

88. H. Ley und H. Hünecke:
Lichtabsorption einfacher Carbonsäuren im Ultraviolett.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1925.)

Die vorliegende Untersuchung über Lichtabsorption einfach konstituierter Carbonsäuren, sowie ihrer Ester und Salze steht in nahem Zusammenhange mit kürzlich veröffentlichten Versuchen¹⁾ über die Absorptionsverhältnisse aliphatischer Amino-säuren. Während nach verschiedenen Beobachtungen die Salze zunächst aliphatischer Carbonsäuren mit starken Basen unter verschiedenen Bedingungen schwächer absorbieren als die Säuren, ist die Ultraviolett-Absorption der Alkalisalze aliphatischer Amino-säuren wesentlich stärker als die der Wasserstoffverbindungen, was nur verständlich ist, wenn man in den Lösungen der letzteren vorwiegend eine Salz-(Innerkomplex-)Form¹⁾, bzw. im Sinne von Bjerrum²⁾ eine Zwitter-ionen-Form $\text{NH}_3 \cdot \text{R} \cdot \text{CO}_2'$ annimmt.

Zur Beantwortung der Frage, in welchem Umfange die eigentliche Säure-Form $\text{NH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$ neben jener Salz-Form in Lösung ist, bedurfte es einer Reihe von Vorarbeiten, vor allem, ob sich die Absorptionskurve der Säure aus der des Salzes und des Esters ableiten läßt; im Zusammenhange damit steht weiter die Frage nach der optischen Konstanz der genannten Verbindungen, d. h. die Beeinflußbarkeit der Absorption durch Lösungsmittel, scheinbar indifferente Zusätze, Temperatur, Konzentration und andere Faktoren. Da relativ wenig Messungen zur Entscheidung dieser Fragen vorliegen, haben wir uns schon seit einiger Zeit mit diesen Untersuchungen beschäftigt und geben einen Teil der Messungen wieder, ohne daß wir die Fragen als endgültig gelöst betrachten.

I. Lösungsmittel Einfluß bei Estern der Carbonsäuren.

Wir beginnen mit den einfachsten Säuren, die außer der COOH- bzw. COOR-Gruppe keine weiteren Chromophore enthalten, die in dem in Betracht kommenden Absorptionsbereich von wesentlichem Einfluß sind. Die Wirkung der Lösungsmittel wurde am genauesten bei Methylacetat untersucht als Solvenzien kamen hier wie bei den anderen Verbindungen Wasser, Alkohol und Hexan in Anwendung, in einigen anderen Fällen wurde noch Äther und Chloroform benutzt. Um den Einfluß der Lösungsmittel zahlenmäßig auszudrücken, wurden für eine Reihe von Molar-Extinktionen³⁾ ϵ die Differenzen Δ der Frequenzen ν für je zwei Lösungsmittel berechnet. Diese Frequenz-Differenzen sind nicht streng konstant, da die Kurven nicht parallel laufen und überdies sich in den Δ -Werten die Versuchsfehler stark bemerkbar machen, immerhin ermöglichen sie eine gewisse Übersicht.

In den folgenden Tabellen bedeutet A: Alkohol, W: Wasser, H: Hexan, C: Chloroform, Ä: Äther.

Für Methylacetat berechnen sich folgende Frequenz-Differenzen:

log ϵ	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22
$\Delta_{\text{W-A}}$	33.0	33.3	34.5	34.5	36.6
$\Delta_{\text{A-H}}$	13.2	13.2	13.5	12.9	12.9.

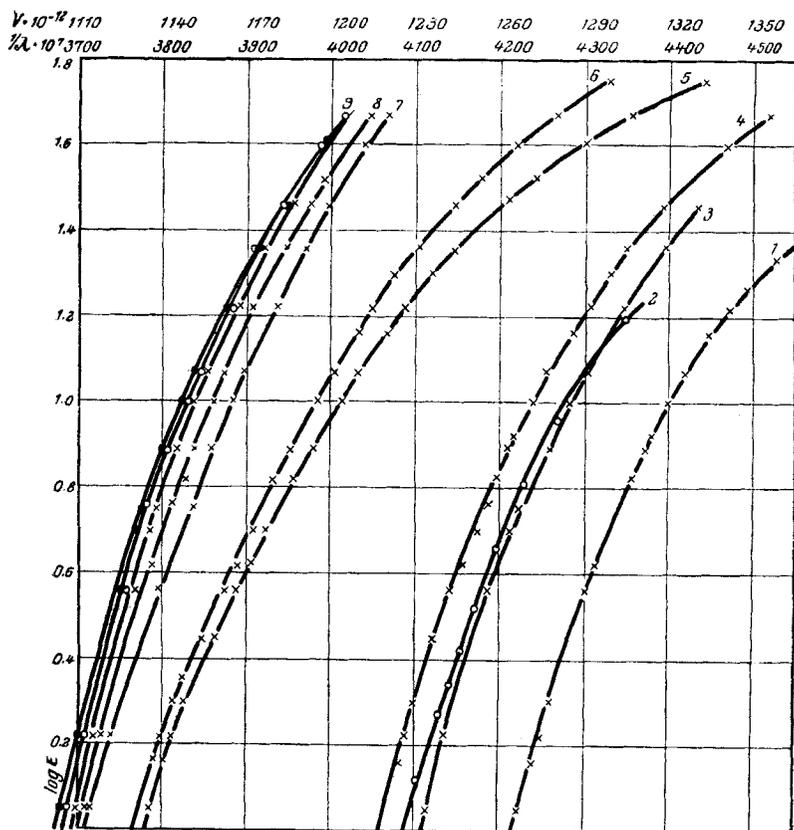
¹⁾ Ley und Zschacke, B. **57**, 1700 [1924].

²⁾ Ph. Ch. **104**, 147 [1923].

³⁾ definiert nach I $I_0 \cdot 10^{-Kd}$; K/c ϵ .

Figur 1, Kurve 1—4, gibt eine Übersicht über die Absorptionsverhältnisse, die den sehr erheblichen, bislang völlig übersehenen Einfluß⁴⁾ der Medien auf die Absorption des Esters dartun: in wäßriger Lösung ist die Absorption am geringsten, in Hexan am größten, Alkohol zeigt ein mittleres

Fig. 1.



Dichlor-essigsäure-äthylester: 7 in Alkohol 8 in Hexan 9: Trichlor-essigsäure-äthylester
 Monochlor-essigsäure-äthylester: 5 in Alkohol 6 in Hexan
 Essigsäure-methylester: 1 in Wasser 2 homogen 3 in Alkohol 4 in Hexan
 × × Alkohol, o o Hexan, ● ● Äther.

Verhalten. Die Absorption des homogenen Esters (s. Kurve 2) soll im Zusammenhang mit der später zu gebenden Absorptionskurve des Methylacetat-Dampfes diskutiert werden. In ähnlicher Weise prägt sich der Einfluß

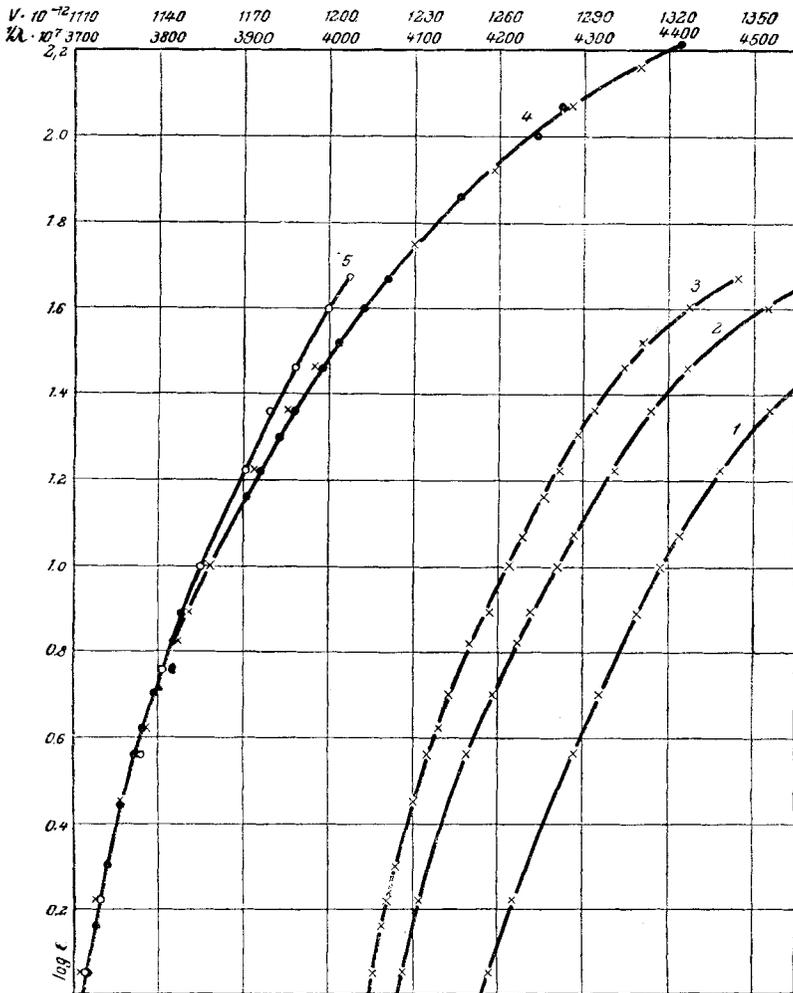
⁴⁾ Dies gilt jedoch nicht von den Messungen V. Henris, der in Alkohol und Wasser wesentlich verschiedene Werte fand, die mit den unsrigen übereinstimmen (siehe Versuchsteil).

der Lösungsmittel bei

Äthylacetat aus (s. Fig. 2, Kurve 1—3). Die Δ -Werte sind von ähnlicher Größe:

$\log \varepsilon$	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22
Δ_{W-A}	32.1	34.8	37.2	36.3	38.1
Δ_{A-H}	11.1	11.4	13.8	17.1	18.9.

Fig. 2.



Trichlor-essigsäure-methylester:

- 4 ●● in Hexan
- 4 ×× in Alkohol
- 5 ○○ in Äther

Essigsäure-äthylester:

- 1 in Wasser
- 2 in Alkohol
- 3 in Hexan

Bei Monochlor-essigsäure-äthylester (Fig. 1, Kurve 5—6) sind die Differenzen in Alkohol und Hexan geringer; wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser konnte nur eine 0.05-mol. Lösung untersucht werden, während die

anderen Stoffe in einer Konzentration von 0.5-mol. gemessen wurden. Von ähnlicher Größe sind die Δ -Werte für

Dichlor-essigsäure-äthylester, der in Alkohol und Hexan untersucht wurde (vergl. Fig. 1, Kurve 7 und 8):

	log ϵ	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22
$\text{Cl}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\Delta_{\Lambda-\text{II}}$	4.2	3.9	6.0	7.2	11.4	
$\text{Cl}_3\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\Delta_{\Lambda \text{ H}}$	2.4	2.7	6.0	6.6	7.8.	

Wie zu erwarten, rückt mit steigender Zahl der Chloratome die Absorption der Essigsäure nach längeren Wellen vor. Es ist nun charakteristisch, daß

Trichlor-essigsäure-methylester einen wesentlich kleineren Lösungsmittel-Einfluß erkennen läßt, die Differenzen in Alkohol und Hexan sind hier sehr gering, so daß sie mit Hilfe der angewendeten Methodik nicht mehr genau feststellbar sind⁵⁾; etwas größer ist die Differenz zwischen der ätherischen Lösung und den beiden anderen. Auch bei

Trichlor-essigsäure-äthylester ist der Lösungsmittel-Einfluß gering, wie die Kurve 9 in Fig. 1 erkennen lassen.

Vom Methylacetat unterscheidet sich hinsichtlich des Lösungsmittel-Einflusses der

Glykolsäure-äthylester (s. Fig. 4, Kurve 4 und 5) insofern, als die Reihe der Medien, nach abnehmender Durchlässigkeit geordnet, Wasser, Hexan, Alkohol ist; da die Konzentration der Hexan-Lösung $\frac{1}{8}$ -mol. war, ist deren Kurve vorläufig nicht berücksichtigt. Die Diskussion der Absorptionswerte des homogenen sowie gelösten Glykolsäure-esters (sowie der Säuren) wird später gegeben.

Danach wird die optische Wirkung der Lösungsmittel in auffälliger Weise beeinflußt durch die Konstitution der Ester; mit zunehmender Zahl negativer Gruppen, der Chloratome, werden die Δ -Werte kleiner. Sieht man deren Größe als ein annäherndes Maß für die optische Konstanz an, so ist diese — was bisher nicht immer beachtet wurde — noch eine deutliche Funktion der Konstitution. Über den Zustand der Ester in den einzelnen Solvenzien ist Folgendes bekannt: Im Gegensatz zu den Säuren sind die Ester selbst in Medien von geringer Dielektrizitätskonstante wenig assoziiert⁶⁾; auch im homogenen Zustande scheint die Assoziation der Ester nicht sehr beträchtlich zu sein⁷⁾.

Nimmt man als Erklärung für den erheblichen optischen Einfluß der Lösungsmittel auf die Säureester (Methylacetat) die Bildung von Solvaten an, d. h. nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte, im Dissoziationszustande befindliche Verbindungen⁷⁾, so liegt die weitere Annahme nahe, daß in Medien mit starken Restaffinitäten (Wasser, Alkohole) deren Moleküle sich mit der ebenfalls stark ungesättigten und als Chromophor wirkenden Carbonylgruppe vereinigt haben. In den Lösungen des Hexans,

⁵⁾ Zweifellos wird man mit Hilfe einer empfindlicheren photometrischen Methode Differenzen finden.

⁶⁾ Beckmann, Ph. Ch. **2**, 715 [1888]; v. Auwers, Ph. Ch. **12**, 689 [1893].

⁷⁾ Doch sind die Resultate (besonders die mit Hilfe der Eötvösschen Regel erhaltenen) unsicher.

⁷⁾ Auf die Erklärungsmöglichkeit im Sinne der Dipol-Theorie (vergl. u. a. V. Henri, Structure des molécules) soll später eingegangen werden.

in dem die Solvat-Bildung äußerst gering ist, dürfte der Ester in einem ähnlichen Zustande vorliegen wie im Dampf (vergl. unten).

Durch Messungen V. Henris ist sehr wahrscheinlich gemacht⁸⁾, daß die im äußeren Ultraviolett meßbare Grenzabsorption den Ast einer Bande darstellt, die der CO- bzw. CO.OH-Gruppe zugehört. Gestützt wird diese Auffassung durch den hier bei Methyl- und Äthylacetat nachgewiesenen Lösungsmittel-Einfluß, der, was die Lösungen in Wasser, Alkohol und Hexan betrifft, der gleiche ist wie bei Aceton und einigen anderen Carbonylverbindungen, die von Rice⁹⁾ und besonders von Scheibe¹⁰⁾ nach dieser Richtung untersucht sind.

II. Absorption aliphatischer Carbonsäuren.

Essigsäure: Hier äußert sich der Lösungsmittel-Einfluß anders als bei dem Ester; nach zunehmender Absorption ordnen sich die Medien in die Reihe: Wasser, Hexan, Alkohol, Äther (s. Fig. 3, Kurve 2—4), wobei die Wasser- und Hexan-Kurven sich schneiden. Im Vergleich zum Methylacetat absorbiert somit die Hexan-Lösung der Essigsäure wesentlich schwächer. Wir erhalten folgende Δ -Werte:

$\log \epsilon$	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22.
Δ_{W-H}	-2.4	-0.9	+2.1	7.2	13.5
Δ_{H-A}	36.6	36.0	36.3	33.6	25.2.

Bei Monochlor-essigsäure ließ sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Hexan keine Messung ausführen, die Lage der Kurven für Wasser und Alkohol ist ungefähr die gleiche wie bei der nicht substituierten Säure (vergl. Fig. 3, Kurve 5 und 6). Wir fanden:

$\log \epsilon$	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22
Δ_{W-A}	37.8	38.7	43.8	48.0	52.8.

Der etwas abweichende Verlauf der Kurve ist zum Teil wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen¹¹⁾.

Einen analogen Kurvenverlauf ergab weiter Trichlor-essigsäure (s. Fig. 3, Kurve 7—11). Für die Frequenz-Differenzen beobachteten wir Folgendes:

$\log \epsilon$	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22
Δ_{W-H}	-10.5	-11.1	-5.7	± 0	+6.9
Δ_{H-A}	44.1	46.8	49.2	51.6	50.1.

Hier ist Δ_{H-A} zwar wesentlich größer als bei Essigsäure, aber der Sinn der Änderungen der Absorption durch die Lösungsmittel ist der gleiche. Glykolsäure wurde in alkoholischer und wäßriger Lösung untersucht, die Lage der Kurven ist ähnlich wie bei den anderen Säuren.

Durch Salzbildung mit starken Basen wird die Absorption der einfacheren aliphatischen Carbonsäuren nach kürzeren Wellen verschoben; zwischen wäßriger und alkoholischer Lösung ist die Differenz gering und beträgt nur etwa 10 Einheiten ($1/\lambda$) in dem Sinne, daß die wäßrige Lösung schwächer absorbiert; die Absorption des Ions scheint nur wenig vom Medium beeinflußt zu werden, was mit Beobachtungen von Hantzsch übereinstimmt. In der gleichen Richtung liegt die Differenz zwischen der Absorption von Salz und Säure Δ_{NaS-HS} für Chlor-essigsäure und Glykolsäure;

B. 46, 1314 [1913]. ⁹⁾ Am. Soc. 42, 727 [1920]. ¹⁰⁾ B. 58, 586 [1925].

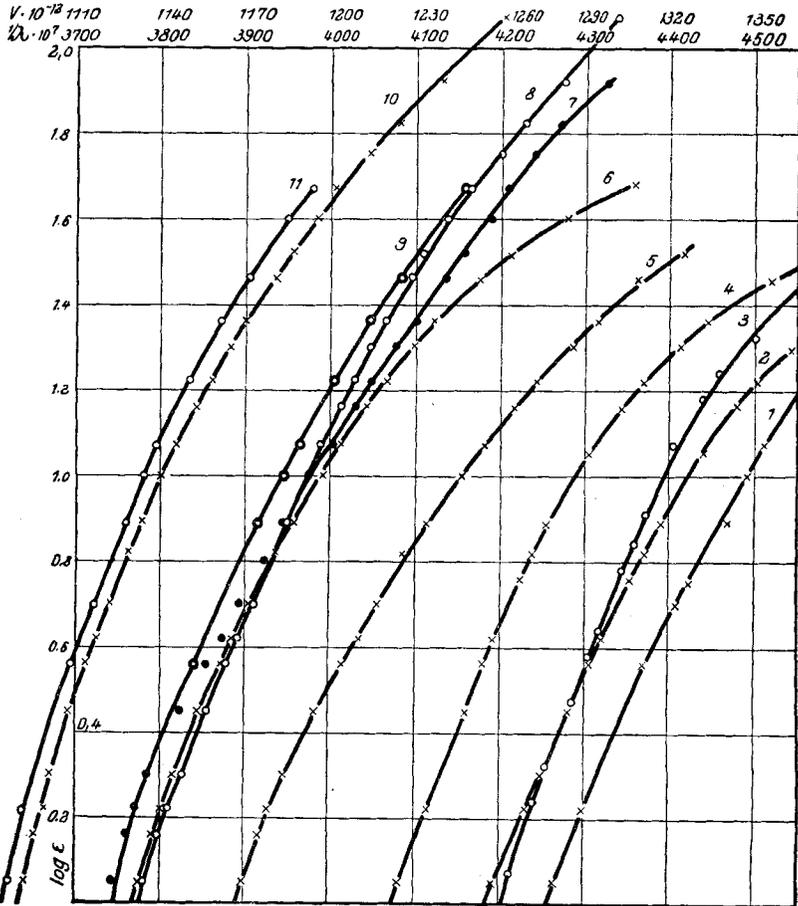
¹¹⁾ Die Messungen bei Monochlor-essigsäure werden wiederholt.

in der folgenden Tabelle sind diese Werte, in Frequenz-Einheiten ausgedrückt, für die wäßrigen Lösungen zusammengestellt.

	$\log \epsilon$	0.16	0.30	0.62	0.92	1.22
$\Delta_{\text{NaS-HS}}$	CH_3COOH	21.6	19.5	19.5	20.4	18.0
	$\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$	18.3	17.4	16.2	14.4	8.1
	$\text{HO}\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{COOH}$	13.2	16.8	24.0	25.8	25.5

Zwischen Trichlor-essigsäure und ihrem Natriumsalz ist, wie zu erwarten, der Δ -Wert sehr gering.

Fig. 3.

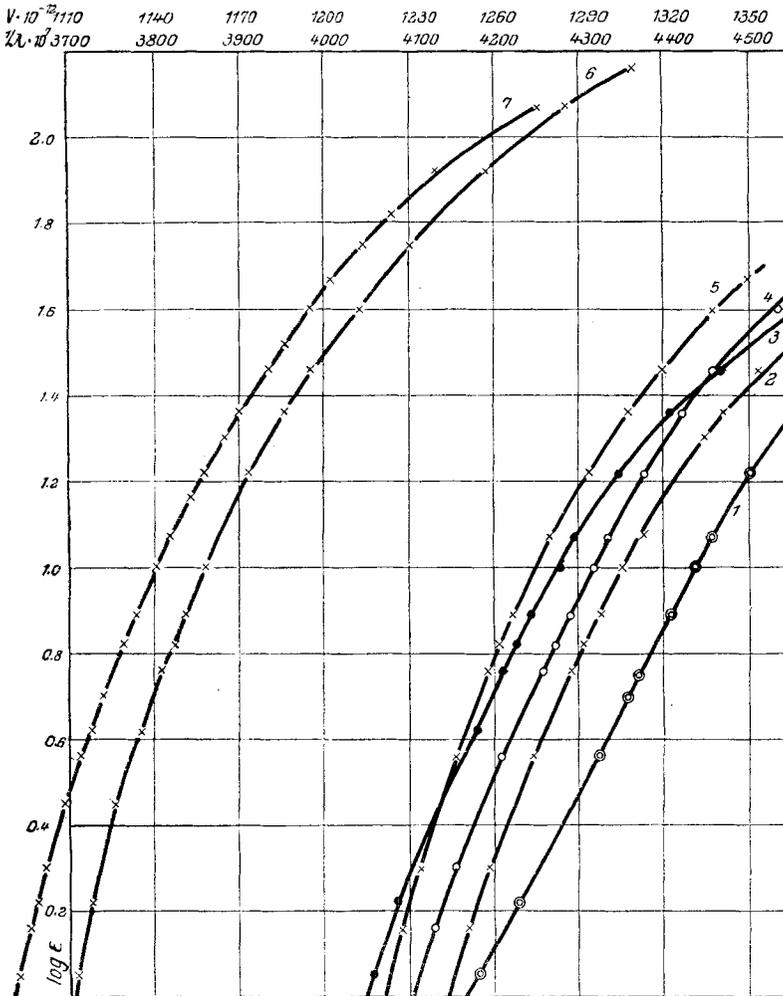


- | | | |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| Trichlor-essigsäure: | Monochlor-essigsäure: | 1 Na-Acetat in Wasser |
| 7 in Wasser | 8 in Hexan | 5 in Wasser |
| 9 in Chloroform | 10 in Alkohol | 6 in Alkohol |
| 11 in Äther | | Essigsäure: 2 in Wasser |
| | | 3 in Hexan |
| | | 4 in Alkohol |

Zur Bewertung der optischen Resultate ist zu beachten, daß die Carbonsäuren in den verschiedenen Medien nicht in direkt vergleichbaren Zuständen vorhanden sind. Trichlor-essigsäure ist nach unseren Messungen in

Hexan vorwiegend bimolar, ein Resultat, das nach Untersuchungen von Nernst¹²⁾ vorausszusehen war, nach dem die Säure in benzolischer Lösung in erheblicher Menge Doppelmoleküle bildet. Der gleiche Molekularzustand

Fig. 4.



- | | | |
|---|--|--------------------------|
| 6 Trichlor-essigsäure-methyl-
ester in Alkohol | 4 Glykolsäure-äthylester
in Wasser | 1 Na-Glykolat in Wasser |
| 7 Trichlor-essigsäure
in Alkohol | 5 Glykolsäure-äthylester
in Alkohol | 2 Glykolsäure in Wasser |
| | | 3 Glykolsäure in Alkohol |

ist für Essigsäure und die einfach chlorierte Säure in Hexan wahrscheinlich, da erstere Säure nach Beckmann, v. Auwers⁶⁾ und anderen in Benzol assoziiert ist. In Medien mit höherer Dielektrizitätskonstante (Alkohol,

¹²⁾ Ph. Ch. 11, 381 [1893].

Wasser) dürfte auch der Assoziationsgrad der schwächeren Carbonsäuren gering sein. Mit diesem verschiedenen Molekularzustand der Säuren in Hexan könnte das verschiedene absorptiometrische Verhalten der Säuren und Ester (Essigsäure-Methylacetat) zusammenhängen; es ist zu berücksichtigen, daß quantitative Beobachtungen über den Einfluß der Assoziation auf die Lichtabsorption nicht vorliegen¹³⁾ und auch auf prinzipielle Schwierigkeiten stoßen.

Wahrscheinlich ist aber, daß der im Absorptionsspektrum der Säure zutage tretende veränderte Lösungszustand gegenüber dem des Esters noch durch andere Faktoren mitbestimmt wird, unter anderem durch die verschiedene Solvatationsfähigkeit der Gruppe COOR im Ester gegenüber der Carboxylgruppe in der Säure. Es erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß bei letzterer sich die Solvatation auch auf die OH-Gruppe erstreckt, während die OR-Gruppe der Ester ($R = \text{Alkyl}$) nicht oder doch wesentlich weniger an der Bildung von Solvaten beteiligt ist. Durch eine derartige „Verschiebung“ der Solvatation beim Übergang der Säure in den Ester bzw. durch die verschiedene Belastung von Gruppen im Molekül, OH, OCH_3 und CO, mit Lösungsmittel-Molekülen, ferner durch einseitige Beeinflussung der Solvatation durch andere im Molekül noch vorhandene Atome (Cl in $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{COOH}$, (CH_3))¹⁴⁾ wird zwangsläufig der chromophore Charakter der an der gemessenen Absorption besonders beteiligten Gruppe (hier Carbonyl) verändert, was sich in verschiedener Weise in einer Verschiebung des Maximums der Absorption nach kürzeren oder längeren Wellen, einer Veränderung der maximalen Extinktion, einer Verbreiterung der Bande, in einem kombinierten Effekt usw. äußern kann¹⁵⁾.

Man hat sich den Solvatations-Mechanismus früher wohl allgemein so vorgestellt, daß das Molekül als ganzes von einer Hülle von Lösungsmittel-Molekülen umgeben ist. Hier wird die Annahme gemacht, daß die Moleküle des Solvens an ganz bestimmte, besonders „lyophile“ Gruppen im Molekül-Komplex herantreten. Diese Ansicht schließt sich an eine frühere in ganz anderem Zusammenhange dargelegte an¹⁶⁾. Zur Erklärung abnormer Ionenbeweglichkeiten der Anionen der *o*- und *p*-Oxy-benzoesäure wurde die Annahme gemacht, daß die geringere Beweglichkeit des *p*-Isomeren durch Beladung der OH-Gruppe mit Wassermolekülen zustande kommt, während das bei der *o*-Verbindung nicht oder nur untergeordnet der Fall ist; diese Auffassung wird gestützt durch die weitere Beobachtung, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen gleich werden, falls an die Stelle der OH- die OCH_3 -Gruppe tritt, deren lyophile Eigenschaften jedenfalls wesentlich geringer entwickelt sind: die Anionen der *o*- und *p*-Methoxy-benzoesäure besitzen annähernd gleiche Beweglichkeit.

¹³⁾ Mit derartigen Messungen sind wir jetzt beschäftigt.

¹⁴⁾ Im Molekül der Trichlor-essigsäure sowie des Esters könnte auch die Gruppe $\cdot \text{CCl}_3$ von gewissen Lösungsmittel-Molekülen (nicht C_6H_{14} und ähnlichen) belegt werden.

¹⁵⁾ Mit der meist üblichen Messungsmethodik ist man bei den aliphatischen Carbonsäuren niemals bis in die unmittelbare Nähe der maximalen Absorption gekommen, so daß feinere Änderungen im Bau des Spektrums nicht erfaßt werden. Es erscheint für diese Fragen wichtig (unter anderem für die Frage, ob bei der Salzbildung der Carbonsäuren eine tiefere spektrale Änderung vor sich geht, s. w. u.), die Messungen bis weit unterhalb 0.2μ auszudehnen.

¹⁶⁾ Ley, Ph. Ch. **106**, 161 [1923].

Man könnte in diesem Sinne von einer selektiven Solvatation sprechen, insofern, als die addierten Moleküle des Solvens ganz bestimmten Gruppen des Moleküls zugeordnet sind.

III. Zur Konstitution der Säuren.

Die bisherigen Betrachtungen sind unabhängig von der Frage durchgeführt, ob in den Lösungen der Carbonsäuren außer der bislang ausschließlich angenommenen Form (nach Hantzsch Pseudo-Carbonsäure) noch eine zweite, echte Säure-Form im undissoziierten Zustande vorhanden ist, von denen die erste dem Ester, die zweite dem Salz entspricht, und zwar besonders in absorptometrischer Beziehung. In Übereinstimmung mit den Ausführungen v. Halbans¹⁷⁾ können wir auf Grund der hier mitgeteilten optischen Messungen keine Anhaltspunkte für die Existenz eines Gleichgewichts zweier undissoziierter Formen der Carbonsäuren ableiten. Das ergibt sich besonders unter Berücksichtigung folgender Tatsachen: In manchen Fällen ordnen sich die Absorptionskurven mit zunehmender Durchlässigkeit in folgende Reihe: Säure-ester, Säure, Salz, was im Sinne der oben erwähnten Theorie so gedeutet wurde, daß in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen echter Säure (mit der Absorption des Salzes) und Pseudo-Säure (mit ester-artiger Absorption) vorhanden ist. Wie aber schon V. Henri¹⁸⁾ fand, schneiden sich die Kurven des Methylacetats und der Essigsäure in wäßriger Lösung (Fig. 1, 1, Fig. 3, 2), und diese Tatsache ist im hiesigen Institut von verschiedenen Beobachtern durch unabhängige Messungen bestätigt worden. In besonders auffälliger Weise wird obige Reihenfolge bei Trichlor-essigsäure und ihrem Methylester durchbrochen; hier ist der Ester in einem größeren Gebiete in alkoholischer Lösung durchlässiger als die Säure (s. Fig. 4, Kurven 6 und 7). Auch der Äthylester der Trichlor-essigsäure absorbiert im gleichen Lösungsmittel merklich weniger als die Säure. Berücksichtigt man weiter, daß die Methyl- und Äthylester einiger Carbonsäuren, d. h. Verbindungen, die keiner Umlagerung fähig sind, durchaus keine optische Konstanz aufweisen, sondern in ihrer Absorption durch Lösungsmittel ebenso stark beeinflußt werden wie die Säuren selbst¹⁹⁾ — man vergleiche die Kurven des Methyl- und Äthylacetats sowie der Essigsäure — so liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß die bei den Säuren beobachteten Lösungsmittel-Effekte durch Umlagerung (Säure \rightleftharpoons Pseudo-Säure) zu erklären sind. Die zum Teil sehr erheblichen Änderungen der Absorption der Carbonsäuren erscheinen damit als Lösungsmittel-Effekte, wie früher ähnliches für die Phenole^{19a)} wahrscheinlich gemacht wurde. Damit soll jedoch nicht gesagt werden, daß ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter echter und Pseudo-Säure prinzipiell ausgeschlossen ist; vergl. die Arbeiten von Hantzsch über Salpetersäure²⁰⁾.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Bildung der Alkalisalze der Carbonsäuren, d. h. typisch heteropolarer Verbindungen, mit einer tiefergehenden Änderung im Molekül verbunden ist, der man nach Hantzsch durch die Komplex-Formel $[R.CO_2]'$ Rechnung tragen kann; es muß aber

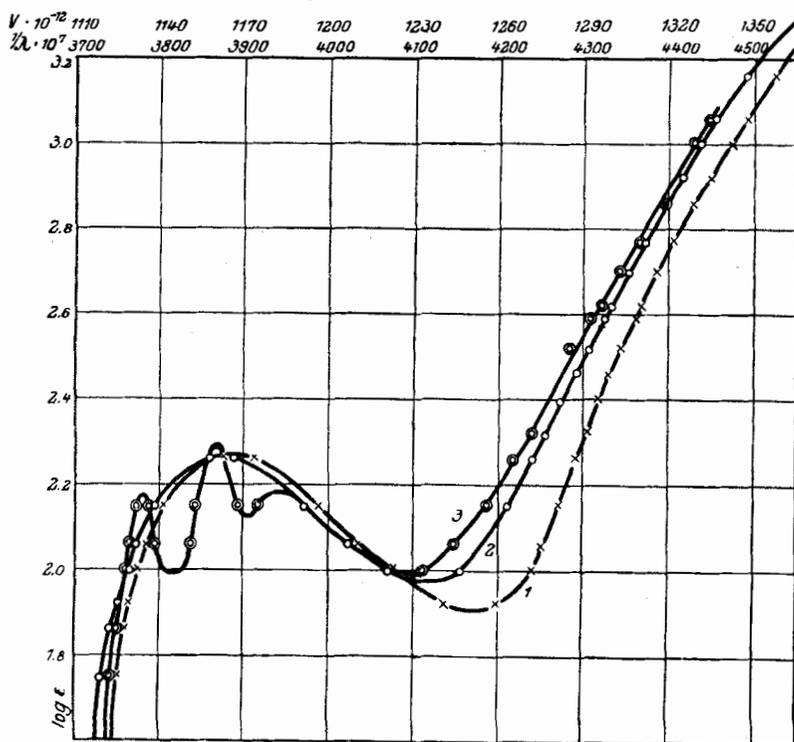
¹⁷⁾ Z. El. Ch. **29**, 433 [1923]. ¹⁸⁾ B. **46**, 1308 [1913].

¹⁹⁾ allerdings zum Teil in anderem Sinne, was durch Assoziation oder selektive Solvatation aber befriedigend zu erklären ist.

^{19a)} H Ley, Ph. Ch. **94**, 408 [1920]. ²⁰⁾ B. **58**, 941 [1925].

in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, daß auf Grund der bisher vorliegenden Messungen ein Beweis für diese Formel nicht erbracht ist; denn die durch Salzbildung bewirkte Veränderung des Spektrums der Carbonsäuren ist von ähnlicher Größe wie die durch die Medien hervorgerufene; erschwerend kommt hinzu, daß sich der charakteristische Teil der Absorption, die selektive, der Beobachtung entzieht. Dem bei den Carbonsäuren offenbar vorhandenen optischen Einfluß der elektrolytischen Dissoziation wird man mit v. Halban²¹⁾ wohl am einfachsten im Sinne von Fajans²²⁾ und anderen durch die Annahme einer Deformation der Elektronenhülle des Säure-Anions bei Annäherung des Wasserstoffkerns deuten.

Fig. 5.



Phenyl-essigsäure-methylester:
1 in Wasser 2 in Alkohol 3 in Hexan

IV. Phenyl-essigsäure und Derivate.

Die hier vorhandenen wesentlich komplizierteren Verhältnisse sind auf Grund der bei den einfacheren Säuren gefundenen Gesetzmäßigkeiten einer Deutung fähig.

Phenyl-essigsäure-methylester besitzt in Alkohol ein breites Band bei $1/\lambda = 3880$ ($\log \epsilon_m$ etwa 2.27); das gleiche Band, schwach nach

²¹⁾ Z. El. Ch. 29, 443 [1923].

²²⁾ Naturw. 11, 165 [1923].

größeren Frequenzen verschoben, finden wir in wäßriger Lösung, während sich in Hexan eine Besonderheit zeigt: eine Auflösung in schmalere Banden, von denen zwei bei $1/\lambda = 3780$ und 3865 sehr deutlich zu erkennen sind, während das dritte bei etwa 3940 nur angedeutet ist²³⁾.

Ein derartiger Lösungsmittel-Einfluß wurde früher bei der allerdings nur qualitativ durchgeführten Untersuchung des Phenols²⁴⁾ nachgewiesen; letzteres weist in Wasser und Alkohol ein breites Absorptionsband auf, das in Chloroform und besonders in Hexan in mehrere schmale Banden aufgelöst erscheint. Bei dieser Gelegenheit wurden auch schon die Beziehungen zum Dampf-Spektrum erörtert, das hier wie in anderen Fällen aus vielen schmalen Banden besteht: Hexan, dem infolge seines stark gesättigten Charakters nur geringe Tendenz zur Bildung von Solvaten zukommt, erzeugt ein Lösungs-Spektrum, das dem Dampf-Spektrum besonders ähnlich ist. Zu einer ähnlichen Auffassung sind später V. Henri²⁵⁾ und F. W. Klingstedt²⁶⁾ bei quantitativen Bestimmungen der Absorption des Benzols und Phenols gekommen, und ersterer hat mit Erfolg versucht, eine Theorie dieser Banden-Spektren im Sinne Bohrs zu geben.

Im Spektrum des Phenyl-essigesters schließt sich an das langwellige, bei etwa $1/\lambda = 3900$ liegende, dem Benzol bzw. der Gruppe C_6H_5 , C. angehörige Gebiet ein zweiter kurzwelliger Absorptionsbereich an, der der Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe zuzuordnen ist. Das geht deutlich aus dem gleichartigen Einfluß der Lösungsmittel hervor, dem Essigester und Phenyl-essigester im aufsteigenden Ast ihrer kurzwelligen Banden unterworfen sind; in beiden Fällen ist die Reihenfolge der Medien nach zunehmender Absorption: Wasser, Alkohol, Hexan. Allerdings sind bei Phenyl-essigester die Δ -Werte ihrem absoluten Betrage nach wesentlich geringer als bei Essigester, was teils damit zusammenhängen mag, daß die gleichen Wellenzahlen entsprechenden ϵ -Werte beim Phenyl-essigester um mehr als eine Zehnerpotenz größer sind, teils aber auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Wir finden folgende Frequenz-Differenzen:

log ϵ	2.1	2.4	2.8	3.1
$\Delta W-A$	20.4	12.6	9.3	10.8
$\Delta A-H$	8.4	5.4	2.4	3.0.

Auch bei der Säure sind zwei Absorptionsgebiete vorhanden, bei denen sich der Lösungsmittel-Einfluß in völlig verschiedener Weise äußert. In Hexan-Lösung ist die langwellige Bande aufgelöst, die Teilbanden erscheinen gegenüber denen des Esters nur wenig verschoben; wir finden für Ester und Säure (eingeklammerte Zahlen) folgende Werte $1/\lambda$: 3780 (3780), 3865 (3878), 3940 (?)²⁷⁾, denen Benzol-Banden bei $1/\lambda$: 3728 , 3830 , 3926 entsprechen. Im kurzwelligen Gebiete zeigt sich insofern eine Analogie mit der Absorption der rein aliphatischen Säure, als in beiden Fällen die Wasser-Hexan-Kurven zum Schnitt kommen; der scheinbar andere Verlauf der Alkohol-Hexan-Kurve dürfte nur dadurch vorgetäuscht sein, daß die Ab-

²³⁾ Bei der angewendeten Methodik sind derartige schmale Banden bisweilen schwierig festzustellen; möglicherweise wird man bei einer anderen Versuchsanordnung weitere Banden feststellen, siehe Versuchsteil.

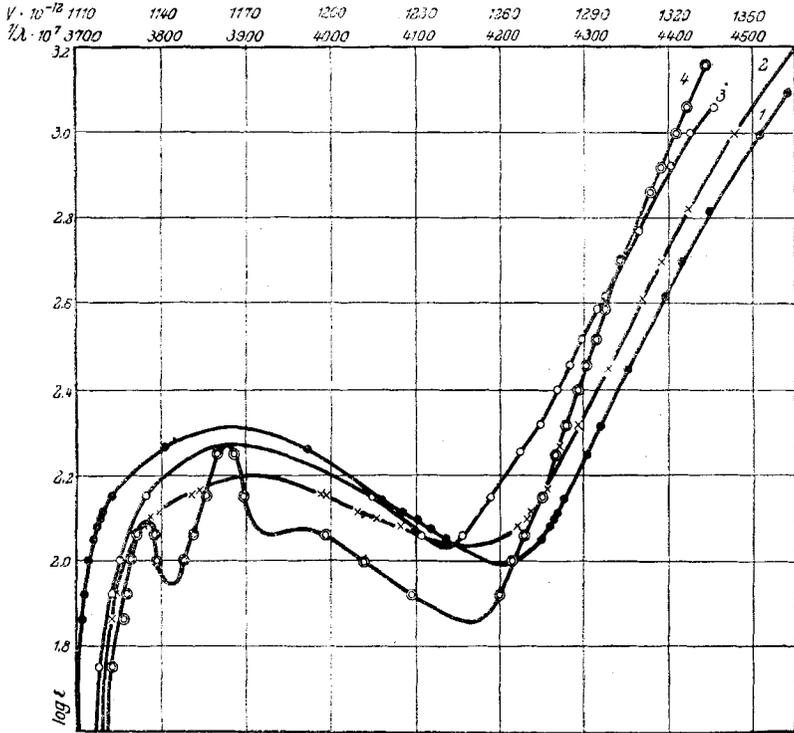
²⁴⁾ H. Ley, Ph. Ch. **94**, 408 [1920].

²⁵⁾ C. r. **174**, 812 [1922]. ²⁶⁾ C. r. **176**, 1142 [1923].

²⁷⁾ Die Angaben für die letzte Bande sind unsicher, siehe auch Versuchsteil.

sorption der Essigsäure im Gebiete sehr kurzer Wellen nicht mit der nötigen Sicherheit festgelegt ist.

Fig. 6.



Phenyl-essigsäure:

1 Na-Salz 2 Säure in Wasser 3 in Alkohol 4 in Hexan

Salzbildung der Phenyl-essigsäure: Die beiden Absorptionsgebiete werden wieder in verschiedener Weise beeinflusst. Im Gebiete langer Wellen erscheint das Band verbreitert bei nur geringfügiger Verschiebung des Maximums. Der kurzwellige Teil der Absorptionskurve der Phenyl-essigsäure wird infolge Salzbildung nach höheren Frequenzen verschoben, also in demselben Sinne wie bei Essigsäure; zwar ist die Verschiebung bei jener geringer als bei Essigsäure — wir finden für $\Delta_{\text{NaS-BS}}$:

$\log \epsilon$	2.1	2.4	2.8	3.1
$\Delta_{\text{NaS-BS}}$	10.2	7.2	8.1	8.7;

doch ist der optische Effekt unverkennbar. Derselbe spricht ebenfalls dafür, daß der kurzwellige Absorptionsbereich der Carboxylgruppe angehört²⁸⁾. Die gleichartigen optischen Änderungen bei Essigsäure und Phenyl-essigsäure infolge Salzbildung im Gebiete hoher Frequenzen sind somit genetisch mit der elektrolitischen Dissoziation verknüpft. Die mit der Salzbildung, d. h. der Bildung des Ions $[\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CO}_2]'$, vor sich gehende konstitutive

²⁸⁾ Wie weit das für die Salzbildung bei anderen Säuren dieser Gruppe zutrifft, wird eingehender untersucht.

Änderung dürfte in einer feineren Modifizierung im Bau der CO- bzw. COOH-Gruppe bestehen, die wohl schwerlich befriedigend durch Formeln — natürlich auch nicht durch die Komplex-Formel zum Ausdruck gebracht werden kann. Es wurde früher²⁴⁾ etwas Ähnliches für den optischen Effekt bei der Salzbildung der Phenole erörtert, der sich in einer Verschiebung der gesamten in wäßrigen und alkoholischen Lösungen auftretenden Banden nach längeren Wellen äußert, und der mit feineren Änderungen des Benzolkerns in Verbindung gebracht wurde.

Cuprisalz: Ursprünglich für einen anderen Zweck wurde auch das Cuprisalz der Phenyl-essigsäure gemessen; das Maximum liegt in wäßriger Lösung bei $1/\lambda = 3900$ und größerem ϵ -Wert ($\log \epsilon$ ca. 2.78), auch im kürzerwelligen Ultraviolett ist die Absorption wegen der Superposition der Absorption des zweiwertigen Kupfers wesentlich größer als die des Natriumsalzes. Die Diskussion über diese Zahlen möge auf später verschoben werden.

Beschreibung der Versuche.

Die Messungen wurden fast durchweg nach der photographisch-photometrischen Methode von V. Henri²⁹⁾ unter Verwendung des Eisen-Nickel-Funkens als Lichtquelle ausgeführt. Der Fehler beträgt für einen gegebenen ϵ -Wert etwa 5—10 Einheiten, ausgedrückt in Wellenzahlen $1/\lambda$ ³⁰⁾, was bei einigermaßen steilem Verlauf der Absorptionskurve einen ziemlich beträchtlichen Fehler im Wert der Mol-Extinktion ϵ bedeutet. Die Methode ist aber aus dem Grunde wertvoll, weil sie im Gegensatz zu der qualitativen Methode der Grenzabsorptionsmessung genaue Vergleiche gestattet. Unsere Resultate stimmen durchweg mit den von Henri überein; etwas größer sind die Abweichungen bei Methylacetat in Alkohol und Wasser im Gebiete größerer Frequenzen, gering sind die Abweichungen bei Essigsäure. Als Absorptionsgefäße für kleine Schichtdicken (10—ca. 0.02 mm) gebrauchten wir die früher beschriebenen³¹⁾, für größere Schichtdicken (100, 50 und 30 mm) benutzten wir ca. 1.5 cm weite, genau senkrecht zur Achse geschliffene Glasröhren, an die mittels Verschraubungen planparallele Quarzplatten angepreßt werden konnten. Zur bequemen Füllung besaßen die Gefäße ein mit Glasstopfen verschließbares Ansatzrohr; von jeder Schichtdicke waren zwei Gefäße, für Lösungsmittel und Lösung, vorhanden, die direkt hintereinander in den Strahlengang gebracht werden konnten.

Im Falle des Phenyl-essigsäure-methylesters wurde die Existenz der schmalen Banden auch mit Hilfe des Cadmium-Funkens bei längerer Belichtungszeit nachgewiesen, ein Hilfsmittel, das man nach Purvis³²⁾ in Ermangelung kontinuierlicher Lichtquellen im Ultraviolett (Konen, Henri) benutzen kann.

Um die sehr erheblichen Lösungsmittel-Effekte bei Methylacetat sicherzustellen, wurde hier auf die Reinigung des Methylacetats und der Solvenzien besondere Sorgfalt verwendet. Es standen vier Präparate des Acetats ($m_1 - m_4$ in den folgenden Tabellen) zur Verfügung; m_1 war im Laboratorium hergestellt aus gewöhnlichen Ausgangsmaterialien, Sdp. 56.3—56.4° (758 mm),

²⁹⁾ Phys. Ztschr. 14, 516 [1913].

³⁰⁾ je nach dem Verlauf und der Beschaffenheit der Absorptionsbande, siehe hierzu Ley und Volbert, Ztschr. wiss. Phot. 23, 41 [1924].

³¹⁾ Ley, Ztschr. wiss. Phot. 18, 190 [1918]. ³²⁾ Purvis, Soc. 97, 693 [1910].

sein Gehalt ergab sich durch Verseifen mit Alkali zu 99.8%; ein anderes Präparat m_2 zeigte nach sorgfältigem Fraktionieren den Sdp. 55.6–55.7; m_3 ist ein Kahlbaumsches Präparat, das sorgfältig gereinigt war und den Sdp. 56.2–56.35⁰ (756 mm) besaß. Schließlich stellten wir aus reiner Essigsäure und reinem Methylalkohol ein Präparat m_4 her, das bei 55.6–55.7⁰ (750 mm) sott. Alle Proben waren sorgfältig über scharf getrocknetem Chlorcalcium entwässert³³⁾. In der folgenden Tabelle sind die Messungen in wäßriger Lösung enthalten.

log ϵ	m_1	m_2	m_3
0.05	4220	4218	4222
0.16	4236	—	4235
0.22	4250	4245	4250
0.30	4260	—	—
0.56	4304	—	4307
0.62	4313	4313	—
0.89	4372	4369	4370
0.92	4380	—	—
1.00	4400	4404	4397
1.07	4418	4422	4420
1.22	4472	4471	4469
1.33	4527	—	4525

Für die Messungen in Hexan standen zwei Präparate des letzteren zur Verfügung; das erste h_1 war aus einem weniger reinen käuflichen Petroleum-Hexan durch sehr häufiges Ausschütteln mit rauchender Schwefelsäure hergestellt, bis sich letztere nur noch wenig färbte, Sdp. 65.5–66.7⁰. h_2 (s. folgende Tabelle) wurde aus einem ausgezeichneten Kahlbaumschen

log ϵ	m_1H_1	m_2H_1	m_2H_2	m_3H_1	m_3H_2	m_4H_2
0.05	4074	—	4068	—	—	—
0.16	4081	4082	4082	4080	4088	4080
0.30	4102	4098	—	4098	4098	4098
0.45	4118	—	4125	—	—	—
0.56	4146	4146	—	4153	4150	—
0.62	4162	4168	4161	—	—	—
0.76	4184	—	4190	4190	4192	4190
0.82	4198	4198	—	4203	4208	—
0.89	4210	4208	—	4214	4218	4212
1.00	4238	4238	—	4243	4248	4240
1.07	4259	4258	4255	4260	4265	—
1.22	4304	4295	4305	4311	4311	4303
1.36	4350	4359	4355	4360	4357	4355
1.46	4394	—	—	—	4388	4397
1.60	4470	4460	4469	4470	—	—

³³⁾ Es empfiehlt sich für derartige Zwecke, das poröse Chlorcalcium des Handels einige Zeit über Phosphorpentoxyd stehen zu lassen.

Petroleum-Hexan, das schon ohne weitere Reinigung bedeutende optische Durchlässigkeit aufwies, durch mehrtägiges Schütteln mit soda-alkalischer Permanganat-Lösung erhalten, Sdp. 68.8–69°. Die in Hexan-Lösung mit den verschiedenen Acetaten beobachteten Werte sind in der folgenden Tabelle enthalten; die Konzentration auch der wäßrigen Lösungen war stets 0.5-molar.

Diese sowie die vorige Tabelle zeigen, daß die Werte völlig reproduzierbar sind. Der große Unterschied zwischen der wäßrigen und der Hexan-Lösung läßt sich übrigens schon mit Hilfe der Hartley-Balyschen Methode bei richtiger Ausführung derselben einwandfrei nachweisen. Bei Schichtdicken von 100 bis 6 mm einer 0.5-mol. Lösung betrug die Differenz der $1/\lambda$ -Werte etwa 150 Einheiten.

Trichlor-essigsäure und ihre Ester wurden durch wiederholte Destillation, zum Teil im Vakuum, gereinigt, die Konzentration der Säure durch Titration kontrolliert. Zur Bestimmung des Molekularzustandes der Trichlor-essigsäure in Hexan wurde dessen molekulare Siedepunkts-Erhöhung mit Hilfe von Benzil ermittelt; zur Verwendung gelangte das Präparat h_2 .

In den beiden folgenden Tabellen bedeuten: g die in 100 g Hexan gelöste Menge, Δ die beobachtete, k die molare Siedepunkts-Erhöhung. Die Verdampfungswärme des n -Hexans ist von Young³⁴⁾ und Tyrer³⁵⁾ bei den Temperaturen 60° und 66.9° zu 80.6 bzw. 81.85 cal/g ermittelt worden.

Benzil in Hexan			Trichlor-essigsäure in Hexan		
g	Δ	k	g	Δ	m
2.3084	0.290	26.4	3.9406	0.348	304.4
3.8980	0.460	24.8	5.3567	0.457	316.5
4.0592	0.487	25.2	9.5885	0.857	302.1 (?)
2.089	0.249	25.0			
Mittel 25.4			Mittel 307.7 $m_{theor.} = 163.4$		

Die mit dem Mittelwert $w = 81.3$ cal. nach der bekannten Beziehung van't Hoff's berechnete Konstante $k^1 = 2.341^2/81.3 \cdot 100 = 28.7$ ist etwas größer als der direkt ermittelte Wert, was zum Teil wohl auf die nicht einheitliche Natur des Petroleum-Hexans zurückzuführen ist; der Messung der Trichlor-essigsäure in Hexan liegt der Mittelwert 27.1 zugrunde.

Die Versuche werden auf die Prüfung des Beerschen Gesetzes bei den Säuren und Säure-estern sowie die Untersuchung der homogenen Stoffe ausgedehnt.

Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Zuwendung von Mitteln zur Anschaffung von Quarzapparaten zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

³⁴⁾ *Dubl. Proc. (N. S.)* **12**, 374 [1910].

³⁵⁾ *Soc.* **99**, 1633 [1911].