthylengruppe angehört, bei 234.8  $m\mu$  gefunden wurde, ist in Wasser zwar das erste Maximum wie beim Aceton nach Ultraviolett, nämlich ca. 303  $m\mu$ , verschoben, das zweite dagegen nach dem sichtbaren Gebiet zu bis 245  $m\mu$ <sup>14)</sup>. Mit Säure zersetzt sich das Mesityloxyd. Die Untersuchungen mit anderen Reagenzien sind noch im Gang. Insbesondere soll noch geprüft werden, ob sich auf diesem Wege entscheiden läßt, welcher von den beiden Gruppen, der Äthylen- oder der Ketongruppe, die Halochromie-Erscheinungen zuzuschreiben sind. Die bisher im sichtbaren Gebiet untersuchten Ketone enthielten immer ungesättigte Bindungen und lassen daher die erste Möglichkeit offen. Weitere Messungen sollen ferner zeigen, ob dieses verschiedenartige Verhalten von Banden dazu dienen kann, in komplizierten Absorptionsspektren die einzelnen Teile bestimmten Gruppen zuzuordnen. Da hierzu eine genaue Bestimmung der Bandenmaxima und für eine geometrische Zerlegung sich überhöhender Banden die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten nötig ist, müssen die Spektren quantitativ gemessen werden.

<sup>14)</sup> Aus den Messungen von Lüthy, l.c., an Acrolein und Crotonaldehyd läßt sich das verschiedene Verhalten der langwelligeren und der kurzwelligeren Bande ebenfalls vermuten. Da bei der letzteren das Maximum nicht erreicht ist, könnte die Verschiebung auch von einer starken Erhöhung der Bande herrühren, was jedoch nicht der Fall ist.

## III. Anilin-Nitrobenzol.

Auf eine Schwierigkeit bei der Berechnung der Gleichgewichte sei noch an Hand des von uns gemessenen Beispiels der Anilin-Nitrobenzol-Mischung hingewiesen. Ist eine oder sind zwei Komponenten assoziiert, so hat man die Überlagerung zweier oder mehrerer Gleichgewichte. Falls die Assoziationskonstanten nicht bekannt sind, wird dann die Berechnung unmöglich. Die Extinktionskurven obigen Gemisches in Äther sind auf der beistehenden Kurventafel 4 gegeben. Die Absorptionskonstanten der reinen Stoffe in Äther gibt die nächste Abbildung 5. Die Rechnung ergibt sowohl bei Annahme des Schemas  $A + B = C$  als auch  $A + 2B = C$  bei der Verdünnung des Systems zu hohe Konzentrationen des neuen Stoffes, was wohl auf die Assoziation des Anilins zurückzuführen ist. Es ist auch noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß, wie Weigert annimmt<sup>16)</sup>, in Lösung bei Molekülverbindungen häufig keine definierten stöchiometrischen Verhältnisse herrschen. Man muß dann die Bildung der definierten Verbindungen fester Form den Gitterkräften zuschreiben.

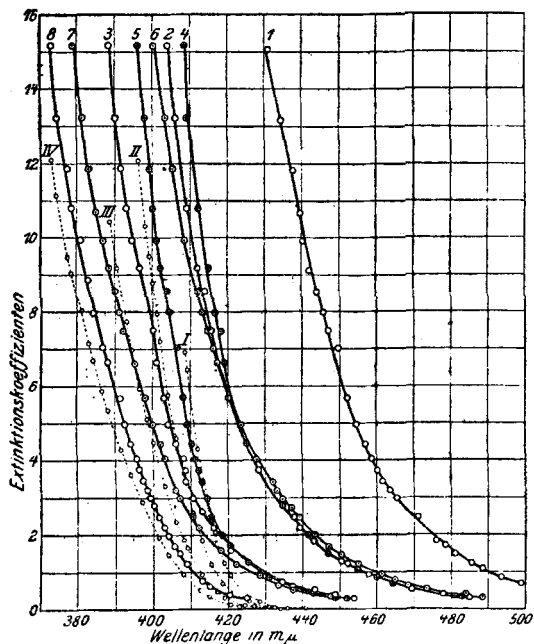


Fig. 4.

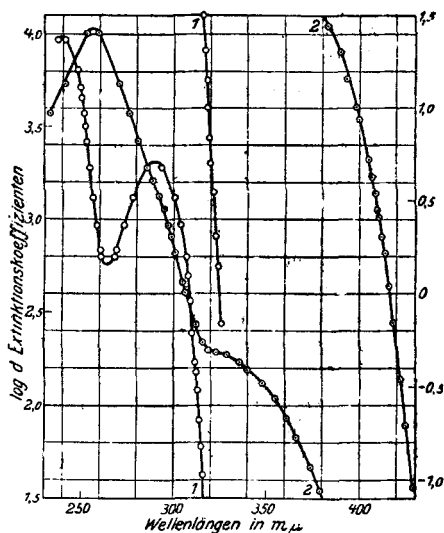


Fig. 5.

## Reinigung der Lösungsmittel und der untersuchten Substanzen.

**Petroläther:** Das käufliche Produkt wurde 4-mal mit Nitriersäure und 3-mal mit rauchender Schwefelsäure je 1 Stde. geschüttelt, mit Alkali gewaschen, getrocknet und rektifiziert. Sdp. 68—72°. Der Brechungsindex zeigte, daß fast reines Hexan mit wenig Heptan vorlag.

**Aceton:** Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Produkt wurde 3 Tage über Permanganat stehen gelassen, dann 2 Stdn. am Rückflußkühler damit gekocht, abdestilliert, über Kaliumcarbonat getrocknet und mit Kolonne fraktioniert. Sdp. 56.5°.

<sup>16)</sup> Ph. Ch. 101, 434.

**Chloroform:** Die über das Salicylid-Chloroform gereinigte Verbindung wurde mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Sdp. 61°.

**Äther:** Mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser mehrmals ausgeschüttelt, getrocknet und mit Kolonne destilliert. Sdp. 34.4–34.6°.

**Alkohol:** Das Kahlbaumsche Präparat bedurfte nur mehrmaliger Destillation, um bei der optischen Kontrolle genügend Durchlässigkeit zu zeigen.

**Salzsäure:** Auch die reinste käufliche Säure enthält stark absorbierende Bestandteile, die durch Destillation nicht zu entfernen sind. Das gelang erst durch Darstellung aus reinstem Natriumchlorid und Einleiten in das auch sonst verwendete durch Destillation über Permanganat gereinigte Wasser.

**Mesityloxyd** wurde aus gereinigtem Aceton dargestellt. Mit Ausnahme des langen Stehenlassens ist die sonst bei Phoron übliche Arbeitsweise vorteilhaft, um die letzten Spuren Halogen zu entfernen. Es wurde 5-mal mit Kolonne destilliert, auch vor jeder Messung noch einmal. Sdp. 128.4–129°.

**Anilin:** Das Mercksche Präparat »purissimum« blieb nach mehrmaliger Destillation im Vakuum in brauner Flasche 8 Wochen farblos und ist daher als rein anzusehen.

**Nitrobenzol** wurde aus thiophen-freiem Benzol dargestellt, durch Destillation gereinigt und schließlich aus alkoholischer Lösung in der Kältemischung 5-mal umkrystallisiert, um es von Dinitrobenzol zu befreien.

Die bei der Aceton-Chloroform-Mischung angewandten Konzentrationen waren in g-Mol. pro Liter (die Zahlen geben die Kurvennummern an):

	1	2	3	4	5	6
Aceton . . .	0.4325	0.5126	0.8651	1.0252	3.371	5.056
Chloroform . .	1.2996	5.042	2.5993	10.084	4.1722	6.2583

Die Konzentration von Anilin und Nitrobenzol in Äther waren:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Nitrobenzol .	1.977	0.988	0.510	1.991	0.995	0.508	0.254	0.255
Anilin . . .	2.002	1.001	0.499	0.505	0.253	2.003	1.002	0.250

Die Nummern geben zugleich die entsprechenden Kurven auf den Tafeln an<sup>16)</sup>, die römischen Ziffern die Extinktion des Nitrobenzols.

Unsere Arbeiten wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und durch die Stiftung des japanischen Großindustriellen Hajime Hoshi unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen möchten.

<sup>16)</sup> Die ausführlichen Tabellen und Berechnungen, sowie die Messungen über Refraktion, spez. Gewicht und Viscosität der Mischungen sind in den Dissertationen der H.Hrn. May und Fischer niedergelegt.