

während das Amid der schwefel-haltigen Säure zurückblieb. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde das Amid analysenrein erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in dünnen, bis 1 cm langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 189°; es ist in heißem Wasser und siedendem Äther schwer löslich.

0.1985 g Sbst.: 0.4161 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 750.5 mm).

C₈H₉ONS. Ber. C 57.45, H 5.42, N 8.38. Gef. C 57.19, H 5.38, N 8.21.

Amid der *p*-Phenyl-benzoessäure.

Aus 3.5 g Natriumamid und 6.5 g *p*-Phenyl-benzophenon. 4 Stdn. kochen und aufarbeiten, wie beim Amid der *p*-Methylmercapto-benzoessäure angegeben. Man erhält ein Gemenge, bestehend aus Benzamid und *p*-Phenylbenzamid; da ersteres im Gegensatz zu letzterem in heißem Wasser leicht löslich ist, wurde das Gemenge mit 50 ccm siedendem Wasser ausgezogen. Der Rückstand lieferte nach Umkrystallisieren aus Eisessig *p*-Phenylbenzamid mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

121. G. Scheibe: Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren unpolarer Verbindungen und die Halochromie ungesättigter Ketone¹⁾ (II). (Experimentell mitbearbeitet von G. Rößler und F. Backenköhler.)

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

(Eingegangen am 29. Januar 1925.)

In der vorausgegangenen Abhandlung²⁾ wurde die Möglichkeit besprochen, durch quantitative Messungen von Absorptionsspektren Molekülverbindungen in Lösung zu charakterisieren. Voraussetzung ist hierbei, daß das verwendete Lösungsmittel praktisch indifferent ist und nicht seinerseits Verbindungen mit den Komponenten eingeht, ferner, daß keine der Komponenten in nennenswertem Grade assoziiert ist, da sonst die Meßgenauigkeit zur Entwirrung der Gleichgewichte nicht ausreicht.

Die einfachsten Verhältnisse wären gegeben, wenn man durch großen Überschuß der einen Komponente, die gleichzeitig das Lösungsmittel darstellt, die in geringer Menge vorhandene andere Komponente praktisch vollständig in die Molekülverbindung überführen könnte. Besitzt außerdem die Überschuß-Komponente im untersuchten Gebiet keine oder nur schwache Absorption, so könnte die Absorptionskurve der reinen Molekülverbindung leicht bestimmt werden. Eine vollständige Überführung in die Molekülverbindung ist aber nur, möglich, wenn die Dissoziationskonstante des Vorgangs keinen zu großen, Wert hat.

Die Bildung eines Solvats beim Auflösen einer gefärbten (gefärbt im weiteren Sinn) Verbindung in einem farblosen Lösungsmittel unter Veränderung der optischen Absorption kann unter diesem Gesichtspunkt betrachtet

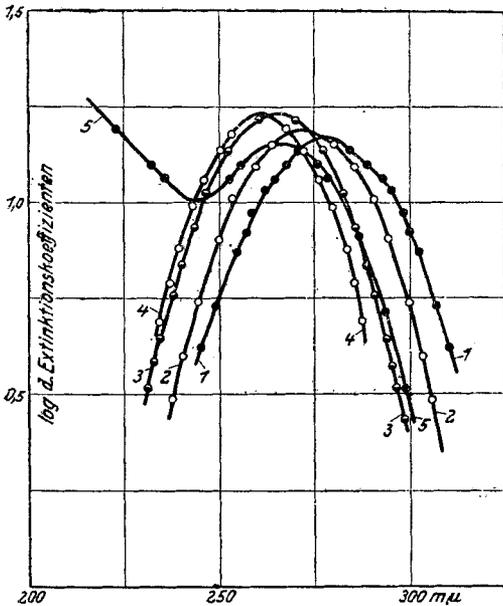
¹⁾ Im Auszug vorgetragen auf der Naturforscher- und Ärzte-Versammlung zu Innsbruck, 24. Sept. 1924.

²⁾ B. 57, 1330 [1924].

werden. Es ist allerdings nicht sicher, ob zwischen einer bestimmten Anzahl Lösungsmittel-Moleküle und dem gelösten Stoff ein definiertes Gleichgewicht besteht.

Wir haben die optischen Veränderungen bei solchen Solvatisierungsvorgängen studiert. Dabei haben sich einige Gesichtspunkte für die angeschnittene Frage ergeben. Insbesondere fanden wir Zusammenhänge zwischen der Natur des Chromophors und der Veränderung

Fig. 1.



- Aceton in
1. Hexan
 2. Äthylalkohol
 3. Wasser
 4. CaCl_2 -Lösung (10-n. Cl^1)
 5. Ammoniak (13.1-n.)

des Spektrums durch die Solvatisierung. Als farbringende Atomgruppe verwendeten wir zunächst die Gruppen $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{C}<$ und $\text{>C}=\text{N}$.

Die angewandte Methode entspricht der in unserer letzten Abhandlung beschriebenen. Die Genauigkeit in den Kurvenästen ist ca. $\pm 2\%$ der Extinktionskoeffizienten³⁾, für das Maximum einer Bande verringert sie sich auf $\pm 5\%$, da bei der photographischen Methode mit dem Flacherwerden der Absorptionskurven die Entscheidung gleicher Helligkeit unsicherer wird.

Zunächst wurde Aceton⁴⁾ in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen⁵⁾. Fig. 1 gibt eine Anzahl Kurven in logarithmischer Auftragung. Auf den ersten Blick fällt auf, daß die Kurven in der Form weitgehende Ähnlichkeit zeigen, nur in der Wellenlängen-Koordinate verschoben erscheinen. Da durch die Methode der Messung immer zwei Punkte der Kurve bei gleichen Extinktionskoeffizienten liegen, läßt sich das Mittel dieser beiden Wellenlängen bei

³⁾ B. 57, 1332 [1924]. Es sei hier berichtet, daß der Punkt bei 405 auf Fig. 1, S. 1332, bei $\log 2.124$ liegen muß und e für die $n/1000$ -Kaliumchromat-Lösung gilt. Wir stellen hier die bei einer einmaligen Messung gewonnenen Werte einigen v. Halbans gegenüber, um die erreichte Genauigkeit zu zeigen.

Azobenzol in absol. Alkohol: Werte von k

| | | | | | |
|-------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|
| λ in $m\mu$ | 436 | 405 | 313 | 297 | 289 |
| v. Halbans | 496 | 287.5 | 18160 | 13626 | 10620 |
| unsere Werte | 495 | 297 | 18700 | 13700 | 10500 |

⁴⁾ Über Reinigung siehe letzte Abhandlung und Ende dieser.

⁵⁾ Es liegen Messungen von F. O. Rice, Am. Soc. 42, 727 [1920], an Aceton vor; da er aber keine Kurven veröffentlichte und unsere Messungen nicht immer mit den seinen übereinstimmen, geben wir auch unsere Werte.

allen gemessenen Extinktionskoeffizienten nehmen und durch diese eine Linie legen. Diese Linie ist immer sehr nahe eine Gerade, und ihr Schnittpunkt mit der Kuppe der Kurve ergibt das Maximum mit einer Genauigkeit von $\pm 0.2 \text{ m}\mu$. Bei drei von einander unabhängigen Messungen in Wasser ergaben sich die Werte: 264.5; 264.6; 264.4 $\text{m}\mu$. Trägt man die Kurven numerisch auf, so sieht man noch deutlicher, daß bei der großen Ähnlichkeit und Schmalheit der Kurven dieses Maximum sehr brauchbar zur Charakterisierung ist.

Folgende Tabelle⁶⁾ gibt die Lage des Maximums der Extinktionskoeffizienten in $\text{m}\mu$ und seine Höhe, ausgedrückt im Briggschen Logarithmus. Die Extinktionskoeffizienten k sind errechnet aus Konzentration c in g-Mol. pro Liter und Schichtdicken d in cm.

$$k = \frac{I}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

| Lösungsmittel: | Tetrachlorkohlenstoff | Hexan | Chloroform | Essigsäure-äthylester | Äthylalkohol |
|---|-----------------------|------------------|--|------------------------------|------------------|
| Lage des Maximums | 279.5 (278.9) | 279 (278.5) | 277 (274.7) | 275.5 (274.7) | 272 (272.0) |
| Höhe des Maximums (log des Extinktionskoeffizienten) | 1.23 (1.23) | 1.17 (1.23) | 1.23 (1.23) | 1.17 (1.23) | 1.18 (1.27) |
| Konzentration | 0.0873 | 0.1464 | 0.1464 | 0.1084 | 0.0979 |
| Lösungsmittel: | Methylalkohol | Wasser | CaCl ₂ -Lösung (10-n. Cl') | LiCl-Lösung (12.2-n. Cl') | HCl (10.8-n.) |
| Lage des Maximums | 270 (270.3) | 264.5 (264.5) | 261 — | 259.6 — | 259 — |
| Höhe des Maximums (log des Extinktionskoeffizienten) | 1.19 (1.26) | 1.24 (1.274) | 1.24 — | — | — |
| Konzentration | 0.1405 | 0.1598 | 0.16035 | | |

Wir haben in mehreren Fällen eine Prüfung des Beerschen Gesetzes vorgenommen. Blieben die Abweichungen unter 3% der Extinktion, so waren sie nicht mit Sicherheit feststellbar.

| Aceton in Hexan | | | Aceton in Wasser | | |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| λ | k für $c = 0.1464$ | k für $c = 1.8217$ | λ | k für $c = 0.1598$ | k für $c = 1.0613$ |
| 308.5 | 4.71 | 3.12 | 289 | 6.84 | 6.63 |
| 306.5 | 5.38 | 3.63 | 284 | 9.89 | 10.17 |
| 304.5 | 6.25 | 4.39 | 280 | 12.46 | 12.47 |
| 261.5 | 10.78 | 8.33 | 245.5 | 10.01 | 10.17 |
| 257 | 8.34 | 6.51 | — | — | — |
| 248 | 5.38 | 3.63 | — | — | — |

Die Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind also groß in Hexan, mit Sicherheit unter unseren Meßfehlern in Wasser. Bei Tetrachlorkohlenstoff sind deutliche Abweichungen vorhanden, doch übersteigen sie die Fehler-

⁶⁾ Die eingeklammerten Werte sind die von Rice, loc. cit.; die Differenzen zwischen unseren und den Riceschen Werten gehen teilweise über unsere Versuchsfehler hinaus. Wie das Maximum in einigen Fällen von der Konzentration abhängig ist, siehe weiter unten.

grenzen nicht erheblich. Für Chloroform gilt das gleiche, dagegen sind die Abweichungen in Methyl- und Äthylalkohol sicher unter unseren Meßfehlern. Bei Hexan ist das Maximum in seiner Lage stark von der Konzentration abhängig.

Maximum für $c = 0.146 \cdot n$. bei $279 \text{ m}\mu$, $c = 1.822 \cdot n$. bei $277.5 \text{ m}\mu$.

Bei höherer Konzentration verschiebt es sich nach der Gegend, wo nach Rice das Maximum für unverdünntes Aceton liegt (274.7). Macht man die Annahme von Gleichgewichten, so würde das besagen, daß Hexan die assoziierten Aceton-Moleküle nur in sehr großer Verdünnung zu trennen vermag, während die anderen Lösungsmittel auch bei höheren Konzentrationen diese Fähigkeit besitzen.

Die Absorptionskurve in Hexan, die mit besonders vielen Punkten belegt wurde, zeigt ferner deutlich kleine Unstetigkeiten des Verlaufs der Krümmung, in geringerem Maße auch die in Tetrachlorkohlenstoff. Die Kurve in Wasser, die ebenfalls besonders genau gemessen wurde, enthält diese Unstetigkeiten nicht, ebenso wenig konnten solche an den Kurven in anderen Lösungsmitteln bemerkt werden.

Besonderes Interesse beansprucht die Verschiebung der Bande in Wasser durch Zusatz von Ionen. Auch hierbei wird die Form und die Höhe der Kurve nicht merklich geändert. Die Verschiebung hängt ab von der Anzahl der Ionenladungen, weshalb in der obigen Tabelle die Konzentration der Chlor-Ionen angegeben wurde. Auf gleiche Äquivalent-Konzentrationen bezogen, scheinen die Verschiebungen im Bereich der Meßgenauigkeit gleich zu sein. Ob die positiven oder negativen oder beide Ionen wirksam sind, ist nicht entschieden. Jedenfalls unterscheiden sich Wasserstoff-, Lithium- und Calcium-Ion nicht merklich in ihrer Wirkung. Wichtig ist ferner, daß diese nicht proportional der Ionen-Konzentration ist, sondern daß die ersten Mengen (bis 3-fach normal) keine merkliche, die weiteren immer steigende Wirkung ausüben.

Die Verschiebung der Kurve ist manchmal im längerwelligen Ast stärker als im kurzwelligen, so daß bei einer Verschiebung nach Ultraviolett eine Verschmälerung des Bandes zustande kommt. In manchen Fällen wird das schon bei Konzentrationen deutlich, bei denen eine Verschiebung des Maximums kaum festzustellen ist, z. B. bei $1.3 \cdot n$ ZnSO_4 -Lösung.

Über die Beeinflussung der Absorption von farbigen Ionen durch Salz-Zusatz (Nitrat- und Pikrat-Ion) haben v. Halban und Ebert⁷⁾ mittels der lichtelektrischen Methode sehr exakte Versuche angestellt. Da hierbei nur die verhältnismäßig weit auseinander liegenden Linien des Quecksilberbogens verwendet werden können, so läßt sich die Kurve nicht stetig verfolgen und auch das Maximum nicht so genau festlegen. Trägt man die Werte von v. Halban und Ebert für das Nitrat-Ion graphisch auf, so sieht man, daß sie unseren Befunden am Aceton analog sind. Durch Salz-Zusatz wird eine Verschiebung des Maximums nach Ultraviolett hervorgerufen, und zwar ebenfalls nicht proportional der Konzentration, sondern rascher steigend als diese. Auch ein Schmälerwerden der Kurve ist zu beobachten.

Beim Na-Pikrat scheint die Wirkung des Salz-Zusatzes für das erste Band die umgekehrte zu sein und Verschiebung nach Rot zu bewirken. (Siehe hierzu unsere Befunde an der Äthylen-Bande weiter unten.) Die genauen Messungen v. Halbans und Eberts zeigen aber auch noch eine Empfindlichkeit der Form der Bande gegen die Art des Salz-Zusatzes, die wir nicht im gleichen Maße bei Aceton und den anderen untersuchten

⁷⁾ Ph. Ch. 112, 321 [1924].

Stoffen fanden. Ob das mit der homöopolaren Natur der von uns untersuchten Stoffe zusammenhängt, können wir noch nicht entscheiden.

Wir haben ferner Gemische von Lösungsmitteln in ihrer Wirkung auf die Lage des Maximums der Absorption untersucht. Rice⁸⁾ hat solche Messungen angestellt und beim steigenden Zusatz von Wasser zu reinem Aceton eine Kurve erhalten, bei der die stärkste Verschiebung die ersten Mengen Wasser erzielten. Diese Wirkung nahm bei weiterem Zusatz rasch ab. Beim Lösen von Aceton in Gemischen von zwei Lösungsmitteln fand er Proportionalität zwischen zugesetzter Menge Lösungsmittel und Verschiebung. Wir konnten dieses Resultat nicht bestätigen. Wir suchten zunächst auf graphischem Wege die Lage des Maximums unter der Voraussetzung, daß die der Menge Lösungsmittel im Gemisch entsprechende Menge Aceton in das betreffende Solvat übergeführt wird und dieselbe Absorptionskurve wie im reinen Lösungsmittel besitzt. Durch Addition der beiden Kurven erhält man die unter obiger Voraussetzung zu fordernde Kurve nebst ihrem Maximum. Seine Lage ist auf der geraden Verbindungslinie zwischen den Lagen in den reinen Lösungsmitteln (siehe Fig. 2). Die ausgeführten Messungen ergaben aber Abweichungen, die über die Versuchsfehler weit hinausgingen. Die größten Abweichungen fanden wir in Gemischen von Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff mit einem Lösungsmittel, in dem die Lage des Maximums möglichst weit von der Lage in ersterem ablag. Aber auch im Gemisch Wasser-Äthylalkohol, für das Rice eine lineare Beziehung fand, ergab sich eine deutliche Abweichung.

Die Lage der Maxima in den verschiedenen Lösungsmittel-Gemischen ergibt folgende Tabelle.

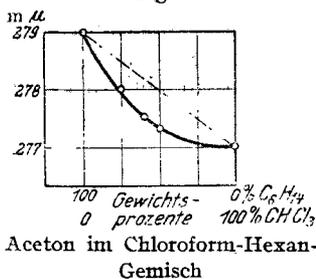
| Lösungsmittel-Gemisch | | Gelöster Stoff: Aceton. | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|-----------|------------|------------|
| | | Maximum in $m\mu$ | | Normalität | Abweichung |
| | | gefunden | berechnet | | |
| 75 Gew.-Proz. Hexan | | 278.0 | 278.5 | 0.1415 | — |
| 25 | „ Chloroform | | | | |
| 60 | „ Hexan | 277.5 | 278.2 | 0.1458 | — |
| 40 | „ Chloroform | | | | |
| 50 | „ Hexan | 277.3 | 278.0 | 0.1413 | 33 % |
| 50 | „ Chloroform | | | | |
| 80 | „ Hexan | 275.3 | 277.6 | 0.2584 | — |
| 20 | „ Äthylalkohol | | | | |
| 54 | „ Hexan | 273.5 | 275.8 | 0.1118 | 33 % |
| 46 | „ Äthylalkohol | | | | |
| 50 | „ Tetrachlorkohlenstoff | 273.5 | 275.8 | 0.5248 | 30 % |
| 50 | „ Äthylalkohol | | | | |
| 75 | „ Äthylalkohol | 269.0 | 270.1 | 0.1347 | — |
| 25 | „ Wasser | | | | |
| 50 | „ Äthylalkohol | 266.7 | 268.2 | 0.0991 | 20 % |
| 50 | „ Wasser | | | | |
| CaCl ₂ -Lösungen: 2.5-n. Cl' | | 264.7 | — | 0.1604 | — |
| 5.0-n. Cl' | | 263.7 | — | 0.1779 | — |
| 7.5-n. Cl' | | 262.5 | — | 0.2215 | — |
| 10.0-n. Cl' | | 261.0 | — | 0.1604 | — |

Die letzte Spalte gibt für die Gemische, die aus ungefähr gleichen Teilen bestehen, an, um wieviel Prozente des Abstandes der Maxima in den reinen Lösungsmitteln die

⁸⁾ loc. cit.

Lage im Gemisch von der auf Grund der Additivität berechneten abweicht. Trägt man statt Gewichtsprozenten Molekularprocente auf, entsprechend der Annahme, daß von beiden Lösungsmitteln die gleiche Anzahl Moleküle wirksam werde, so bleiben die Abweichungen bestehen oder werden noch größer. Nur beim Äthylalkohol-Wasser-Gemisch fallen dann die Punkte nahezu auf die gerade Verbindungslinie.

Fig. 2.



so starke Ladung trägt erst dann anders wirken, wenn die Wasserdipole in der Hydrathülle der Ionen ihr Feld verändert haben. Wie nun eine Absorptionsbande durch Veränderung molekularer, elektrischer Felder deformiert wird, läßt sich noch nicht mit Sicherheit voraussagen; daß eine Beeinflussung stattfindet, ist bereits von verschiedenen Seiten festgestellt und begründet worden¹¹⁾.

Wenn diese Wirkung auf Absorptionsbanden in Salzlösung durch elektrische Felder verursacht wird, so wird auch die in anderen Lösungsmitteln auf ähnliche Ursachen zurückgehen. Ionen treten hier nicht auf; doch weiß man, daß die Ladungen der im ganzen elektrisch neutralen Moleküle dieser Lösungsmittel häufig nach außen nicht gleichmäßig verteilt sind. Sie bilden Dipole. Es werden von ganz symmetrisch gebauten Molekülen, die keinen Dipolcharakter haben, Übergänge vorkommen bis zu solchen, in denen die entgegengesetzten Ladungen die größtmögliche Entfernung von einander einnehmen, wie sie uns in den starren Zwitter-Ionen entgegentreten. Da andererseits auch Aceton und mit ihm viele Chromophore dipolartig gebaut sein werden, wie schon aus ihrer Assoziation hervorgeht, so wird eine Orientierung der Dipole des Lösungsmittels durch Anziehung der entgegengesetzten Ladungen eintreten. Damit kommen Teile dieser Chromophore unter die Wirkung von elektrischen Feldern. Je stärker nun die Lösungsmittel-Dipole sind, desto stärker wird auch ihre Wirkung sein. Andererseits wird ein stärkerer Chromophor-Dipol die gleichen Lösungsmittel-Dipole stärker anziehen als ein schwächerer. So ließe sich erklären, daß das gleiche Lösungsmittel die Banden verschiedener Chromophore verschieden stark beeinflusst. Allerdings werden auch räumliche Verhältnisse eine Rolle spielen.

Es war bisher nicht zu sagen, welche Lage einer Absorptionsbande als Normlage für den betreffenden Stoff angesehen werden soll. Da die Assoziation ebenfalls ein Richteffekt der Dipole ist und infolge der dadurch bedingten Änderung der elektrischen Felder Verschiebungen verursacht werden können, so ist die Lage in dem unverdünnten, flüssigen Stoff nicht immer die

⁹⁾ Debye und Hückel, Phys. Ztschr. **24**, 185 [1923].

¹⁰⁾ Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729 [1921].

¹¹⁾ siehe z. B.: K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. **22**, 544 [1921]; v. Halban und Ebert, loc. cit., S. 355; Fajans, Naturwissenschaften **11**, 165 [1923].

Auf Grund dieser Erscheinungen kann man eine Erklärung für die Bandenverschiebung versuchen.

Über die Größe der elektrischen Felder von Ionen in Lösung ist man heute orientiert⁹⁾. Um jedes Ion gruppieren sich die Wasserdipole so, daß gewissermaßen ein erheblich größeres Ion mit nach außen gleicher Ladung entsteht¹⁰⁾. Da die stark geladenen Ionen zunächst die Wasserdipole für sich beanspruchen, so können diese Felder auf das gelöste Aceton, das keine

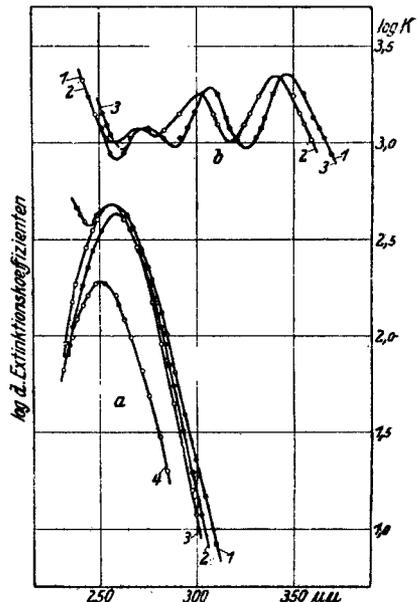
Normallage. Auch im Gaszustand bleibt Assoziation häufig bestehen, daher kann auch hier (abgesehen von anderen Komplikationen, die eine Bestimmung des Maximums unmöglich machen) die Lage nicht immer als Normallage angesehen werden.

Wenn man die Lage der Maxima in verschiedenen Lösungsmitteln nach steigenden Wellenlängen ordnet¹²⁾, so liegen Hexan und Tetrachlorkohlenstoff nahe beieinander am langwelligen Ende. Dieser Befund wiederholt sich auch bei allen bisher untersuchten Chromophoren. Zwar ist die Lage dieser Lösungsmittel, wie wir später sehen werden, in einigen Fällen auch am kurzwelligen Ende einer solchen Reihe, nie jedoch zwischen Lösungsmitteln, die in der obigen Reihe weit nach einer Seite liegen. Es liegt nahe, diese Erscheinung mit dem sehr geringen Dipolcharakter dieser beiden Lösungsmittel im Zusammenhang zu bringen und die Lage des Maximums in ihnen vorläufig als am nächsten der Normallage anzusehen¹³⁾.

Als rohes Maß für den Dipolcharakter eines Lösungsmittels läßt sich die Dielektrizitätskonstante verwenden. Diese hat tatsächlich für die beiden letztgenannten Lösungsmittel nahe den gleichen sehr kleinen Wert (Hexan: 1.88, Tetrachlorkohlenstoff: 2.25), während sie für alle, die von hier aus gerechnet größere Verschiebungen verursachen, auch größere Werte annimmt. Freilich besteht kein einfacher Zusammenhang.

Auch für die oben erwähnten Abweichungen der Maximumverschiebungen von der Mischungsregel läßt sich eine Deutung finden. Der Abstand der Lage des Maximums von der Normallage hängt nach obiger Vorstellung von der Stärke der Dipolfelder des Lösungsmittels ab. In Hexan und Tetrachlorkohlenstoff sind diese klein im Verhältnis zu den anderen Lösungsmitteln. Infolgedessen überwiegt in Gemischen aus z. B. gleichen Teilen Hexan und eines anderen Lösungsmittels die Wirkung des stärkeren Dipols.

Fig. 3.



- | | | |
|----------------|---|--------------------------|
| a) Jodäthyl in | } | 1. Tetrachlorkohlenstoff |
| | | 2. Hexan |
| | | 3. Äthylalkohol |
| | | 4. Wasser |
| b) Jodoform in | } | 1. Hexan |
| | | 2. Äthylalkohol |
| | | 3. Tetrachlorkohlenstoff |

¹²⁾ vergl. die erste Tabelle von Aceton.

¹³⁾ Schwefelkohlenstoff, der für Untersuchungen im Ultraviolett wegen seiner eigenen Absorption nicht verwendbar ist, scheint nach Beobachtungen im sichtbaren Gebiet dem Normal-Lösungsmittel noch näher zu kommen. In manchen Fällen können kleine Änderungen durch spezifische Eigenschaften der Lösungsmittel hinzutreten (siehe Phoron, weiter unten).

Die größten Abweichungen kommen also bei den stärksten Unterschieden im Dipolcharakter zustande. Sind die Unterschiede geringer, wie z. B. zwischen Äthylalkohol und Wasser, so wird auch die Abweichung kleiner.

Wir untersuchten noch die Beeinflussung der Absorptionsbande von Jodäthyl. Fig. 3a. gibt einige Absorptionskurven dieser Substanz. Das Maximum der Extinktion liegt hier erheblich höher, die Verschiebungen sind geringer. Die weitgehende Ähnlichkeit der Form und Höhe der Kurven ist hier nicht für alle Lösungsmittel gewahrt. In Wasser ist die Kurve erheblich niedriger, und das Beersche Gesetz ist nicht gültig. Kleine Abweichungen in bezug auf dieses Gesetz zeigen auch Lösungen in Alkohol und Hexan. Bei der wäßrigen Lösung ist außerdem die Absorption stark von der Zeit abhängig, wie auch der Vorgang der Auflösung eine Zeitreaktion zu sein scheint. In Tetrachlorkohlenstoff ist zwar Form und Höhe der Kurve nahezu gewahrt, jedoch erscheint im äußersten Ultraviolett ein neues starkes Band. Ob diese Erscheinungen durch chemische Veränderungen erklärt werden können, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen. Wahrscheinlich sind solche im Falle der Lösung von Aceton in 10-n. Ammoniak, deren Kurve auf Fig. 1, 5 gegeben ist.

Um zu prüfen, ob bei komplizierten Spektren, deren einzelne Banden aber alle demselben Chromophor angehören, sich die einzelnen Banden gleich verhalten, haben wir Jodoform untersucht. Die besonders in Petroläther große Lichtempfindlichkeit dieser Verbindung zwang uns für jede einzelne Aufnahme, bei der die Lösung während 15–30 Sek. dem Licht ausgesetzt blieb, frische Lösung zu verwenden. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven gibt Fig. 3b.

| | Maxima in: | | | |
|----------|------------|-----------------------|------------|------------|
| | Hexan | Tetrachlorkohlenstoff | Alkohol | Wasser |
| Jodäthyl | 259 $m\mu$ | 256.5 $m\mu$ | 256 $m\mu$ | 251 $m\mu$ |
| Jodoform | 348 $m\mu$ | 348.5 $m\mu$ | 341 $m\mu$ | — |
| | 307 $m\mu$ | 307 $m\mu$ | 301 $m\mu$ | — |

Es sind drei Banden und der Beginn einer weiteren im äußersten Ultraviolett sichtbar. Die dritte Bande bei 275 $m\mu$ ist nur schwach angedeutet und in ihrem Maximum nicht genau auszumessen. Die beiden anderen Banden erleiden in den verschiedenen Lösungsmitteln jeweils Verschiebungen im gleichen Sinn und gleicher Größe. Ihr Sinn ist der gleiche wie bei Aceton. Nur sind sie ebenso wie bei Jodäthyl kleiner. Der letzte Anstieg der Kurve im äußersten Ultraviolett scheint ein besonderes Verhalten zu zeigen.

An einfachen Verbindungen mit nur einer Äthylen-Bindung kann das Äthylen-Band mit einem Quarzspektrographen nur in seinem Anstieg gemessen werden. Das Maximum liegt unter 200 $m\mu$ und könnte nur mit Flußspat-Optik erreicht werden. Der Anstieg der Bande von Trimethyläthylen in Hexan ist von Lüthy¹⁴⁾ gemessen worden. Unsere Nachprüfung ergab gute Übereinstimmung. Wir maßen auch Trimethyläthylen in Wasser. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Stoffes in Wasser, und da wir keine Schichtdicken über 20 mm anwenden konnten, vermochten wir nur ein kurzes Stück der Kurve zu verfolgen.

Wenn auch die Messungen nicht den gleichen Grad an Genauigkeit beanspruchen können, wie die der Lage eines Maximums, so ergab sich doch mit

¹⁴⁾ Ph. Ch. 107, 285 [1923].

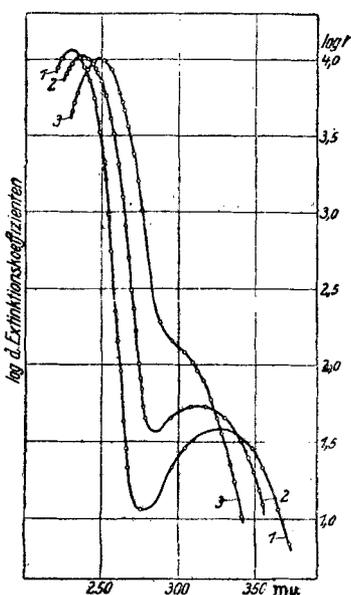
Sicherheit, daß der Kurvenast in Wasser nach Rot gerückt war im Vergleich zur Lage in Hexan. Wenn daraus ein Schluß auf die Verschiebung des Maxi-

| log des Extinktionskoeffizienten | Kurvenpunkte in Hexan in Wasser | |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------|
| 1.50 | 219.5 m μ | 221.2 m μ |
| 1.40 | 220 m μ | 222.3 m μ |
| 1.25 | 221.2 m μ | 224 m μ |

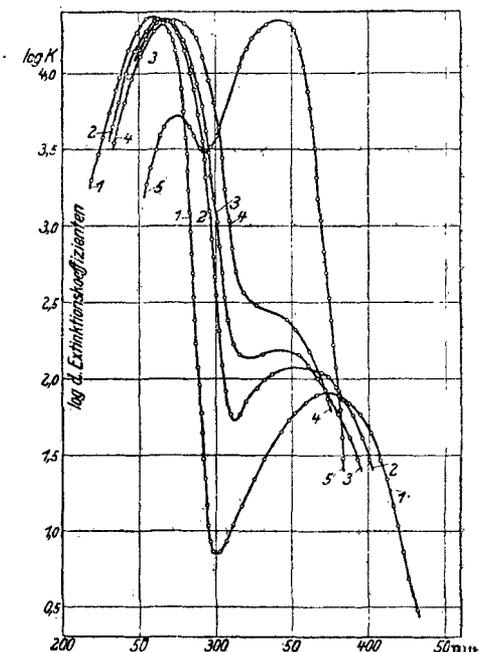
mums brächtigt war, so ergab sich, daß die Verschiebung der Äthylen-Bindung in entgegengesetzter Richtung erfolgte wie die aller bisher untersuchten Banden. Tatsächlich zeigen das die Messungen an Mesityloxyd, Fig. 4,

Fig. 5.

Fig. 4.



Mesityloxyd in $\left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ Hexan} \\ 2. \text{ Methylalkohol} \\ 3. \text{ CaCl}_2\text{-Lösung:} \\ \quad 9\text{-n. Cl}' \end{array} \right.$



Phoron in $\left\{ \begin{array}{l} 1. \text{ Hexan} \\ 2. \text{ Äthylalkohol} \\ 3. \text{ Eisessig} \\ 4. \text{ Wasser} \\ 5. \text{ konz. Schwefelsäure} \end{array} \right.$

und Phoron, Fig. 5. Die Koppelung eines Carbonyl-Chromophors mit dem Äthylen-Chromophor läßt das dem letzteren zugehörige Band so weit nach Rot rücken, daß das Maximum bequem gemessen werden kann. Die Kurven von Mesityloxyd in Alkohol und Wasser sind bereits in der letzten Abhandlung gegeben¹⁵⁾. Wir geben hier noch die Kurven in Äther, Methylalkohol und

¹⁵⁾ loc. cit., S. 1334, Fig. 3: Kurve 1 in Wasser, 2 in Alkohol. Dieselben Kurven und die in Hexan hat gleichzeitig Großmann, Ph. Ch. 109, 305 [1924], gelegentlich einer zu anderen Zwecken unternommenen Messung erhalten.

CaCl₂-Lösung. Wie die untenstehende Tabelle der Maxima zeigt, verhält sich tatsächlich die Äthylen-Bande in ihrer Verschiebung entgegengesetzt wie die Keton-Bande. In Wasser und besonders in CaCl₂-Lösung verschwindet die Keton-Bande fast in der Äthylen-Bande. Während die Äthylen-Bande ihre Höhe und Form weitgehend beibehält, wird die Keton-Bande immer höher, je weiter sie nach Ultraviolett rückt. Wie eine zeichnerische Zerlegung ergab, ist die Erhöhung weit größer, als daß sie durch eine geometrische Addition mit dem Fuß der Äthylen-Bande erklärt werden könnte. Das Maximum der Keton-Bande in den beiden Lösungsmitteln Wasser und CaCl₂-Lösung wurde ebenfalls durch die zeichnerische Zerlegung gewonnen und beansprucht daher nicht dieselbe Genauigkeit wie die anderen.

| Mesityloxyd in: | Hexan | Äther | Chloroform | Äthyl- alkohol |
|-------------------------------------|-------|-------|------------|-------------------|
| Äthylen-Band..... | 229.5 | (230) | — | 237 |
| Keton-Band..... | 327 | 326 | 318 | 315 |
| log der Extinktion: Äthylen-Band... | 4.1 | (4.1) | — | 4.1 |
| Keton-Band.... | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 1.94 |

| Mesityloxyd in: | Methyl- alkohol | Wasser | CaCl ₂ -Lösg. 9-n. Cl' | LiCl-Lösung 12.2-n. Cl' |
|-------------------------------------|--------------------|--------|--------------------------------------|----------------------------|
| Äthylen-Band..... | 238 | 244.5 | 247.5 | 248 |
| Keton-Band..... | 312 | (303) | (297) | (295) |
| log der Extinktion: Äthylen-Band... | 4.03 | 4.0 | 4.04 | — |
| Keton-Band.... | 1.74 | 1.98 | (2.12) | — |

Ferner wurde die Lage der beiden Maxima im Gemisch von 50 Gew.-Proz. Hexan mit 50 Gew.-Proz. Äthylalkohol gemessen und für die Äthylen-Bande zu 235 μ , für die Keton-Bande zu 317.5 μ gefunden. Die Abweichung von der nach der Mischungsregel zu erwartenden Lage beträgt für die erstere Bande 23 %, für die letztere 29 %, und zwar beidesmal in dem Sinn, daß die Wirkung des Alkohols für die Verschiebung die des Hexans überwiegt. Daraus folgt, daß eine Anziehung zwischen den Alkohol-Molekülen sowohl an die Äthylen-Gruppe, als auch an die Keton-Gruppe erfolgt.

Wir untersuchten noch Phoron in verschiedenen Lösungsmitteln. Die beiden Äthylen-Gruppen verursachen ein Band, das dem des Mesityloxyds völlig analog ist, nur höher und weiter nach Rot verschoben erscheint.

Die Verschiebungs-Erscheinungen (s. Fig. 5) sind ganz ähnlich denen bei Mesityloxyd. Folgende Tabelle gibt die Maxima.

| Phoron in: | Hexan | Tetrachlor- kohlenstoff | Äther | Chloroform |
|-------------------------|-------|----------------------------|-------|------------|
| Äthylen-Band..... | 259.0 | 263.5 | 259.5 | 264.5 |
| Max. d. Extinktion log. | 4.37 | 4.36 | 4.36 | 4.3 |
| Keton-Band..... | 374.7 | 369.5 | 371.5 | 357.5 |
| Max. d. Extinktion log. | 1.91 | 1.93 | 1.91 | 2.02 |

| Phoron in: | Äthylalkohol | Methyl- alkohol | Eisessig | Wasser | konz. H ₂ SO ₄ |
|-------------------------|--------------|--------------------|----------|--------|--------------------------------------|
| Äthylen-Band..... | 265.5 | 266.5 | 266.7 | 273.5 | 341 |
| Max. d. Extinktion log. | 4.36 | 4.34 | 4.36 | 4.35 | 4.35 |
| Keton-Band..... | 354.8 | 352 | (343) | (335) | 275 |
| Max. d. Extinktion log. | 2.08 | 2.11 | (2.19) | (2.42) | 3.73 |

Die Verschiebungen sind hier noch größer als bei Mesityloxyd, so daß bereits bei Wasser das Keton-Band größtenteils in dem Äthylen-Band verschwindet. Konz. Salz-lösungen konnten wegen der zu geringen Löslichkeit des Phorons nicht untersucht werden.

Besonders wichtig ist die Kurve in konz. Schwefelsäure (Fig. 5, 5). Da hierin Phoron nach längerer Zeit nicht ganz unverändert bleibt, wie sich durch allmähliches Steigen der Extinktionskoeffizienten besonders am ultravioletten Ast der Kurve zeigt, wurden die eingewogenen Mengen Phoron erst unmittelbar vor der Aufnahme in der Schwefelsäure gelöst. Die meisten Punkte waren bereits 6 Min. nach Auflösen gemessen, die übrigen nach 11 Minuten. Veränderungen der Extinktionskoeffizienten wurden erst nach 20 Min., vom Auflösen an gerechnet, bemerkbar.

Wir kommen hier an die wichtige Frage, ob die Bildung organischer Molekülverbindungen und damit auch der Solvate Zeit braucht oder bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich verläuft. Beobachtungen von Reaktionen, die mit sichtbarer Farbveränderung verlaufen, wie auch die Verfolgung des Brechungsindex ergaben immer, daß die Reaktionen in Sekunden, mindestens nach wenigen Minuten, ihr Ende erreicht haben. Wegen der meist auftretenden Wärmetönung kann vor dem Temperatúrausgleich mittels des Brechungsindex keine sichere Entscheidung getroffen werden¹⁶⁾. Zu dem gleichen Ergebnis kommt O. Dimroth¹⁷⁾. Die Geschwindigkeit scheint in allen Fällen sehr groß zu sein, wo, ähnlich den Ionenreaktionen, Dipole sich mit ihren entgegengesetzten Ladungen anziehen und in größtmögliche Nähe zu kommen suchen, ohne daß die Ladungen dabei ihre Selbständigkeit verlieren. In den Fällen, wo unpolare Bindungen gelöst oder gebildet werden, tritt wegen der nötigen Aktivierungsenergie pro Zeiteinheit nur ein Bruchteil der Moleküle in Reaktion. Die Feststellungen über Reaktionsgeschwindigkeit verweisen die Auflösung des Phorons in Schwefelsäure unter die Vorgänge erster Art.

Betrachtet man das Vorrücken des Äthylen-Bandes mit der Änderung der Natur des Lösungsmittels und beachtet zugleich, daß das Band auch in Schwefelsäure seine Form und Höhe beibehält, so erscheint zwar der Sprung zu der Lage des Bandes in Schwefelsäure größer als gewöhnlich; aber darüber, daß dies das Äthylen-Band ist, kann kaum ein Zweifel bestehen. Die Zufälligkeit der gleichen Höhe und Form wäre unwahrscheinlich. Auch andere Stoffe, wie Zinntetrachlorid in Chloroform-Lösung, vermögen das Band ähnlich stark zu verschieben, ohne seine Höhe zu verändern, wie aus einer Aufnahme mit der Balyschen Methode von Lifschitz¹⁸⁾ hervorgeht.

Daß durch einen besonderen Bau eines Lösungsmittel-Moleküls bei einem bestimmten Chromophor einmal eine besonders starke Wirkung hervor gebracht werden kann, dafür sind auch sonst Anzeichen vorhanden. Ob das Band, das auf der ultravioletten Seite des Äthylen-Bandes erscheint, der Keton-Gruppe zugeschrieben werden darf, kann noch nicht entschieden werden. Weitere Versuche sind hierüber im Gang. Die Halochromie-Erscheinung des Phorons in Schwefelsäure und Zinntetrachlorid ist jedenfalls der Verschiebung der Äthylen-Bande nach Rot bis in das sichtbare Gebiet zuzuschreiben. Auf einem anderen Weg hat auch Skraup¹⁹⁾ bei verschiedenen Verbindungen die Halochromie-Erscheinung als eine Funktion der Äthylen-Bindung wahrscheinlich gemacht.

¹⁶⁾ Eine weitere Verbesserung der Methodik ist beabsichtigt.

¹⁷⁾ A. 498, 90 [1924].

¹⁸⁾ Ztschr. wiss. Photogr. 16, 279 [1916]; s. a. Hantzsch, B. 55, 977 [1922].

¹⁹⁾ Skraup und Freundlich, A. 431, 259 [1923].

Wichtig ist, zu unterscheiden zwischen den Farberscheinungen (Bandenverschiebungen) und der Affinität zwischen bestimmten Atomgruppen. Es kann nach Obigem eine Affinität zwischen Chromophor und den Lösungsmittel-Molekülen bestehen, sowohl im Falle einer Verschiebung des Bandes nach Ultraviolett als auch nach Rot. Wenn man also die Lage der Absorptionsbanden in möglichst indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Hexan, Tetrachlorkohlenstoff als Normallage betrachtet, so lassen sich zwei Klassen von Banden unterscheiden. Die eine erleidet durch stark dipolartige Lösungsmittel (Alkohole, Wasser usw.) immer eine Verschiebung nach Ultraviolett (Carbonyl-, Jodkohlenstoff-Chromophor), die andere durch dieselben Lösungsmittel nach Rot (Äthylen-Chromophor). Es bietet sich hier eine neue Möglichkeit zur Entwirrung komplizierter Lösungsspektren und für die Zuordnung von Banden zu bestimmten Atomgruppen. Diese Tatsache wird auch bei einer Neufassung der Kundtschen Regel von Wichtigkeit sein.

Die Verschiebungen sind zwar für die Banden in verschiedenen Verbindungen meist verschieden stark, doch bleibt das Verhältnis dieser Größen häufig gleich, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Verschiebungen gegen Hexan-Lösung in $m\mu$:

| Lösungsmittel | Mesityloxyd | | | Phoron | | | |
|--------------------------|-----------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|-----|
| | Äthylen- Keton- | | Faktor | Äthylen- Keton- | | Faktor | |
| | Aceton | Band | | Band | Band | | |
| | | | 0.6 | | | 0.35 | |
| Äthylalkohol..... | - 7 | + 7.5 | -12 | - 7.2 | + 6.5 | -19.9 | - 7 |
| Methylalkohol | - 9 | + 8.5 | -15 | - 9 | + 7.5 | -22.7 | - 8 |
| Wasser | -14.5 | + 15 | -25 | -15 | + 14.5 | -40 | -14 |
| LiCl-Lösung; 12.2-n..... | -20 | + 18.5 | -32 | -19.2 | — | — | — |

Es geht daraus deutlich hervor, daß die Verschiebung der Keton-Bande in Aceton nach Ultraviolett nahe ebenso groß ist, wie die der Äthylen-Bande der beiden anderen Verbindungen nach Rot, und daß ferner die Verschiebungen der Keton-Bande von Mesityloxyd und Phoron, mit einem bestimmten Faktor multipliziert, sich ebenso gut einordnen. Jedoch gilt das nicht für alle Lösungsmittel, z. B. nicht für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, und es ist möglich, daß derartige Unstimmigkeiten Schlüsse erlauben auf besondere räumliche Beziehungen zwischen den betreffenden Lösungsmittel-Molekülen und den Chromophoren.

V. Henri²⁰⁾ hat die Lage der feinen Benzol-Banden in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Abgesehen von kleinen Abweichungen, die zweifellos auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, verhalten sie sich alle gleich. Ich führe die Zahlen für eine mittlere Bande an, die bei Henri mit C bezeichnet ist.

Lage in Tetrachlorkohlenstoff: 255.8, Hexan: 254.7, Äthylalkohol: 254.45, Methylalkohol: 254.3, Wasser: 253.5 $m\mu$.

Die Verschiebungen sind kleiner als die der Keton-Bande, aber im gleichen Sinn wie bei dieser, also entgegengesetzt dem der Äthylen-Bande. Man kann dies als einen neuen Beweis dafür ansehen, daß im Benzol keine gewöhnlichen Äthylen-Bindungen enthalten sind.

Es sei hier noch die Bedeutung der vorstehenden Befunde für die Verwendung der Absorptionsspektren zur Konstitutionsbestimmung berührt.

²⁰⁾ Journ. d. Phys. e. l. Rad. [6] 8, 181.

A. Hantzsch²¹⁾ unterscheidet graduelle Änderungen des Spektrums (durch Bildung von Anlagerungsprodukten ohne wesentliche konstitutive Änderungen) und prinzipielle Änderungen unter Umlagerung. Die graduellen Änderungen können, wie wir an Phoron in Schwefelsäure sahen, beträchtlich werden und sind unter Umständen von den prinzipiellen allein aus der Betrachtung der Kurve schwer zu unterscheiden. Auf Grund unserer Vorstellungen folgen zwei Möglichkeiten zur Änderung der Spektren: 1. Durch Deformation des gelösten Moleküls durch die elektrischen Felder der Lösungsmittel-Moleküle, wobei keine unpolare Bindungen neu entstehen. Hierher werden außer den Ionenreaktionen die Solvate und auch die meisten organischen Molekülverbindungen gehören. 2. Durch Neubildung von unpolare Bindungen, sei es durch intramolekulare Umlagerungen, oder durch Reaktionen mit fremden Molekülen.

1. liegt vor, wenn die Änderung beim Durchlaufen einer Reihe von einwirkenden Stoffen mit steigender Dipol-Eigenschaft in ähnlichen Zwischenstufen erreicht werden kann. Ferner wenn die Änderung des Spektrums augenblicklich nach dem Vermischen der Stoffe erreicht ist und durch Verdünnen mit einem geeigneten Stoff ebenso schnell wieder aufgehoben werden kann. 2. liegt vor, wenn die Änderung des Spektrums, wie die Reaktion selbst, eine Zeitreaktion ist. Es können natürlich Vorgänge nach 2. auf solche nach 1. bei einer Reaktion folgen. Wie weit sich diese Klassifizierung durchführen läßt, werden wir in einer folgenden Arbeit berichten.

Reinigung der verwendeten Verbindungen²²⁾.

Tetrachlorkohlenstoff wurde von Schwefelkohlenstoff mit alkohol. Kalilauge befreit, über Kaliumcarbonat getrocknet und wie alle folgenden Stoffe mit Kolonne zweimal destilliert. Sdp. 77°.

Eisessig wurde mehrmals ausgefroren.

Schwefelsäure (purissimum, Kahlbaum) war ohne weitere Reinigung verwendbar.

Jodäthyl wurde mehrmals über Kupfer destilliert.

Jodoform wurde viermal im Dunkeln aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 119°.

Phoron wurde viermal aus Alkohol in der Kältemischung umkrystallisiert. Schmp. 28°. Die sämtlichen Stoffe wurden bis zur optischen Konstanz gereinigt.

Theoretisches über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen.

Für die Entstehung der Absorptionsspektren in Lösungen fehlt heute noch eine eigentliche Theorie. Es sei daher gestattet, eine vorläufige Arbeitshypothese zu bringen, die bei der Zusammenfassung der oben beschriebenen Tatsachen von Wert war. Wie bereits seit Drude bekannt, wird die Absorption des Lichtes im ultravioletten und Beginn des sichtbaren Spektrums von Elektronen verursacht. Bei gasförmigen Molekülen überlagert sich dieser Lichtabsorption das Schwingungsspektrum der Atome und das Rotationsspektrum der Moleküle. Sind die Gase genügend verdünnt, so bestehen die Spektren aus feinen Linien. Die Auflösung dieser komplizierten Bandenspektren ist heute bereits weitgehend gelungen²³⁾. Bei Vergrößerung der Dichte des Gases treten die Wirkungen der elektrischen Felder der Moleküle

²¹⁾ siehe z. B.: B. 52, 526 [1919].

²²⁾ Die übrigen Stoffe siehe B. 57, 1336 [1924].

²³⁾ siehe die Zusammenfassung von Kratzer, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften 1, 315 [1922].

auf, die zu einer Verbreiterung der Linien führen²⁴⁾. Schließlich erscheint nur noch ein verwaschenes Bandenspektrum, das nicht mehr in Linien aufgelöst werden kann.

Bei der Auflösung des absorbierenden Moleküls in einem Lösungsmittel tritt das gleiche ein. Ist ein solches Molekül nach außen verhältnismäßig geschlossen, d. h. umschließt die äußerste Elektronenhülle die schwingungsfähigen Atome, so werden zwar durch die unregelmäßigen Wärmebewegungen der Nachbarmoleküle die gequantelten Rotationsbewegungen unreiner werden und damit die diesen zugehörigen feinen Linien im Spektrum verschwimmen, dagegen können die Atomschwingungen²⁵⁾ im Innern des Moleküls verhältnismäßig ungestört bleiben und daher die diesen zugehörigen Bandkanten sich noch deutlich im Spektrum abzeichnen. Je nach der Größe der Abschirmung der äußeren Felder wird diese Feinstruktur der Banden mehr oder weniger empfindlich sein gegen die Felder der Dipole der Lösungsmittel-Moleküle. Solche Feinstrukturen sind an zahlreichen Molekülen in Lösung beobachtet worden.

Bei Benzol sind z. B. die feinen Banden noch in allen Lösungsmitteln von Hexan bis Wasser zu beobachten. Sie sind also gegen starke elektrische Felder verhältnismäßig unempfindlich. Anders bei Chinon. Hier ist das erste Hauptband in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff noch in feine Teilbanden aufgelöst. Auch in ätherischer Lösung zeigen sie sich noch, dagegen sind sie in Chloroform und Alkohol vollständig verschwunden. Wir sehen auch hier wieder die Sonderstellung von Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, die deutlich zeigt, daß es im wesentlichen auf den symmetrischen Bau und damit auf das Fehlen äußerer elektrischer Felder ankommt.

Ähnlich wie Chinon verhalten sich Acrolein, Glyoxal und andere²⁶⁾. Bei all diesen Verbindungen kann die Feinstruktur auch in Hexan unterdrückt werden, wenn man bestimmte Wasserstoffatome durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt. Chloranil, Diacetyl zeigen keine Feinstruktur mehr, trotzdem das Spektrum im ganzen den Charakter im Vergleich zu Chinon und Glyoxal nicht wesentlich ändert. Ob das mit der Schwingungsfähigkeit dieser besonders locker gebundenen Wasserstoffatome zusammenhängt, läßt sich bisher nicht entscheiden. Betrachten wir Absorptionsspektren von möglichst einfachem Chromophoren, bei denen auf eine der beiden Arten die Feinstruktur unterdrückt ist, so finden wir meist einen oder wenige einfache Kurvenzüge, die an das Gaußsche Fehlergesetz erinnern. V. Henri hat auch bereits versucht, diese Beziehungen mathematisch zu formulieren²⁷⁾.

Zur Erklärung des einfachen Baues vieler Absorptionskurven kann man annehmen, daß infolge der großen Nähe der Lösungsmittel-Moleküle nur der Übergang eines Elektrons auf eine höherquantige Bahn möglich ist. Könnte dieser Übergang völlig ungestört stattfinden, so würde eine einzige Absorptionslinie entstehen. Da aber die Entfernung der Lösungsmittel-Moleküle und damit ihrer elektrischen Felder sich infolge der Wärmebewegung nach

²⁴⁾ P. Debye, Phys. Ztschr. 20, 160 [1919]; J. Holtzmark, ebenda, S. 162.

²⁵⁾ Daß elektrisch geladene Atome und Atomgruppen in unpolaren Molekülen vorhanden sind und schwingen können, zeigt die Existenz von Absorptionsbanden solcher Verbindungen im kurzwelligen Ultrarot. *

²⁶⁾ vergl. Lüthy, loc. cit. ²⁷⁾ Phys. Ztschr. 14, 515 [1913].

einer dem Gaußschen Fehlergesetz analogen Funktion regeln wird, so werden sich die Elektronen-Übergänge in ihrer Häufigkeit nach der Wahrscheinlichkeit um die oben erwähnte Absorptionslinie gruppieren und so die Absorptionskurve bilden²⁸⁾.

Die Lage des hierbei entstehenden Maximums wird nur dann normal sein, wenn keine Anziehung zwischen der farbtragenden Atomgruppe und den Lösungsmittel-Molekülen stattfindet. Ist die farbtragende Atomgruppe positiv geladen und zieht daher die negativen Teile der Lösungsmittel-Dipole in ihre Nähe, so wird der Sprung des Elektrons durch die Abstoßung der negativen Felder erschwert und daher das Maximum zu kürzeren Wellen verschoben werden. Diesen Fall haben wir z. B. bei der Carbonyl-Gruppe. Der umgekehrte Fall schafft eine Erleichterung des Elektronensprungs und damit eine Verschiebung der Bande nach Rot (Äthylen-Gruppe). Die Größe der Verschiebung wird abhängen von der Stärke der Ladung der farbtragenden Gruppe und ihrer räumlichen Ausdehnung einerseits und der Stärke der Dipole der Lösungsmittel-Moleküle andererseits.

Ferner ist ein Einfluß der Temperatur vorauszusehen. Durch die schwächer werdende Wärmebewegung wird mit sinkender Temperatur die Absorptionskurve schmaler werden. Derartige Beobachtungen liegen an festen und gelösten Körpern bereits vor²⁹⁾. Auf Grund dieser Vorstellung ist aber auch noch eine Verschiebung des Maximums zu erwarten. Die Wärmebewegung wirkt der Orientierung der Lösungsmittel-Dipole um den Chromophor entgegen, schwächt daher ihre Wirkung. Bei Erniedrigung der Temperatur wird daher das Maximum nach der Seite rücken, nach der es auch bei der Überführung in Lösungsmittel mit stärkeren Dipolen wandert. Das Carbonyl-Band müßte also nach Ultraviolett, das Äthylen-Band nach Rot verschoben werden. Die Messungen von K. S. Gibson am Rubin³⁰⁾ zeigen das Vorrücken der Lage des Maximums nach Ultraviolett mit sinkender Temperatur sehr deutlich.

Die Absorptionsbanden von Eosin und Fluorescein rücken bei Abkühlung nach Ultraviolett und werden schmaler³¹⁾.

Die Tiefe eines Bandes wird verursacht von der Häufigkeit der Elektronensprünge. Wovon diese Häufigkeit abhängt, läßt sich vorläufig nicht sagen. Jedenfalls deutet die Unbeeinflussbarkeit der Höhe der Banden an,

²⁸⁾ Weigert hat ähnliche Anschauungen entwickelt; vergl. Ph. Ch. **102**, 416 [1922]; s. a. K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. **22**, 544 [1921], und hier die Diskussionsbemerkung von Debye, S. 546.

²⁹⁾ s. z. B.: J. Bequerel, Phys. Ztschr. **8**, 929 [1907]; K. S. Gibson, Phys. Rev. [2] **8**, 38 [1916]; K. Schäfer, Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 259 [1910]. Auch E. Zintl und Rauch, B. **57**, 1740 [1924], Anm., diskutieren das Schmälerwerden der Absorptionskurven fester Stoffe mit sinkender Temperatur auf Grund ähnlicher Vorstellungen. Im kristallisierten festen Körper werden durch die bereits erfolgte Orientierung sämtlicher Moleküle etwas andere Verhältnisse herrschen als in Lösungen. Die sprunghafte Änderung der Dielektrizitätskonstanten beim Kristallisieren läßt auch eine sprunghafte Änderung des Absorptionsspektrums erwarten.

³⁰⁾ loc. cit.; bei Fluoreszenz ist das Verschieben mit Erniedrigung der Temperatur häufig, z. B. an Uranylsalzen, beobachtet worden, siehe Pringsheim, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, 1923, S. 168.

³¹⁾ Pringsheim, S. 197.

daß diese Größe gegen außerhalb des Moleküls liegende Wirkungen oft sehr unempfindlich ist.

Die verschiedenen Anschauungen erlauben in mehreren Richtungen eine experimentelle Prüfung, die wir bereits teilweise in Angriff genommen haben.

Unsere Arbeiten wurden durch den Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

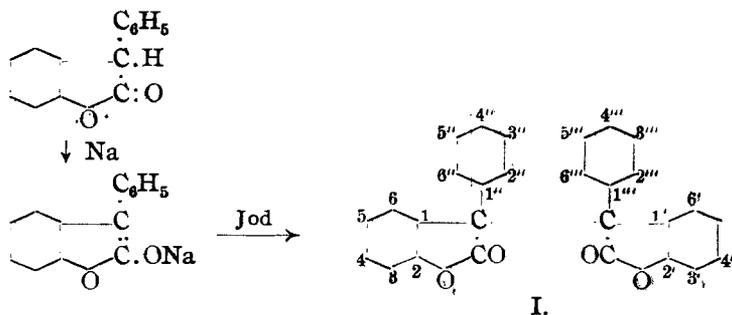
122. Adalbert Löwenbein: Radikal-Dissoziation von arylierten Bernsteinsäure-Derivaten, I: Über die Radikal-Dissoziation von 2.2-Dioxy-tetraaryl-bernsteinsäure-bislactonen (In Gemeinschaft mit Walter Folberth.)

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 22. Januar 1925.)

Die Frage nach der Radikal-Dissoziation von Hexaaryl-äthanen, in denen je eine Arylgruppe durch carbonyl-haltige Gruppen ersetzt ist, wurde bisher nur wenig erörtert. In dieser Hinsicht konnten wir feststellen, daß die 2.2'-Dioxy-tetraaryl-bernsteinsäure-bislactone (I)¹⁾ in heißen Lösungen (> 100°) beträchtlich in tiefgefärbte Radikale zerfallen. In dieser Abhandlung sei zunächst hauptsächlich über das Verhalten des genauer untersuchten 5.5'-Dimethyl-2.2'-dioxy-tetraarylbernsteinsäure-bislactons berichtet.

Die Darstellung und Eigenschaften der Bislactone.

Als zweckmäßigste Darstellungsmethode dieser Verbindungen hat sich die Einwirkung von Jod auf die Natrium-enolate der *o*-Oxy-diphenyl essigsäure-lactone erwiesen. Die Vereinigung der beiden Lactonreste



erfolgt spontan bei Zimmertemperatur unter Verbrauch von 1 Mol. Jod auf 2 Mol. Lacton-enolat. Wahrscheinlich ist ihre Kohlenstoffverknüpfung zu Bernsteinsäure-Derivaten in Anbetracht der analogen Verdoppelung von zahlreichen anderen Enolaten unter ähnlichen Bedingungen und der Tatsache, daß die genannten Lacton-enolate mit organischen Halogenverbindungen sich glatt unter Bildung von C-Derivaten umsetzen (Löwenbein und Simonis, a. a. O.). Dementsprechend entstehen die Bislactone

¹⁾ Löwenbein, Simonis, B. 57, 2040 [1924].