

3. Tropft man unverdünntes Nitrosylmercaptid in Sauerstoff, so tritt sehr lebhaft Reaktion ein. Die Erhitzung kann dabei in abgeschlossenen kleinen Gefäßen zu leichten Explosionen des Gasgemenges führen.

Etwa 9 g Nitrosyl-äthylmercaptid wurden aus einer Capillare in einen hohen schmalen Zylinder getropft; durch ein Rohr, welches bis nahe an den Boden reichte, wurde ein lebhafter Strom trocknen Sauerstoffs entgegen geleitet. Der untere Teil des Zylinders, in welchem sich die Flüssigkeit sammelte, stand in Eis-Kochsalz-Mischung. Die Reaktion verlief sehr lebhaft unter NO_2 -Entwicklung. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Gefäß in warmes Wasser getaucht, um das Stickstoffdioxid zu vertreiben. Die hellbraune Flüssigkeit wurde dann in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers sollte im Wasserstrahl-Vakuum fraktioniert werden, doch zeigte sich bald, daß nur wenig, und zwar anscheinend Zersetzungsprodukt, destillierte. Bei einer Badtemperatur von 150° wurde daher die Destillation abgebrochen. Da nun der Verdacht nahelag, daß eine Sulfonsäure oder ihr Nitrosylderivat vorhanden war, wurde der Kolbeninhalt mit Wasser und Äther behandelt, welche letzterer Schmier aufnahm. Die braune wäßrige Schicht, welche sauer reagierte, wurde mit Natronlauge genau neutralisiert. Beim Eindampfen im Vakuum blieb eine bräunliche Krystallmasse zurück (etwa 5 g). Diese wurde zur Reinigung mit heißem 96-proz. Alkohol extrahiert; der Extrakt wurde beim Erkalten mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es krystallisierte dabei äthan-sulfonsaures Natrium, und zwar wasserfrei¹⁹⁾, in farblosen Nadeln aus, die mit Alkohol-Äther gewaschen wurden.

0.2016 g Sbst.: 0.1322 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.2130 g Sbst.: 0.1140 g Na_2SO_4 . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{SNa}$ (132.11). Ber. C 18.17, H 3.82, Na 17.41. Gef. C 17.88, H 4.16, Na 17.33.

212. G. Scheibe: Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen in Beziehung zur Ladungsverteilung der Moleküle und Zusammenhänge zwischen Absorption und Refraktion. (III.) (Mitbearbeitet von R. Römer und G. Rößler.)

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Instituts für Angew. Chemie, Erlangen.]
(Eingegangen am 19. April 1926.)

In der vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Untersuchung der Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln drei Arten von Banden unterschieden werden können: 1. solche, die beim Übergang von indifferenten Lösungsmitteln in andere mit erheblichem Dipol-Charakter (erkennbar z. B. an der Dielektrizitätskonstanten, ihrer Temperatur-Abhängigkeit und anderen Eigenschaften) keine Veränderung der Lage des Maximums zeigen. 2. solche, die hierbei nach längeren Wellen verschoben werden, und 3. solche, die nach kürzeren Wellen wandern.

Die Erklärung für die erste Gruppe ist die völlige Elektro-symmetrie der betreffenden Chromophor-Moleküle²⁾. Bei der zweiten und dritten Gruppe

¹⁹⁾ Nach Kopp, A. 35, 347 [1840], krystallisiert das Salz aus Wasser mit 1 H_2O .

¹⁾ E. 58, 586 [1925].

²⁾ G. Scheibe, Z. Ang. 38, 588, 808 [1925]. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Kürze.

wurde angenommen, daß hier die Chromophor-Moleküle Dipole darstellen, und daß die die Absorption bedingende Elektronengruppe entweder dem positiven oder negativen Teil des Dipols angehört. Es wurde auch versucht, auf Grund theoretischer Überlegungen die Zuordnung der zweiten und dritten Gruppe zu positiv und negativ vorzunehmen. Da aber die modellmäßigen Vorstellungen der Moleküle und der Beeinflussung ihrer Elektronenbahnen heute noch nicht genügend durchgebildet sind und daher solche Überlegungen unsicher bleiben, haben wir versucht, auf experimentellem Wege eine solche Zuordnung vorzunehmen.

Form und Beeinflussung der Banden des Jod-Ions.

Bei einatomigen Ionen haben wir Sicherheit über den Sinn der Ladung und auch über das Fehlen eines dipol-ähnlichen Baues. Einen geeigneten Ionen-Chromophor stellt das Jod-Ion dar, dessen schon mehrfach beobachtete Endabsorption³⁾ im äußersten Ultraviolett nach unsern Messungen in ein sehr charakteristisches Band mit scharf meßbarem Maximum mündet⁴⁾.

Daß wäßrige Lösungen von stark ionisierten Salzen auf Molekül- und Ionen-Chromophore einwirken, ist von uns und anderen bereits gezeigt worden⁵⁾. Wie die Kurventafel I zeigt, liegt das Maximum des Jod-Ions in Wasser bei 227.3 μ , in 9-n. CaCl_2 -Lösung (die Normalität der Salzlösungen bezieht sich immer auf das Anion) und in 9-n. MgCl_2 -Lösung dagegen bei 220 μ ca. Die Höhe des Bandes ist in MgCl_2 -Lösung merklich erniedrigt. Bei schwächeren Salzlösungen ist die Verschiebung geringer, z. B.

in 4.64-n. CaCl_2 -Lösung $\lambda_{\text{max}} = 223 \mu$, $\log K_{\text{max}} = 4.06$;

in 4.64-n. MgCl_2 -Lösung $\lambda_{\text{max}} = 223 \mu$, $\log K_{\text{max}} = 4.00$.

In absol. Äthylalkohol tritt eine ganz ähnliche Verschiebung nach kürzeren Wellen auf. Das Maximum liegt hier bei ca. 219 μ , doch ist die Lage gegen geringe Mengen Wasser im Alkohol sehr empfindlich und rückt dadurch nach langen Wellen. Das Beersche Gesetz ist innerhalb des Konzentrations-Bereichs $C = 0.0547 - 0.0055$ auf $\pm 2\%$ gültig. Das Kaliumjodid (Kahlbaum purissimum) wurde 4-mal aus Wasser umkrystallisiert und dann 3-mal aus optisch reinem Wasser mit optisch reinem Alkohol ausgefällt⁶⁾. Durch die letztere Operation wurde sofort optische Konstanz erreicht.

Angewandte Konzentration in Wasser $c = 0.004915$ -, in CaCl_2 - und MgCl_2 -Lösung (9-n.) $c = 0.003855$ -, in Alkohol $c = 0.00547$ -mol.

Daß die Verschiebungen in Salzlösungen und Alkohol, von Wasser aus gerechnet, in gleicher Richtung liegen, scheint zunächst im Widerspruch gegen unsere Befunde in der vorangegangenen Arbeit zu stehen, wo wir steigende Verschiebungen immer in der Lösungsmittelreihe Alkohol-Wasser-Salzlösungen fanden. Bei der geringen Konzentration an Kaliumjodid haben wir es aber in der wäßrigen Lösung nur mit freien K^+ - und J^- -Ionen zu tun, die als hydratisiert anzunehmen sind. Wir messen also beim Jod-Ion die durch die polarisierten Wasser-Moleküle beeinflusste Absorption. In den

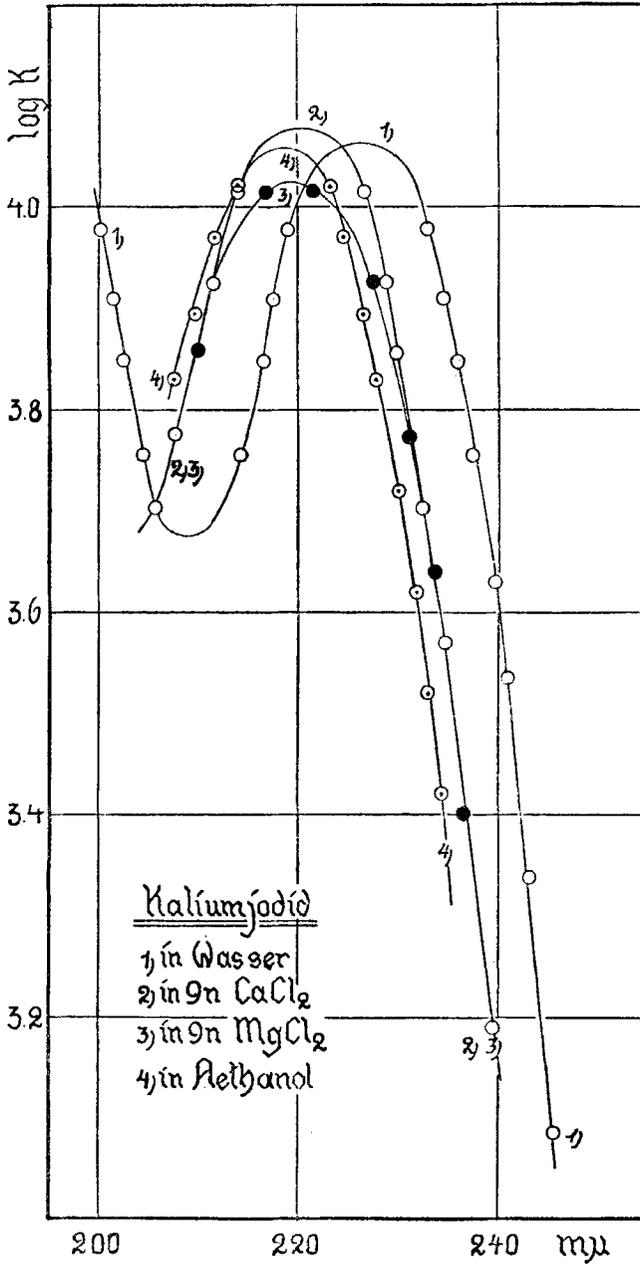
³⁾ vergl. z. B. Hantzsch, B. 58, 612 [1925].

⁴⁾ Quantitative Messungen der Unstetigkeiten im untersten Teil der Kurve bis 270 μ haben kürzlich Hüttig und Keller, Z. El. Ch. 31, 390 [1925], angestellt. An deren Kurve schließt sich unsere nach kürzeren Wellen an.

⁵⁾ v. Halban und Ebert, Ph. Ch. 112, 322 [1924]; G. Scheibe, B. 58, 586 [1925].

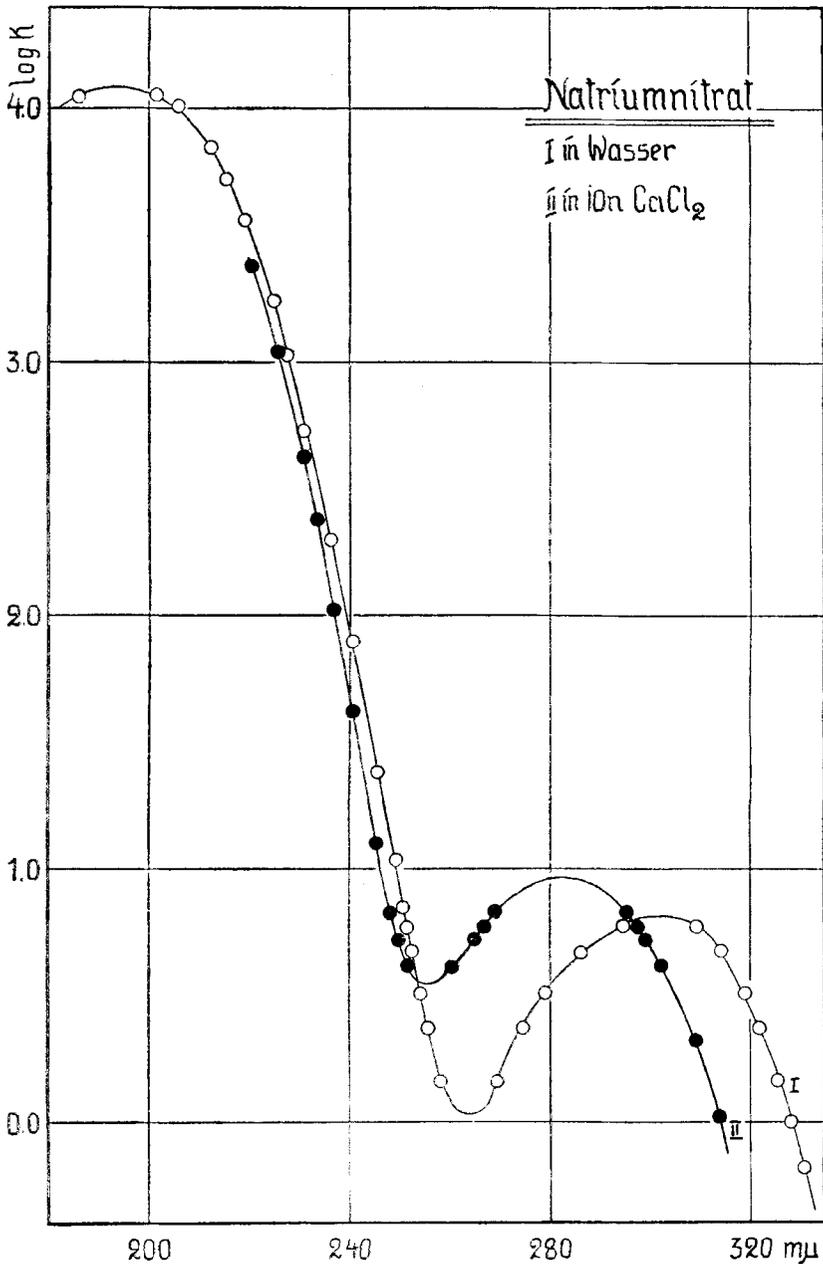
⁶⁾ siehe Hantzsch, B. 58, 619 [1925].

Tafel I.



starken Salzlösungen dagegen sind im Verhältnis zu den Ionen so wenig Wasser-Moleküle mehr vorhanden (ca. drei pro Ion), daß diese durchwegs deformiert sind. Außerdem können sich in den konz. Lösungen komplexe

Tafel II.



Ionen bilden⁷⁾, wie z. B. $(\text{JCa}_2)^{++}$, $(\text{JCa})^+$, $(\text{CaCl}_4)^{--}$ und ähnliche. Die Deformation des Jod-Ions kann also sowohl durch die Kationen direkt, als

⁷⁾ Über deren Nachweis aus den Überführungszahlen siehe z. B. Walden, *Elektrochemie der nicht-wässrigen Lösungen*, Leipzig 1924, S. 25 ff.

auch durch die deformierten Wasser-Moleküle erfolgen. In alkohol. Lösung ist die Existenz solcher Komplexe sicher erwiesen und damit die Verschiebung im gleichen Sinne wie in Salzlösungen geklärt. Infolge des erheblich geringeren Dipol-Charakters und der geringeren dissoziierenden Kraft des Alkohols gegenüber dem Wasser kommen hier freie, nicht komplexartige Ionen nur in verschwindender Zahl vor. Ein großer Teil sind jedenfalls neutrale Moleküle. Die quantitative Verfolgung dieser Beziehungen zwischen optischen und elektrischen Erscheinungen, insbesondere die Untersuchung von Jodiden mit verschiedenen Kationen, verspricht interessante Ergebnisse. Hier interessiert uns nur das Resultat, daß die Bande des Jod-Ions durch die Felder von Kationen nach kurzen Wellen verschoben wird. Höchst wahrscheinlich handelt es sich hier um die Wirkung einer mehr oder weniger einseitigen Deformation; denn es ist kaum anzunehmen, daß sich 4 oder 6 Kationen tetraedrisch oder oktaedrisch um das Anion lagern. Wir können also mit Grund vermuten, daß die Bande eines negativen Chromophors durch einseitige Anlagerung positiver Felder nach kurzen Wellen verschoben wird.

Die Banden des Nitrat-Ions und ihre Beeinflußbarkeit.

Am Nitrat-Ion konnten wir diesen Befund erweitern. Natriumnitrat besitzt ein schon lange bekanntes, schwaches Band im mittleren Ultraviolett ($\lambda_{\max} = 302 \text{ m}\mu$, $\lg k = 0.8-0.9$, bei $c = 0.290$). Es folgt ein Minimum in der Gegend von $260-270 \text{ m}\mu$ und dann ein steiler Anstieg zu einem sehr hohen Band⁸⁾. Das Beersche Gesetz ist in wäßriger Lösung, insbesondere in der Nähe dieses Minimums, nicht gültig, wie Suhrmann und Huppert zeigten⁹⁾. Wir haben daher alle unsere Messungen möglichst mit der gleichen Konzentration angestellt (ca. $0.290\text{-}n.$). Durch Verwendung des Aluminium-Funkens ist es uns gelungen, die Lage des Maximums der zweiten hohen Bande zu bestimmen ($\lambda_{\max} = \text{ca. } 193.6 \text{ m}\mu$, $\lg K_{\max} = \text{ca. } 4.08$). Die Beeinflussung des Bandes $302 \text{ m}\mu$ durch Salzlösungen wurde schon durch v. Halban und Ebert (l. c.) nach ihrer exakten Methode studiert, doch ist die Zahl ihrer Meßpunkte durch die Zahl der Linien des Quecksilbers beschränkt. Immerhin läßt sich erkennen, daß das Band $302 \text{ m}\mu$ durch die Salzlösungen neben Veränderungen des feineren Baues nach kürzeren Wellen gerückt wird. Wir konnten das bestätigen und ferner feststellen, daß sich die Bande $302 \text{ m}\mu$ ganz anders verhält als die Bande $193 \text{ m}\mu$ ¹⁰⁾. Wir schließen hieraus, daß die beiden Banden verschiedenen, getrennt liegenden Elektronengruppen angehören (Kurvetafel II).

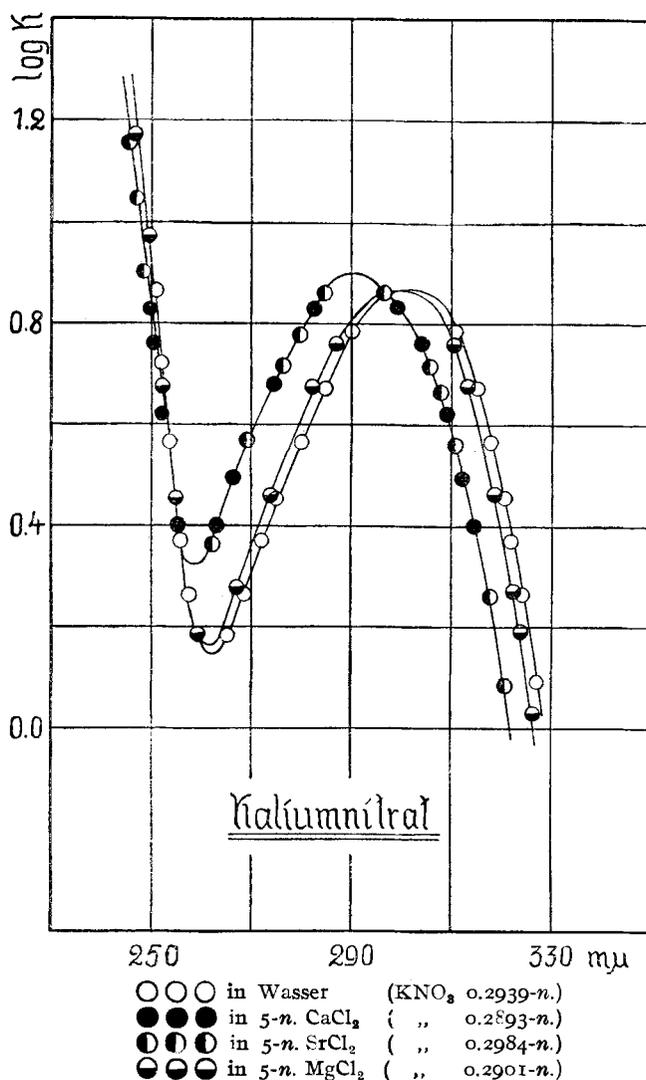
Die verhältnismäßig starke Beeinflußbarkeit der Bande $302 \text{ m}\mu$ läßt auch die Untersuchung durch Salze zu, die nicht in so hohen Konzentrationen angewandt werden können, und erlaubt, Anionen und Kationen zu variieren. Wir haben zunächst die Chloride von Mg, Ca, Sr als $5\text{-}n.$ -Lösungen in ihrer

⁸⁾ Quantitative Messungen am Nitrat-Ion bis zu diesem Anstieg liegen vor von Winther, Z. wiss. Phot. **22**, 40 [1922], Gosh und S. C. Bisvas, Z. El. Ch. **30**, 97 [1924], v. Halban und Ebert, Ph. Ch. **112**, 321 [1924].

⁹⁾ Ph. Ch. **116**, 319 [1925]. Bei einer Veränderung der Konzentration von $0.2-0.4$ konnten wir keine Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes feststellen.

¹⁰⁾ Mit der qualitativen Methode hat K. Schäfer, Z. wiss. Phot. **8**, 268 [1910], bei Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser und Alkohol Kurven erhalten, die unseren Befunden am Jod-Ion analog sind, und die jedenfalls auch ebenso zu deuten sind.

Tafel III.

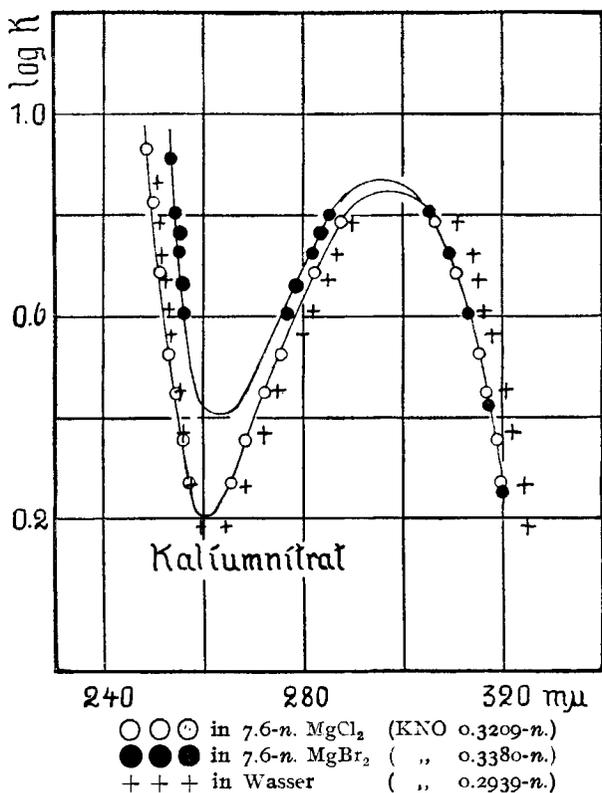


Einwirkung auf Kaliumnitrat untersucht¹¹⁾. Kurventafel III zeigt die Ergebnisse. 5-n. MgCl₂ beeinflusst Band 302 nur schwach (Verschiebung der Äste ca. 2 mμ nach kurzen Wellen), Band 193 wird im ansteigenden Ast nicht merkbar verschoben. Bei Erhöhung der Konzentration auf 7.6-n. MgCl₂ ist die Verschiebung der Bande 302 im ansteigenden Ast ca. 4 mμ, im absteigenden 3 mμ. Der ansteigende Ast von Band 193 erscheint 1 mμ nach kürzeren Wellen verschoben.

¹¹⁾ Die Nitrats „purissimum Kahlbaum“ wurden 5-mal aus optisch-reinem Wasser umkrystallisiert. Die angewandten Salze waren ebenfalls „purissimum“-Präparate. In der Lösungsmittel-Cuvette (siehe B. 57, 1331 [1924]) wurden immer die reinen Salzlösungen gegengeschaltet, so daß die Eigenabsorption der Salze kompensiert wurde.

Ganz erheblich stärker ist die Wirkung der 5-n. CaCl_2 - und SrCl_2 -Lösung auf Band 302 (Verschiebung 7, bzw. 11 μ), während Band 193 bis $\lg K = 0.8$ nicht merklich, von $\lg K = 1$ an ca. 1 μ nach kürzeren Wellen verschoben erscheint. Es fällt auf, daß CaCl_2 und SrCl_2 in ihrer Wirkung identisch sind. Wechsel der Kationen bringt also bei Band 302 auch wechselnde Effekte zustande, während er bei Band 193 kaum merklichen Einfluß zeigt.

Tafel IV.



Anders ist die Wirkung bei Wechsel der Anionen, wie Tafel IV zeigt. Im ansteigenden Ast von Band 302 ist die Wirkung von 7.6-n. MgCl_2 und MgBr_2 identisch, im absteigenden verschiebt MgBr_2 um ca. 2 μ stärker nach kurzen Wellen. Im ansteigenden Ast von 193 dagegen verschiebt das MgBr_2 gegenüber dem Chlorid um 4–5 μ nach Rot! Um die Wirkungen deutlich zu machen, müssen stark konz. Salzlösungen verwendet werden. Hierdurch ist die Zahl der anwendbaren Salze aus Gründen der Löslichkeit und Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht beschränkt. Wir haben noch untersucht: Kaliumnitrat, 0.2931-n. in 4.63-n. Magnesiumchlorid- und Magnesiumbromid-Lösung. Hier ist die Verschiebung von Band 193 durch Bromid gegen Chlorid um 1–2 μ nach Rot, während die von beiden Ästen von Band 302 unmerklich ist. Die Wirkung einer 4.6-n. Magnesiumsulfat-Lösung ist der des Chlorids sehr ähnlich. Ferner haben wir untersucht

3.5-n. Kaliumchlorid- und Natriumchlorid-Lösung, doch sind auch hier die Effekte nicht groß. Auch machen sich kleine Änderungen in der Form der Banden deutlich bemerkbar, wie auch schon v. Halban und Ebert (l. c.) gefunden haben. Wahrscheinlich hängt das mit der Veränderung der Schwingungsbanden zusammen, die sich in den Unstetigkeiten der Kurve andeuten¹²⁾.

Uns kam es zunächst darauf an, die Hauptzüge der möglichen Veränderungen festzustellen ohne Rücksicht auf die Feinheiten, zu deren Untersuchung auch die photographische Spektrophotometrie der licht-elektrischen Methode nachsteht. Durch die Anwendung hochkonzentrierter Salzlösungen ist das, wie wir sahen, möglich. Es heben sich die physikalisch einheitlichen, d. h. einer Elektronenart zugehörigen, Banden deutlich heraus.

Die Ergebnisse am Nitrat-Ion lassen sich wie folgt zusammenfassen: Bei genügend hohen Konzentrationen der Salzlösungen zeigt die ultraviolett-verschiebliche Bande 302 sehr erhebliche Unterschiede der Lage bei verschiedenen Kationen, während die Bande 193 hierdurch kaum beeinflusst wird. Daß das nicht von einer geringeren „Störbarkeit“ der zweiten Bande herrührt, zeigt die Umkehrung dieser Verhältnisse beim Wechsel des Anions. Hier ist zwischen Chlorid und Bromid in der Wirkung auf Bande 193 ein erheblicher Unterschied, und zwar wird diese Bande im Vergleich zur Lage in Wasser durch das Bromid nach längeren Wellen verschoben, während die Bande 302 im langwelligen Ast garnicht, im kurzwelligen nur wenig beeinflusst wird. Für die Bande 302 bestätigt sich also der Befund an der Bande des Jod-Ions, doch kommt noch die unterschiedliche Wirkung der verschiedenen Kationen hinzu, die beim Jod-Ion fehlt. Worauf dieser Unterschied beruht, ist vorläufig nicht zu sagen. Unerwartet ist besonders das Verhalten der Jod-Ion-Bande, die auf Ca- und Mg-Ionen in gleicher Weise anspricht, während die Ergebnisse beim Nitrat-Band mit dem Ionenradius und Hydratisierungsgrad in Zusammenhang gebracht werden können. Wie z. B. aus den Überführungszahlen folgt, sind die Ionen mit kleinerem Radius stärker hydratisiert. Es läßt sich daher denken, daß sie nicht auf so nahe Entfernung an den Chromophor herankönnen. Vielleicht hängt die Eigenschaft des Jod-Ions mit dessen großer Neigung zur Bildung homöopolarer Verbindungen zusammen. Es wird hier noch der Sammlung weiteren Materials bedürfen.

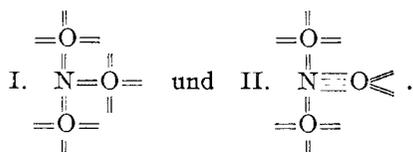
Deutung der Befunde am Nitrat-Ion.

Jedenfalls macht die Analogie der Nitrat-Bande 302 μ zur Jod-Ion-Bande und insbesondere das spezifische Ansprechen auf verschiedene Kationen wahrscheinlich, daß jene ebenfalls in einem Teil des Moleküls entsteht, der besonders die Kationen an sich zieht, also negativ geladen ist. Von den nach längeren Wellen verschieblichen Banden ist dann anzunehmen, daß sie positiv geladenen Molekülteilen zugehören, wofür das Verhalten der Nitrat-Bande 193 μ gegen Anionen ein Beweis ist. Daß diese den Effekt nicht ganz rein zeigt, d. h. in den starken Chlorid-Lösungen gegenüber der Lage in Wasser geringe Verschiebung nach kürzeren Wellen erleidet, erklärt sich aus dem Bau des Nitrat-Ions. Nimmt man homöopolare Bindung zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen an, etwa im Sinne von Knorr¹³⁾, so gehört eine Anzahl von Elektronen gleichzeitig diesen beiden Atomen an. Außerdem besitzen aber die Sauerstoffatome noch Elektronen, die nur ihnen zugehören. Zwei

¹²⁾ B. 58, 599 [1925]. ¹³⁾ Z. a. Ch. 129, 109 [1923].

derartig unterschiedene Elektronengruppen müssen wir als die eigentlichen Chromophore ansprechen, und es ist verständlich, daß die Einwirkung auf die eine Gruppe bei der engen Verknüpfung beider nicht ohne Rückwirkung auf die andere bleiben kann. Der Befund, daß das verhältnismäßig einfach gebaute Nitrat-Ion bereits zwei verschiedene Chromophore besitzt¹⁴⁾ und außer seiner, im ganzen genommen, negativen Ladung, verschieden geladene Teile im Molekül erkennen läßt, also sich als Dipol darstellt, ist grundsätzlich wichtig. Der Dipol-Charakter des Nitrat-Ions ist auch schon aus anderen Erscheinungen gefolgert worden.

In der Schreibweise von Knorr kann man folgende zwei Elektronenformeln aufstellen:



Nach Formel II würde sich ein Sauerstoffatom anders verhalten als die beiden anderen und würde wohl auch in anderer Entfernung vom Stickstoff stehen. Da die Kristallstruktur-Messungen bisher kein Anzeichen für eine Verschiedenheit der drei Sauerstoffatome ergeben haben, geben wir Formel I den Vorzug. Sie erklärt auch eine im verhältnismäßig langwelligen Gebiet liegende Absorption der zum Stickstoff gehörenden Elektronen, da diese kein vollständiges Oktett bilden. Ferner steht mit ihr im Einklang, daß, wie Hantzsch beim Studium der Nitroniumsals fand¹⁵⁾, durch Einlagerung von drei Wasserstoffkernen eine Endabsorption bestehen bleibt, die nach unserer Meinung der Bande 193 m μ entspricht. Wir möchten diese daher den Elektronen zuschreiben, die Stickstoff und Sauerstoff verknüpfen. Der Extinktions-Koeffizient des Maximums dieser Bande ist sehr hoch, $\lg K_{\max} = 4.08$, $K = \text{ca. } 12000$. Von ganz derselben Größenordnung ist nun auch K_{\max} beim Jod-Ion ($\lg K_{\max} = 4.06$). Ferner sind in der Höhe ganz ähnlich K_{\max} des Äthylen-Chromophors: Mesityloxyd (1 Äthylen-Bindung) $\lg K_{\max} = 4.04$, Phoron (2 Äthylen-Bindungen) $\lg K_{\max} = 4.36$. Auch bei Benzolderivaten stellt $\lg K_{\max} = \text{ca. } 4$ eine Grenze dar. Es hat den Anschein, als ob dieser Tatsache allgemeinere Bedeutung zukäme. Im Sinne der Drudeschen Theorie würde sie etwa bedeuten, daß pro Molekül immer die gleiche Anzahl Elektronen schwingen und zwar wahrscheinlich alle in dem betreffenden Chromophor verfügbaren. Im Sinne der Quantentheorie erlaubt die Höhe des Absorptionsbandes eine Aussage über die Häufigkeit des Absorptionsvorganges. Vergleicht man die Höhe der Bande 193 m μ , $K = 12000$ mit der der Bande 302 $K = 6.4$ und setzt diese Größe in erster Annäherung ohne Berücksichtigung der Breite des Bandes, der Häufigkeit des Vorganges proportional, so erhellt deutlich, wieviel seltener die Aufnahme von Licht bei 302 m μ erfolgt.

¹⁴⁾ Daß die beiden Banden dem NO₃-Ion selbst zukommen und nicht etwa deformierten Wasser-Molekülen, wie das Fajans, Naturwiss. 11, 166 [1923], für die blauen CuSO₄-Lösungen annimmt, folgt aus der Existenz beider Banden auch im festen wasserfreien Zustand, wie das K. Schäfer nachgewiesen hat.

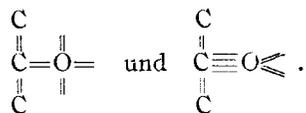
¹⁵⁾ B. 58, 941 [1925].

Da nun ein normales Sauerstoff-Oktett kaum in der Gegend von 300 $m\mu$ Absorption besitzt, wie die Durchlässigkeit von Äthern, Alkoholen, Hydroxylamin und ähnlichen Verbindungen zeigt, so kann man die Annahme machen, daß die Absorption bei 302 $m\mu$ von einem Molekül mit der Elektronenformel II herrührt, das sich im Gleichgewicht mit I befindet. Unter der Voraussetzung, daß die Höhe des Bandes 302 $m\mu$ ebenso hoch wäre wie die des Bandes 193 $m\mu$, wenn alle Moleküle in der Form II vorhanden wären, würde die Menge an II sich zu etwa 0.5%₀₀ berechnen. Die geringe Menge an II würde sich also bei den Krystalstruktur-Messungen nicht bemerkbar machen. Zur Prüfung dieser Annahme sind insbesondere Untersuchungen bei tiefen Temperaturen von Interesse, wo man eine Verschiebung des Gleichgewichtes erwarten kann¹⁶⁾. Die Möglichkeit, daß die Bande dem relativ seltenen Übergang von einem zweiten zu einem dritten Niveau ihre Entstehung verdankt und die Hauptbande weiter im Ultraviolett liegt, bleibt ebenfalls noch bestehen. Da die Bande auf die Kationen anspricht, muß man sie einem negativen Chromophor zuordnen und wird sie Elektronen zuschreiben dürfen, die insbesondere den Sauerstoffatomen zugehören.

Über eine mögliche modellmäßige Deutung der „Zugehörigkeit“ werden wir weiter unten noch sprechen.

Über die Existenz ähnlich gebauter Chromophore.

Es ist nun die Frage, ob man auch andere, ähnlich einfach gebaute Moleküle mit zwei Chromophoren finden kann. Ein solches liegt tatsächlich in der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen vor. Das bekannte Carbonylband bei etwa 270 $m\mu$ ist nach kurzen Wellen verschieblich¹⁷⁾ und gehört nach der oben entwickelten Anschauung einem negativen Chromophor an. Als solcher kommen nur Elektronen, die insbesondere zum Sauerstoff gehören¹⁸⁾, in Betracht. Auch hier ist die Höhe des Bandes nur gering. $K_{\max} = \text{ca. } 18$. Außerdem existiert aber, wie wir fanden, in allen Carbonylverbindungen noch ein erheblich höheres Band im äußersten Ultraviolett, das Verschieblichkeit nach längeren Wellen zeigt. Das Maximum haben wir allerdings bisher nicht erreichen können. Daß dieses Band nicht etwa der Enolform der Carbonylverbindung angehört, zeigt seine Existenz auch beim Hexamethyl-aceton. Dies Band müssen wir Elektronen des Carbonyl-Kohlenstoffs zuschreiben. Die Elektronenformeln lassen sich hier ganz ähnlich schreiben:



Eine Bestätigung dieser Auffassung gibt das optische Verhalten in konz. Schwefelsäure. Das langwellige Band verschwindet, das kurzwellige bleibt bestehen und rückt etwas nach längeren Wellen. Es stellt damit die eigent-

¹⁶⁾ Wie mir Hr. B. Gudden mitgeteilt hat, ist von ihm bereits nachgewiesen worden, daß Band 302 im festen Alkalinitrat bei tiefen Temperaturen mehr und mehr verschwindet, während der Anstieg zum kurzwelligeren Band bestehen bleibt.

¹⁷⁾ G. Scheibe, B. 58, 587, 594 [1925].

¹⁸⁾ Lifschitz (R. 43, 269, 403, 655 [1924]) hat bei der Carbonylgruppe der Chinone eine andere Zuordnung vorgenommen. Wir werden darauf noch zurückkommen.

liche Absorption des Carbonium-Ions dar. Die bis in das Sichtbare rückende Absorption komplizierterer Carbonium-Ionen gehört meist nicht dem Carbonium-Ion selbst, sondern einem anderen Chromophor, der diesem benachbart ist, an, wie wir bereits am Phoron und Benzophenon zeigen konnten¹⁷⁾.

Für die Carboxylgruppe liegen ähnliche Verhältnisse vor. Für die Absorption im längerwelligen Ultraviolett fanden wir Verschieblichkeit nach kürzeren Wellen in Übereinstimmung mit erst kürzlich veröffentlichten ausgedehnten Untersuchungen von Ley¹⁹⁾. Es existiert aber, wie wir fanden, noch ein zweites höheres Band, das sich entgegengesetzt verhält. Bei einfachen Carbonsäuren ist dies nur schwer mehr zu messen. Sehr gut dagegen am Oxalsäure-dimethylester, der in Hexan und Methylalkohol auf Tafel V (S. 1333) dargestellt ist. In Wasser tritt die Verseifung so rasch ein, daß eine Messung unmöglich wird. Unsere Messungen an der Carbonyl- und Carboxylgruppe werden wir in anderem Zusammenhang ausführlich veröffentlichen.

Die eingangs erwähnte Zuordnung der Banden zu bestimmten Ladungen müssen wir also nach dem vorliegenden Material folgendermaßen vornehmen: Die nach kurzen Wellen verschieblichen Banden gehören negativen Molekülteilen an, die nach längeren Wellen verschieblichen positiven. Auf Grund einer zu einfachen Vorstellung hatten wir in der letzten Arbeit das Umgekehrte angenommen. Die Einwirkung benachbarter Felder, die den Effekt bewirkt, verändert jedenfalls die Grundbahn und die Endbahn des gehobenen Elektrons. Außerdem ist bei den Molekülen durch die abschirmende Wirkung von Atomen und Atomgruppen nur mit einer einseitigen Wirkung zu rechnen. Alle diese Verhältnisse sind heute theoretisch vom Standpunkt des Bohrschen Modells noch nicht zu überblicken. Wir können aber jetzt mit der obigen Regel als einer Erfahrungs-Tatsache rechnen.

Nach dem Erscheinen unserer letzten Arbeit haben Herzfeld und Wolf²⁰⁾ mittels der Dispersionskurven ähnliche Verhältnisse an festen Alkali- und Erdalkali-halogeniden erörtert. Jedes Anion wird hier von den umgebenden Kationen beeinflusst und umgekehrt. Sie kommen zu Verschiebungen der Eigenschwingungen, die dem Sinne nach mit unseren übereinstimmen; Verschiebung der Banden der Anionen nach kurzen Wellen, der der Kationen nach langen Wellen. Dabei ist zu beachten, daß sie bei der theoretischen Deutung mit allseitiger Feldwirkung und mit vollständiger Entfernung des gehobenen Elektrons rechnen, was bei unseren Verhältnissen nicht anzunehmen ist.

Über die Polarität bei homöopolaren Molekülen.

Bei Kohlenwasserstoffen ist die Polarität so gering (optisches Verhalten, Dielektrizitäts-Konstante!), daß man annehmen muß, daß die den beiden Kohlenstoffatomen einer C-C-Bindung zugehörenden Elektronen fast gleichmäßig verteilt sind. Das Gleiche gilt auch für ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Anders wird das, wenn ein neues Atom, z. B. ein Sauerstoffatom, eingeführt wird. Alkohole, Ketone und Aldehyde haben bereits deutlich Dipol-Charakter. Bei den beiden letzteren läßt er sich auch optisch nachweisen, da sie im zugänglichen Spektralgebiet absorbieren. Der Sauerstoff hat offenbar eine größere Elektronen-Affinität als der Kohlenstoff und erscheint daher als der negative Teil des Moleküls, während der Kohlenstoff positiv wird. Schließen sich nun an diesen Kohlenstoff weitere an, so wird auch auf diese abwechselnd positive und negative Ladung übertragen, doch

¹⁸⁾ B. 59, 510 [1926]. ²⁰⁾ Ann. d. Phys. 77, 35 [1925].

nimmt die Wirkung mit Längerwerden der Kette ab. Die obigen Befunde geben uns nun ein Mittel an die Hand, die auf Grund chemischer Tatsachen schon oft angenommene Polarität organischer Moleküle in vielen Fällen optisch nachzuweisen. So zeigt sich z. B., daß Jod in verschiedenen Lösungsmitteln nach Aufnahmen von Ley²¹⁾ zwei verschiedene Banden hat, die deutlich entgegengesetzte Verschieblichkeit zeigen. Das Molekül müßte also $+$ $-$ J-J geschrieben werden. In geringerem Maße wird das auch bei Br₂ der Fall sein. Die Dielektrizitäts-Konstante und das Auftreten von Ionen in flüssigem Brom sprechen auch für die Dipol-Eigenschaft, ferner, daß Cl₂ noch ein Gas, J₂ bereits ein fester Körper ist.

Bei der modellmäßigen Deutung der Polarität darf man sich nicht eine ruhende Elektronenhülle vorstellen. Man wird fragen müssen, welche Zeit im Durchschnitt ein zwei Atomrümpfe umlaufendes Elektron jedem einzelnen zugehört. Die Zeiten werden nur gleich sein, wenn die Atome gleich sind. Ist der eine Atomrumpf stärker positiv geladen, so wird bei diesem die „Verweilzeit“ kürzer sein (Analogie zum 2. Keplerschen Gesetz), also bei Sauerstoff (6+) kürzer als beim Kohlenstoff (4+). Es müßte also der Kohlenstoff negativ gegen den Sauerstoff erscheinen. Andererseits besitzt der Sauerstoff immer Elektronen, die nur ihm, nicht auch einen anderen Atomrumpf umlaufen, im Gegensatz zum vierwertigen Kohlenstoff, dessen sämtliche Elektronen auch die Nachbaratome umlaufen. Diese Verhältnisse wirken im entgegengesetzten Sinne und überwiegen den ersten Einfluß. Analoges wie für Sauerstoff gilt für Stickstoff, Halogene usw. Bei Krystallen mit Diamant- und Wurtzit-Gitter diskutierten vor kurzem H. G. Grimm und A. Sommerfeld ähnliche Verhältnisse und vermuteten auch hier einen polaren Bau²²⁾. Die optischen Erscheinungen der oben besprochenen Art können demzufolge in Zukunft auch Fingerzeige für die Elektronen-Verteilung in Molekülen geben.

Über Zusammenhänge zwischen Refraktion und Absorption.

Man kann jedes Elektron eines Moleküls als Chromophor auffassen. Bei einem Kohlenwasserstoff z. B. kommen den Elektronen, die H- mit C-Atomen und C- mit C-Atomen verknüpfen, Eigenschwingungen zu, welche die Refraktion und Dispersion im Sichtbaren und Ultraviolett in der Hauptsache bedingen. Die Wirkung der beiden innersten Elektronen der Helium-Konfiguration kann man in erster Annäherung vernachlässigen. Bedeuten ν_1, ν_2, \dots Eigenschwingungen bzw. den Schwerpunkt von Absorptionsbanden und C_1, C_2, \dots Größen, die mit der Höhe der Absorptionsbanden näherungsweise proportional gesetzt werden können, so kann die Molekularrefraktion für ν dargestellt werden durch einen Ausdruck:

$$R_{\nu} = \frac{C_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{C_2}{\nu_2^2 - \nu^2} + \dots$$

Für jedes Absorptionsband muß ein C_n und ν_n eingesetzt werden. Aus der Tatsache, daß sich die Atom-Refraktionen und -Dispersionen oder besser, nach der Arbeit von Fajans und Knorr²³⁾, die Bindungs-Refraktionen und, wie man leicht feststellen kann, die Bindungs-Dispersionen sehr nahe additiv verhalten, folgt, daß die Lage und Höhe der Absorptionsbanden einfacher Kohlenstoffverbindungen gegenüber der ihrer einfachsten Bausteine kaum verändert wird. Bei Vermehrung der Zahl der einzelnen Bindungen wird die Höhe der Banden mit der gleichen Zahl multipliziert. Es ergibt sich z. B., daß die C—H-Bindung durch eine Eigenschwingung bei ca. 90 $\mu\mu$ dargestellt werden kann²⁴⁾.

²¹⁾ Ley, Farbe und Konstitution bei organ. Verbh. Leipzig 1911, S. 61.

²²⁾ Z. f. Phys. **36**, 36 [1926]. ²³⁾ B. **59**, 249 [1926].

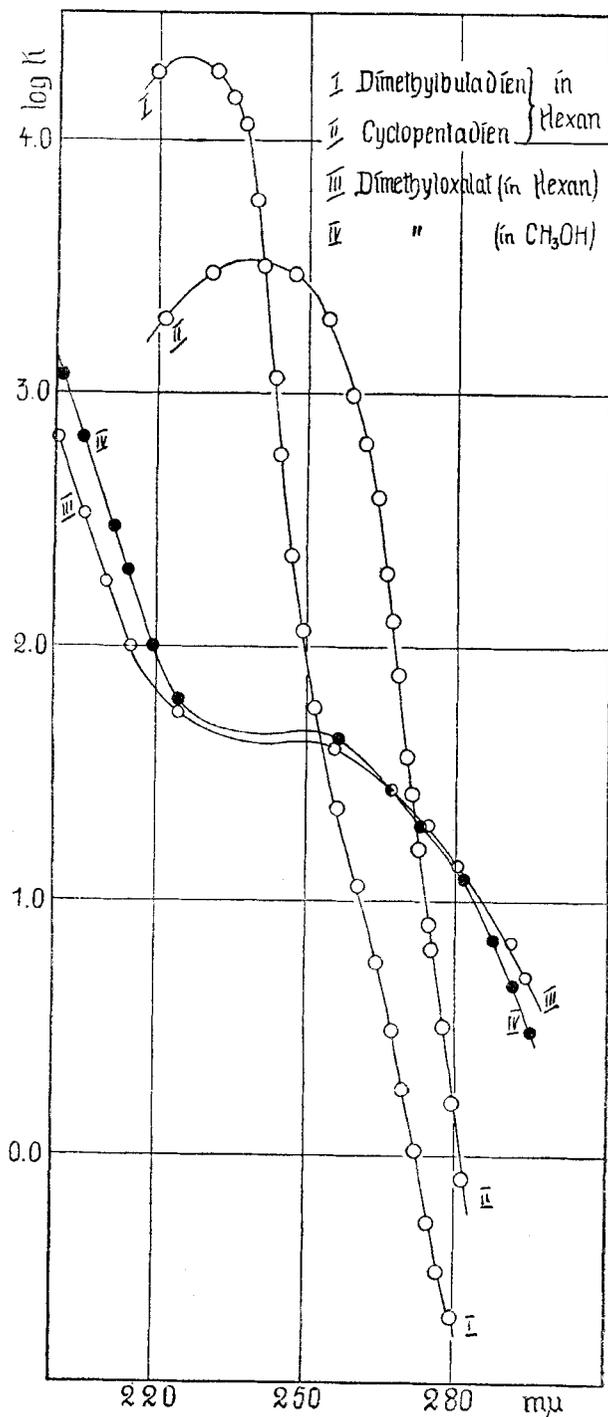
²⁴⁾ C_n wird dann ca. = 1.82×10^{21} und die Drudesche Elektronenzahl $p = 1.1$. Das ist der gleiche Wert, den Herzfeld und Wolf (Ann. d. Phys. **76**, 71 [1925]) für das Helium errechnet haben, das wie die C—H-Bindung 2 Elektronen besitzt.

Für die C—C-Bindung sind aber, wie es scheint, zwei Eigenschwingungen in ähnlicher Lage notwendig. Bei Doppelbindungen rücken nun die Eigenschwingungen der hierzu gehörigen Elektronen stark nach dem zugänglichen Gebiet, und man kann dann eine Kontrolle der aus Dispersionsmessungen berechneten Eigenschwingungen durch Absorptionsmessungen vornehmen. Die ausführlichen Darlegungen werden wir in Kürze bringen.

Wir wollen hier zeigen, wie einige Tatsachen der Refraktometrie sich unter Berücksichtigung vorliegender Absorptionsmessungen zunächst qualitativ ergeben: Die Konjugation von Doppelbindungen erhöht die Refraktion mehr als additiv. Bleibt also die Höhe der Banden erhalten (gleiches C_{11}), so muß ν_{11} kleiner werden, um den Effekt hervorzubringen. Die Absorption der einfachen $>C=C<$ -Bindung liegt bei ca. $190\text{ m}\mu$, die der konjugierten²⁵⁾ bei $226\text{ m}\mu$. Die Höhe bleibt gleich, d. h. ist das Doppelte der einfachen

$>C=C<$ -Bindung ($I_{g_{\max}} = 4.33$), siehe Tafel V!. In dem zu erwartenden Sinne werden durch die Verschiebung nach langen

Tafel V.



²⁵⁾ 2,3-Dimethylbutadien, siehe Tafel V.

Wellen die Refraktion und die Dispersion über die additive Größe erhöht (Exaltation). Wird die konjugierte Doppelbindung durch ein Kohlenstoffatom zum *cyclo*-Pentadien-Ring geschlossen, so werden diese beiden Größen so stark erniedrigt, daß sogar eine Depression eintritt. Wie die Absorptionskurven zeigen (Tafel V), ist diese Erscheinung aber nicht auf eine „Neutralisierung“ der Bindungen zurückzuführen. Die Bande rückt sogar noch etwas nach dem Sichtbaren, wie das auch nach den sonstigen Erfahrungen der Chromophor-Theorie bei Ringschluß zu erwarten ist (Lage 238.5 $m\mu$, $\lg K_{\max} = 3.53$), aber sie wird zugleich stark erniedrigt (auf ca. $\frac{1}{6}$), d. h. die Zahl der Absorptionsvorgänge wird vermindert. Daher rührt die Wirkung auf Refraktion und Dispersion. Eine Erklärung für die Erniedrigung der Bande ist damit noch nicht gegeben²⁶⁾, es wird lediglich Übereinstimmung zwischen Refraktion und Absorption hergestellt. Für die gegenseitige Ergänzung der beiden Methoden ist das wichtig.

Diese Erscheinung ist nun keineswegs vereinzelt. Daß sich das Benzol refraktometrisch so verhält, als ob es drei einfache Doppelbindungen enthielte, erklärt sich auf die gleiche Weise. Die Absorptionsbande rückt zwar bis 250 $m\mu$ mit ihrem Schwerpunkt (sie ist hier in Schwingungsbanden aufgelöst), doch beträgt ihre Höhe nur etwa $K_{\max} = 200$, so daß ihre Wirkung auf Refraktion und Dispersion gering wird. Dagegen erscheint nach den Messungen von V. Henri²⁷⁾ bei ca. 200 $m\mu$ ein neues Band, dessen Höhe nahezu $K_{\max} = 10000$ beträgt und das hauptsächlich seinen Einfluß auf den Brechungsindex ausübt.

Ein weiteres Beispiel ist die Verminderung der Refraktion der Halogen-Ionen, wenn sie an Kohlenstoff oder Wasserstoff homöopolar gebunden sind. Nach Fajans²⁸⁾ ist das die Wirkung einer Verfestigung. Die Absorptionsmessungen zeigen dagegen eine Lockerung, denn das Maximum wird z. B. vom Jod-Ion = 214.5 $m\mu$ nach ca. 259 $m\mu$ beim Jodäthyl²⁹⁾ verschoben. Aber zugleich geht die Höhe des Bandes von ca. $K_{\max} = 12500$ auf $K_{\max} = 450$ zurück, d. h. wird um ca. das 28-fache erniedrigt. Hierdurch ist die Verminderung der Refraktion ohne weiteres verständlich.

Daß Refraktion und Farbe sich bei den Silberhalogeniden entgegengesetzt verhalten, wie das Fajans und Joos betonen, läßt sich vielleicht ebenso erklären, so daß man für die Ausdrücke „Verfestigung“ und „Lockerung“ nicht einen Unterschied zwischen Absorption und Refraktion zu machen braucht.

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

²⁶⁾ Es besteht natürlich auch hier die Möglichkeit, das Bestehen zweier Elektronen-Isomeren zur Erklärung heranzuziehen.

²⁷⁾ Journ. d. Phys. e. l. Rad. [6] 3, 181.

²⁸⁾ siehe z. B. Fajans und Joos, Z. f. Phys. 23, 42 [1924].

²⁹⁾ B. 58, 592 [1925].