

**253. G. Scheibe: Beeinflussung von Absorptionsspektrum, Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht durch Lösungsmittel. (V. Mitteil.; mitbearbeitet von E. Felger und G. Rößler.)**

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Instituts für angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Mai 1927.)

Für die Erforschung der Valenzkräfte, die auch homöopolare, nicht ionisierbare Moleküle noch auszuüben vermögen, hat das Studium des Lösungsmittel-Einflusses auf das Absorptionsspektrum eine große Bedeutung. Die von verschiedenen Forschern beobachtete Veränderung der Feinstruktur des Dampf-Spektrums durch das Lösungsmittel wurde schon von Ley<sup>1)</sup> und dann von V. Henri<sup>2)</sup> und Klingstedt<sup>3)</sup> mit der Solvatisierungstendenz in Zusammenhang gebracht.

Außer einer Veränderung der Feinstruktur beobachtet man aber häufig eine Veränderung der Lage des Schwerpunkts der Absorptionsbande beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem andern, die bereits Kundt in seiner bekannten Regel mit dem Brechungsindex und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels in Zusammenhang zu bringen suchte. Das große vorliegende Material fügt sich dieser Regel keineswegs, fast die Hälfte erscheint als Ausnahme.

Es liegt nahe, diese Veränderung des Schwerpunkts der Banden ebenfalls mit der Tendenz zur Solvatisierung in Zusammenhang zu bringen und die Ursache für diese Erscheinungen in der Dipol-Eigenschaft der beteiligten Moleküle zu suchen<sup>4)</sup>. In vorangegangenen Mitteilungen<sup>5)</sup> haben wir drei Hauptgruppen von Banden unterschieden: 1. unbeeinflussbare, 2. durch Dipol-Einwirkungen nach dem Rot verschiebliche und 3. nach dem Ultraviolett verschiebliche<sup>6)</sup>. Zusammenhänge dieser Gruppen mit der symmetrischen und asymmetrischen Ladungs-Verteilung und dem Sinne der Ladung haben wir in der 3. und 4. Mitteilung erörtert.

Es ist nun nicht zu erwarten, daß die in den Lösungen gemessenen Verschiebungen der Absorptionsbanden eine einfache Funktion der elektrischen Dipol-Momente der Moleküle sind. So sagen die im Gaszustand gemessenen Dipol-Momente nichts darüber aus, wie sich die Ladungen im einzelnen verteilen und wie die Dipole von abschirmenden<sup>7)</sup> ungeladenen Gruppen umgeben sind. Sie geben nur den Abstand des positiven und negativen Ladungs-Schwerpunkts. Die Wirkung eines Dipol-Feldes auf ein Nachbarmolekül hängt von der Möglichkeit der Annäherung maßgebend ab, und diese kann bei gleicher Ladung durch abschirmende Gruppen ganz verschieden ausfallen. So sind z. B. die Dipol-Momente der einwertigen Alkohole nahe

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **94**, 408 [1920].

<sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 812 [1922].

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 1142 [1923].

<sup>4)</sup> G. Scheibe, B. **58**, 591 [1925].

<sup>5)</sup> B. **58**, 586 [1925], **59**, 1321, 2617 [1926] (II, III, IV).

<sup>6)</sup> Auf die Bedeutung der Verschieblichkeit der Banden zur Wiedererkennung in komplizierteren Spektren wiesen wir bereits hin: B. **57**, 1334 [1924], **58**, 597 [1925].

<sup>7)</sup> Als abschirmende Gruppen wirken elektrosymmetrische, z. B. Kohlenwasserstoffe (s. III. und IV. Mitteilung).

gleich<sup>8)</sup>, die Verschiebung der Aceton-Bande in den Alkoholen als Lösungsmittel dagegen nimmt mit dem Längerwerden der Kette ab und nähert sich einem Grenzwert. Dagegen ist die Lage der Aceton-Bande in Methylalkohol mit 270.0 m $\mu$ , Glykol mit 270.2 m $\mu$  und Glycerin mit 269.8 m $\mu$  innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Auch die Acetate der Alkohole (vergl. Tabelle 1) bilden eine solche Reihe.

Tabelle 1.  
Lage der Aceton-Bande in<sup>9)</sup>:

|                                                       | Wasser | Methanol        | Äthanol           | <i>n</i> -Propanol | <i>n</i> -Butanol           | <i>i</i> -Amyl-<br>alkohol |
|-------------------------------------------------------|--------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Dipol-Moment des Alkohols<br>· 10 <sup>18</sup> ..... | 1.87   | 1.64            | 1.64              | 1.66               | 1.65                        | 1.76                       |
| Lage des Max. der Aceton-<br>Bande in m $\mu$ .....   | 264.5  | 270.0           | 272.0             | 273.0              | 273.6                       | 274                        |
| Höhe des Max. log k .....                             | 1.24   | 1.19            | 1.18              | 1.18               | 1.15                        | —                          |
|                                                       |        | Essig-<br>säure | Methyl-<br>acetat | Äthyl-<br>acetat   | <i>n</i> -Propyl-<br>acetat | <i>n</i> -Butyl-<br>acetat |
| Lage des Max. der Aceton-Bande in m $\mu$ .           |        | 270             | 274.6             | 275.6              | 276.3                       | 276.5                      |

Die Dipol-Wirkung ist also um so größer, je kleiner der abschirmende Molekülteil ist. Ist die Verschiebung der Bande eine Folge der Solvation, so muß das stärker verschiebende Molekül auch das stärker zur Solvation neigende sein und wird ein etwa noch vorhandenes schwächeres verdrängen können. Die Lage des Banden-Maximums in Gemischen zeigt nun tatsächlich das nach Obigem zu erwartende Verhalten. In einem Lösungsmittel-Gemisch mit gleicher Konzentration der beiden Komponenten liegt es nicht in der Mitte zwischen den Lagen in den beiden reinen Komponenten, sondern nach der Seite derjenigen mit der stärkeren Dipol-Wirkung verschoben. Im allgemeinen sind die Effekte leider nicht so groß, daß sie zur quantitativen Auswertung geeignet wären. Einige Fälle haben wir bereits beschrieben<sup>10)</sup>. Die Veränderung der Feinstruktur und die Verlagerung des Schwerpunktes der Absorptionsbanden lassen sich demnach zwanglos als mit der Solvatisierungstendenz zusammenhängend deuten.

In manchen Fällen verändert sich nun auch die Höhe der Absorptionsbanden mit dem Lösungsmittel ganz erheblich. Diese Erscheinung ist von A. Hantzsch und W. Bucorius<sup>11)</sup> als die Wirkung der Solvation gedeutet worden. Die Selektivabsorption z. B. von Schwefelkohlenstoff wird nach den Autoren deshalb geschwächt, weil das Molekül durch Anlagerung von Wasser gesättigter wird. Untenstehende Tabelle 2 der Höhe

<sup>8)</sup> vergl. die Zusammenstellung bei Ulich, Fortschr. d. Chem., Phys. u. physikal. Chemie, Bd. 18, Heft 10 [1926].

<sup>9)</sup> Trägt man die Verschiebungen gegen die Dielektrizitätskonstante  $D$  oder die Polarität  $D - 1/D + 2 \cdot M/d$  auf, so erhält man nur innerhalb homologer Reihen stetige Kurven. Für Methylalkohol, Glykol und Glycerin ist sowohl  $D$  wie Polarität verschieden. Dagegen ist der Quotient  $D/Polarität$  für diese drei Stoffe praktisch gleich.

<sup>10)</sup> B. 58, 590 [1925].

<sup>11)</sup> B. 59, 806 [1926]. — Hantzsch und Bucorius sprechen hier auch bei solchen Verbindungen (Äthylformiat, Äthylacetat), bei denen das Maximum der Absorptionsbande nicht erreicht wurde, von „schwächer absorbieren“. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, kann in solchen Fällen nicht zwischen einer Verlagerung des Bandes nach Ultraviolett und einer Erniedrigung entschieden werden.

und Lage der Absorptionsbanden einiger Verbindungen zeigt nun deutlich, daß Verlagerung und Veränderung der Höhe zwei ganz verschiedene Vorgänge sind:

Tabelle 2.

| Lösungs-<br>mittel | Schwefel-<br>kohlenstoff |                  | Aceton     |                  | Jod-<br>methyl |                  | Mesityloxyd<br>Keton-Band |                  | Acetophenon<br>Benzol-Band II |                               |
|--------------------|--------------------------|------------------|------------|------------------|----------------|------------------|---------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                    | $k_{\max}$               | $\lambda_{\max}$ | $k_{\max}$ | $\lambda_{\max}$ | $k_{\max}$     | $\lambda_{\max}$ | $k_{\max}$                | $\lambda_{\max}$ | $k_{\max}$                    | $\lambda_{\max}$              |
| Hexan              | 52                       | 316.0            | 15         | 279              | 420            | 258.5            | 40                        | 327              | 800                           | ↓<br>Verschiebung<br>nach Rot |
| Alkohol            | 45                       | 315.4            | 15         | 272              | 330            | 254.5            | 87                        | 315              | 1000                          |                               |
| Wasser             | (20)                     | (316)            | 17.5       | 264.5            | 210            | 249.5            | 95                        | 303              | 1200                          |                               |

Die eingeklammerten Werte bei  $\text{CS}_2$  wurden aus der Baly-Aufnahme von Hantzsch und Bucerius (l. c.) geschätzt.

Alle angeführten Banden, mit Ausnahme der des Acetophenons, werden, von der Lage in Hexan aus gerechnet, nach dem Ultraviolett verschoben, und zwar in sehr verschiedenem Maße. Dagegen wird bei Schwefelkohlenstoff, Jodmethyl und Jodäthyl die Bande beim Übergang von Hexan in Wasser auf etwa die Hälfte erniedrigt, bei Aceton, Mesityloxyd und dem Benzolband II des Acetophenons dagegen stark erhöht. Bemerkenswert ist, daß die hohen Banden von Mesityloxyd und Acetophenon von  $k = \text{ca. } 10000$  keine merkliche Veränderung der Höhe, wohl aber der Lage zeigen.

Die Untersuchung von Jodmethyl in einigen Gemischen Äthylalkohol-Wasser zeigt ebenfalls die grundsätzliche Verschiedenheit der beiden Erscheinungen. Wie man beim Auftragen der Lage des Maximums einerseits und seiner Höhe andererseits gegen die Volumprozent der Mischung sieht, bewirken sehr kleine Mengen Wasser im Alkohol große Erniedrigung, während die Verschiebung linear mit dem Mischungsverhältnis geht. Bei der Auftragung in einem andern Maß, z. B. Molprozent, wird die Gegensätzlichkeit noch deutlicher (s. Fig. 1).

Es ist nun die Frage, welche von den beiden Erscheinungen der eigentlichen Solvation ihre Entstehung verdankt. Nach den von uns früher<sup>12)</sup> entwickelten Vorstellungen fassen wir die Beeinflussung des gelösten Moleküls durch das Lösungsmittel als die Wirkung elektrischer Felder auf. Ein einzelnes Molekül absorbiert die Schwingungszahl, deren Größe bestimmt wird durch die Energie-Differenz des absorbierenden Elektrons in der Anfangs- und in der Endbahn. Diese Energie-Differenz kann nun bei den verschiedenen Molekülen in einer Lösung ganz verschiedene Werte annehmen, sei es durch Veränderung des inneren Zustandes des Moleküls (Rotation, Schwingung der Atome und der Atomgruppen), sei es durch Veränderung der Feldwirkung von Nachbarmolekülen durch Abstandsverminderung. Die Stärke der Absorption einer bestimmten Wellenlänge ist nun bedingt durch die Zahl der Moleküle mit der entsprechenden Energie-Differenz der beiden Bahnen.

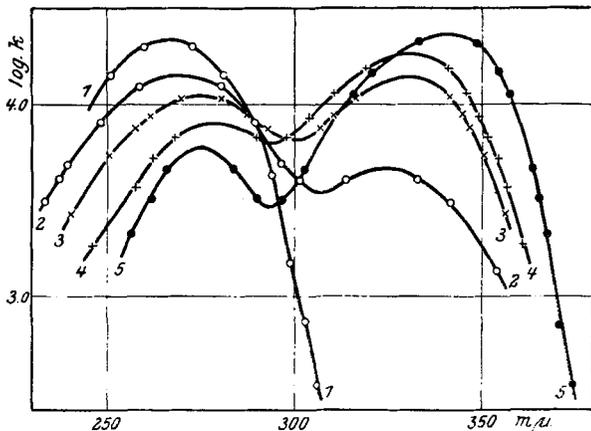
Bei flüssigen und gelösten Stoffen ist nun bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb eines bestimmten Intervalles eine stetige Mannigfaltigkeit von Energie-Differenzen vorhanden. Die Absorptionskurve ist ein Abbild der

<sup>12)</sup> B. 58, 599 [1925].

Häufigkeit der verschiedenen Zustände für einen gelösten Stoff und ändert sich, wie wir mehrfach zeigten, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Diese Änderung ist aber für die Form der Kurve nur von ganz geringem Einfluß, vielmehr bezieht sie sich, wenn Strukturänderungen ausgeschlossen sind, fast nur auf die Höhe und Lage im Spektrum. Die Lage mißt man in erster Annäherung durch das Maximum der Absorptionskurve, also derjenigen Energie-Differenz, die am häufigsten auftritt. Durch Feldwirkung ver-

Figur 2.

Phoron in Eisessig-Schwefelsäure-Gemischen.



1. 100.00 Gewichts-Proz. Eisessig
2. 95.50 " "
3. 90.34 " "
4. 76.95 " "
5. 0.00 " "

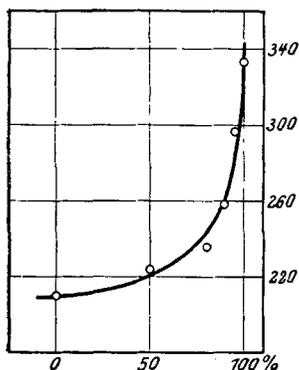
Konzentrationen.

2. 95.5 Gewichts-Proz. Eisessig: 0.008805-molar und 0.02033-molar.
3. 90.34 Gewichts-Proz. Eisessig: 0.0100-molar.
4. 76.95 Gewichts-Proz. Eisessig: 0.007168-molar und 0.014184-molar.
1. Phoron in Eisessig: 0.00040-molar und 0.010-molar.
5. Phoron in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 0.005213-molar, 0.02779-molar, 0.0100-molar und 0.01006-molar.

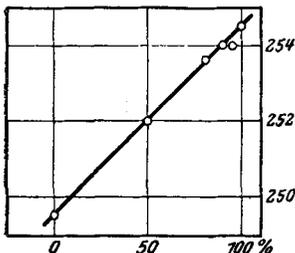
Figur 1.

Jodmethylin verd. Alkohol.

Vol.-Proz. Alk.



Vol.-Proz. Alk.



schiedener Nachbarmoleküle können nun die Energie-Verhältnisse so verschoben werden, daß die häufigste absorbierte Wellenlänge jedesmal an eine andere Stelle im Spektrum rückt. An der Gesamt-Übergangs-Wahrscheinlichkeit, mit andern Worten, am Flächeninhalt der Absorptionskurve, braucht hierdurch nichts geändert zu werden. Solche Fälle liegen z. B. vor bei der Äthylen-Bande von Mesityloxyd und Phoron. Diese Banden-Verschiebung möchten wir als die eigentliche Wirkung des Anlagerungsbestrebens der Nachbarmoleküle, also der Solvatation, ansehen.

Als sekundäre Wirkung ist nun auch eine Erniedrigung oder Erhöhung der Absorptionsbande, also eine Veränderung der Übergangs-Wahrscheinlichkeit, zu verstehen. Eine Erniedrigung ist auch bei gasförmigen Atomen

durch Zumischung eines Fremdgases beobachtet<sup>13)</sup>. Eine Erklärung läßt sich bei Atomen nicht ohne weiteres geben. Bei komplizierten organischen Molekülen ist dagegen häufig eine andere, tautomere Form denkbar. Das Gleichgewicht zwischen beiden Formen kann durch die Lösungsmittel-Moleküle maßgebend beeinflusst werden, wie das z. B. für die Keto- und Enolform des Acetessigesters bekannt ist. Es liegen aber neuerdings auch Anzeichen vor, die das Bestehen von zwei Formen auch bei Molekülen wahrscheinlich machen, bei denen die gewöhnlichen Valenzformeln das nicht voraussehen lassen<sup>14)</sup>. Erniedrigung des Absorptionsbandes würde also Verminderung der Menge der betreffenden Form bedeuten. Die eigentliche Solvation, also die Bindekraft zwischen gelöstem und Lösungsmittel-Molekül, drückt sich nach unserer Meinung in der Bandenverschiebung aus, während die Veränderung der Bandenhöhe eine Folgeerscheinung darstellt, die in ganz verschiedener Weise mit dem ersten Vorgang verknüpft sein kann.

Im Falle des Jodmethyls, Acetons und ähnlichen ist vielleicht die Veränderung der Bandenhöhe durch Elektronen-Isomerie erklärbar, doch fehlt vorläufig ein Beweis, da ein zweites Absorptionsband, das den Verlust des ersten durch Zuwachs an Höhe gewinnen müßte, nicht beobachtbar ist. In einigen Fällen konnten wir aber beide Banden beobachten, wenn es sich hier auch um wirkliche Isomeren handelte.

Phoron löst sich in Eisessig und konz. Schwefelsäure mit zwei sehr verschiedenen Absorptionsspektren, denen aber doch das hohe Band  $\log k = 4,36$  gemeinsam zu sein scheint. Dieses Band gehört, wie wir wahrscheinlich machten<sup>15)</sup>, den beiden Äthylen-Gruppen zu. In konz. Schwefelsäure wird es durch die Verwandlung des verknüpfenden Carbonyl-Kohlenstoffatoms in das Carbonium-Ion infolge einer Art Influenzwirkung stark verschoben.

Es sind also zwei verschiedene Zustände des Phoron-Moleküls, die sich durch die beiden Spektren dokumentieren, und die ihre Stabilität der Gegenwart des betreffenden Lösungsmittels verdanken. In Gemischen Eisessig-Schwefelsäure wird sich dann ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen einstellen. Wie Figur 2 zeigt, verteilt sich das Phoron zu etwa 50% auf beide Formen, wenn sich die Mengen Schwefelsäure : Eisessig wie 1 : 10 verhalten. Nimmt man an daß das Phoron in den reinen Lösungsmitteln zu 100% in der betreffenden Form vorliegt, so muß die Summe der Höhe der beiden Absorptionsbanden gleich sein der Höhe in den reinen Lösungsmitteln. Für die in der Figur dargestellten Lösungen sind diese Summen: 1. = 21 900, 2. = 19 600, 3. = 21 800, 4. = 21 600, 5. = 22 400. Hierbei wurde als Korrektur die in reiner Schwefelsäure auftretende Unterbande 275 m $\mu$  mit ihrem prozentualen Betrag abgezogen.

Eine etwaige Änderung der Breite der Banden wurde vernachlässigt. Da die Meßgenauigkeit gerade am Maximum der Kurven  $\pm 5\%$  kaum übersteigt, kann die Summe als genügend konstant angesehen werden.

#### Banden-Verschiebung und osmotisches Verhalten.

Die oben entwickelte Vorstellung über die Ursache der Banden-Verschiebung läßt ersehen, daß eine erhebliche Verschiebung des Schwerpunkts der Bande nur beim Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften zwischen Chromophor und Lösungsmittel-Molekeln eintreten kann.

<sup>13)</sup> Füchtbauer, Joos und Dinkelacker, *Ann. Physik* **71**, 204 [1923].

<sup>14)</sup> B. **59**, 1328 [1926]. <sup>15)</sup> B. **58**, 596 [1925].

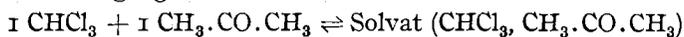
Untersucht man den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf das kinetische Verhalten der beiden Komponenten im Gasraum oder in Lösung, so kann man zwei extreme Fälle feststellen:

1. Sind die Kräfte so schwach, daß sie durch die mittlere Energie der Wärme-Bewegung überwunden werden können, so wird der Dampfdruck bzw. der osmotische Druck und mit ihm zusammenhängende Größen proportional der Summe der Mol-Zahlen der beiden Komponenten sein.

2. Sind die Kräfte so stark, daß ihre Lösung durch die Wärme-Bewegung nur in verschwindend wenig Fällen erfolgt, so wird bei Vorhandensein gleicher Anzahl Moleküle der beiden Komponenten nur die Hälfte der Summe im Dampfdruck, osmotischen Druck usw. in Erscheinung treten. Zwischen diesen beiden Extremen liegen Fälle, bei denen sich ein Gleichgewicht einstellt, so daß die Mol-Zahl je nach der Natur der Komponenten zwischen den beiden möglichen Grenzen verschiedene Werte annehmen kann. Ferner ist der Fall möglich, daß die Komponenten bereits gegen ihresgleichen Kräfte ausüben und Assoziations-Gleichgewichte bilden.

Nach Obigem kann man eine Parallelität zwischen der optischen Wirkung der Lösungsmittel und ihrem Bestreben zur Verminderung der unter Annahme der Additivität errechneten Mol-Zahl erwarten, und so auf unabhängigem Wege eine Prüfung unserer Ansicht vornehmen.

Bei der Untersuchung der Verschiebung der Absorptionsbande ist das Lösungsmittel in sehr großem Überschuß vorhanden. Trotzdem ist bei den indifferenten Lösungsmitteln nicht anzunehmen, daß der gelöste Stoff, z. B. Aceton, nur in der solvatisierten Form vorliegt. Den Grad der Solvation können wir hier aus der ebullioskopischen Bestimmung der Dissoziationskonstante des Vorgangs:



durch Beckmann und Faust<sup>16)</sup> abschätzen. Die Konstante

$$K = \frac{C_{\text{CHCl}_3} \cdot C_{\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3}}{C_{\text{Solvat}}}$$

fanden diese Forscher bei 28.15° zu 0.65. Die Annahme streng stöchiometrischer Verhältnisse, ferner speziell des Verhältnisses 1:1 bei diesem Solvat ist zwar nicht genügend begründet, doch kann man sie, wie sich weiter unten zeigen wird, als formal berechtigt ansehen. Außerdem kann die Größenordnung unserer Abschätzung dadurch kaum fehlerhaft werden. Die Absorption des Acetons wurde in ca. 0.1-fach normaler Lösung bestimmt. Reines Chloroform ist 12.4-fach normal. Ist  $x$  die Konzentration des Solvats,  $b$  des eingewogenen Acetons,  $a$  des Chloroforms, so lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{(a-x)(b-x)}{x} = K.$$

Da  $x$  höchstens gleich  $b$  werden und bei den Verhältnissen unserer optischen Messungen neben  $a$  vernachlässigt werden kann, erhält man für das Verhältnis Solvat zu eingewogenem Aceton:

$$\frac{x}{b} = \frac{a}{K + a}$$

<sup>16)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 89, 235 [1914]

und bei Einsetzung obiger Zahlen: Solvatbildung = 95% vom eingewogenen Aceton.

Nur bei Lösungsmitteln mit Solvatisierungs-Tendenz, die dem Chloroform mindestens gleich kommt, kann man also mit praktisch vollständiger Verwandlung in ein derartiges Solvat rechnen. Hierauf stimmt, daß bei Lösungsmitteln wie Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, das Beersche Gesetz infolge starker Gleichgewichts-Verschiebungen noch bei Konzentrationen von 1—0.1-norm. nicht erfüllt ist<sup>17)</sup>.

P. Großmann<sup>18)</sup> hat festgestellt, daß der Enol-Gehalt einer Hexan-Lösung von Acetessigester noch bis zu Konzentrationen von 1/600-n. mit der Konzentration variiert und hält dieses Resultat für unverständlich. Nach dem Obigen vermag Hexan die Acetessigester-Moleküle, die jedenfalls starke Dipole enthalten, nur in sehr großer Verdünnung einigermaßen zu isolieren, so daß das Keto-Enol-Gleichgewicht durch die gegenseitigen Kräfte der Acetessigester-Moleküle noch beeinflußt wird. Alkohol dagegen bemächtigt sich infolge seiner erheblich größeren Dipol-Natur schon bei geringerem Überschuß der Acetessigester-Moleküle, so daß das Gleichgewicht in Alkohol bald erreicht und bei weiterer Verdünnung nicht mehr verändert wird. Im selben Sinne sind auch die Befunde am Gleichgewicht in Lösungsmittel-Gemischen zu deuten. Sie entsprechen unseren Messungen des Schwerpunkts der Absorptionsbande in Lösungsmittel-Gemischen<sup>19)</sup>.

Haben wir etwa gleiche Mengen Aceton und Lösungsmittel und untersuchen wir das Solvatisierungs-Gleichgewicht in einem dritten, wenn auch indifferenten Lösungsmittel, so werden nicht mehr so erhebliche Mengen solvatisiert sein. Immerhin kann man erwarten, daß eine Parallelität zwischen der oben besprochenen Molzahl-Verminderung und der optischen Wirkung besteht.

Ist das dritte Lösungsmittel selbst ein Dipol, so können die Kräfte zwischen den beiden gelösten Molekül-Arten wegen des Überschusses der dritten nicht in Erscheinung treten. Das ist z. B. der Fall bei den Messungen von Jones<sup>20)</sup> über die Wirkung von Alkohol-Wasser-Gemischen auf den Gefrierpunkt der Essigsäure und bei denen von Abegg<sup>21)</sup> von Aceton-Alkohol-Gemischen auf den Gefrierpunkt des Wassers. Wir fanden als geeignetes Lösungsmittel Benzol und führten die kryoskopischen Bestimmungen in einem Beckmannschen Gefrierpunktsapparat mit magnetischer Rührung aus. Alle zur Verwendung kommenden Substanzen wurden auf optische Reinheit gebracht und über Chlorcalcium bzw. entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Die Temperatur des Kühlbades wurde vermitteltst eines Vorversuches immer genau 1° unter dem Gefrierpunkt der jeweiligen Lösung gehalten. Die Unterkühlung der gefrierenden Flüssigkeit wurde möglichst klein gehalten (0.1°) und der Gefrierpunkt außerdem korrigiert. Jede Messung stellt den Mittelwert von 5 einzelnen dar. Die größte Differenz der einzelnen Gefrierpunkte überstieg nicht 0.003°. Es wurde die Depression von Aceton, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Essigsäure-äthylester, Chloroform, Äthyläther, Alkohol, Eisessig bei steigenden

17) B. 58, 588 [1925]. 18) Ztschr. physikal. Chem. 109, 307 [1924].

19) B. 58, 590 [1925]. 20) Ztschr. physikal. Chem. 13, 419 [1894].

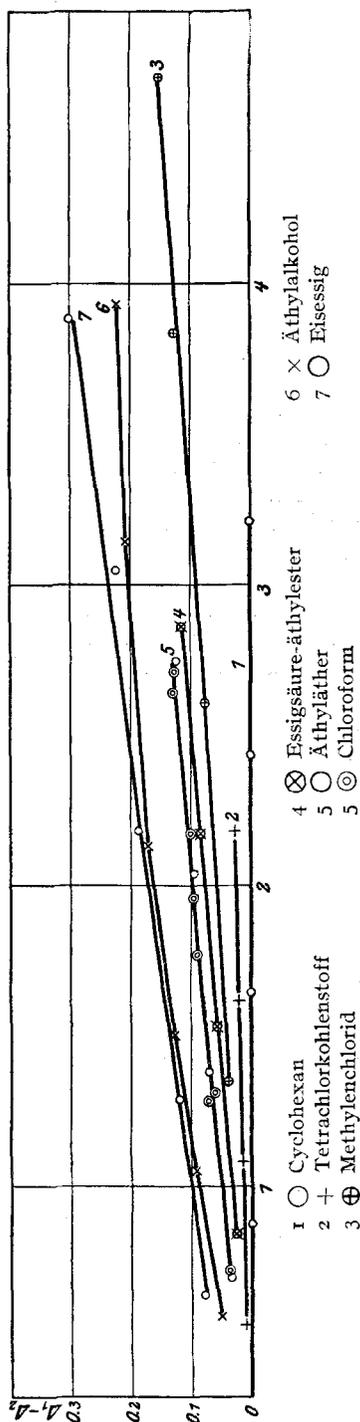
21) Ztschr. physikal. Chem. 15, 257 [1894].

Konzentrationen bis ca. 8 Gew.-Proz. bestimmt<sup>22)</sup>, sodann die Depression der Gemische von Aceton mit einem der angeführten Lösungsmittel. Die Konzentration des Acetons wurde bei allen Gemischen gleich genommen, und nur die Konzentration der zweiten Komponente gesteigert. Man kann dann aus den Einzelbestimmungen eine Depression unter Annahme der Additivität errechnen ( $\Delta_1$ ) und mit der gefundenen vergleichen ( $\Delta$ ). Es zeigte sich nun, daß nur bei dem Gemisch Hexan-Aceton Additivität festgestellt werden konnte. Alle anderen Gemische zeigten eine geringere Depression, als sich errechnete, es trat also eine Verminderung der kinetisch wirksamen Molekülzahl ein. Je größer der Überschuß der zweiten Komponente über das Aceton war, desto größer wurde auch die Differenz  $\Delta_1 - \Delta$ . Figur 3 zeigt  $\Delta_1 - \Delta$  in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen Aceton zu Hexan, Aceton zu Tetrachlorkohlenstoff usw. Man sieht, daß der Anstieg von  $\Delta_1 - \Delta$  mit dem Verhältnis der Konzentrationen nahezu linear ist, mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig.  $\Delta_1 - \Delta$  für die verschiedenen Komponenten gibt bei gleichem Verhältnis der Konzentrationen ein Maß für die Verminderung der Mol-Zahl verursacht durch die zwischenmolekularen Kräfte, und damit auch für diese Kräfte selbst. Wir stellen nun in Tabelle 3 auf S. 1414 für das Verhältnis der Konzentrationen = 2  $\Delta_1 - \Delta$  und die Verschiebungen des Schwerpunkts der Aceton-Bande, gerechnet von Hexan aus, in  $m\mu$  zusammen.

Eine Parallelität ist zu erkennen, besonders bei den indifferenten und den am stärksten wirksamen Lösungs-

<sup>22)</sup> Alle angeführten Stoffe zeigen nur ein geringes Steigen des Molekulargewichtes über das theoretische mit der Konzentration, Essigsäure gibt etwa das Doppelte des theoretischen, nur Alkohol zeigt ein starkes Ansteigen bis auf das 4-fache bei 8%.

Figur 3: Abhängigkeit der Differenz der Gefrierpunkts-Depressionen von dem Verhältnis der Molzahlen.



mitteln. Bei den beiden Gruppen Methylenchlorid, Essigsäure-äthylester und Chloroform, Äthyläther besteht zwischen Depressions-Verminderung und Verschiebung eine Umstellung.

Mehr als diese rohe Parallelität ist nicht zu erwarten; denn wie oben auseinandergesetzt, sind die Verhältnisse bei der kryoskopischen und der optischen Messung sehr verschieden. Die Zahl der Moleküle Chloroform, Methylenchlorid usw., die in der Benzol-Lösung an das Aceton angelagert werden, kann ganz verschieden sein von der, die in reinem Chloroform usw. ihre Kraft auf das Molekül auszuüben vermögen. Folgender Schluß ist jedenfalls berechtigt: Die Kräfte, die eine Verminderung der kinetisch wirksamen Mol-Zahl verursachen, sind also zumindest nahe verwandt mit denen, die eine Verschiebung des Schwerpunkts der Absorptionsbanden hervorbringen.

Einen besseren Vergleich mit dem optischen Befund würde das Studium der Dampfdruck-Kurven des binären Systems Aceton-Chloroform, Aceton-Eisessig usw. ergeben. G. Weißenberger<sup>23)</sup> hat diese Kurven für eine Anzahl binärer Gemische, deren eine Komponente Aceton ist, aufgenommen und daraus die Menge der gebildeten Molekülverbindung errechnet. Leider erlaubt die Eigenabsorption der Mehrzahl der angewandten zweiten Komponenten die Untersuchung der Veränderung der Aceton-Bande nicht. Bei Pentachlor-äthan, Monochlor-essigsäure und Dichlor-essigsäure läßt sich wenigstens der Anstieg der Aceton-Bande noch messen. Nimmt man den Punkt  $\log$  Extinktionskoeffizient = 0.9, so erhält man für die drei genannten Lösungsmittel in der obigen Reihenfolge 302, 287, 280  $\mu$ . Die Menge der Verbindung in Prozent, die bei stöchiometrischen Verhältnissen der Komponenten 1:1 unzerfallen ist, findet Weißenberger zu 16.8, 35.5 und 62.1%. Die Reihenfolge stimmt also mit der optischen Verschiebung überein.

Tabelle 3.

|                             | $\Delta_1 - \Delta$ | Verschiebung des Maximums in $\mu$ | k      |
|-----------------------------|---------------------|------------------------------------|--------|
| Cyclohexan .....            | 0                   | 0                                  | > 30   |
| Tetrachlorkohlenstoff ..... | 0.03                | -0.6                               | ca. 24 |
| Methylenchlorid .....       | 0.065               | + 3.2                              | 4.6    |
| Essigsäure-äthylester ..... | 0.080               | + 3.4                              | 4.5    |
| Chloroform .....            | 0.105               | + 1.9                              | 2.8    |
| Äthyläther .....            | 0.100               | + 1.5                              | 2.5    |
| Alkohol .....               | 0.165               | + 6.9                              | 0.8    |
| Eisessig .....              | 0.180               | + 8.9                              | 0.7    |

Weißenberger fand das Verhältnis der Komponenten in den meisten Fällen 1:1. Wenn wir bei unseren kryoskopischen Messungen in Benzol unter der Annahme einer Molekülverbindung 1:1 eine Dissoziationskonstante zu errechnen suchen, so erhält man eine solche von leidlicher Konstanz, wenn man nicht das theoretische Molekulargewicht, sondern das „praktische“, bei der betreffenden Konzentration kryoskopisch festgestellte, für das Massenwirkungsgesetz verwendet. a und b seien die eingewogenen „praktischen“ Konzentrationen der beiden Komponenten.  $c_3$  die Konzentration der Molekülverbindung.  $c_1$  und  $c_2$  sind dann  $a - c_3$  bzw.  $b - c_3$ , und die Depression, die das Gemisch gibt, setzt sich aus den Depressionen durch  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  zusammen. Ist k die

<sup>23)</sup> Zusammenfassung s. Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 333 [1926].

Gefrierpunktskonstante, so ist  $\Delta = k(c_1 + c_2 + c_3) = k(a + b - c_3)$ . Hieraus findet man  $c_3 = a + b - \Delta/k$ . Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ergibt sich dann zu:

$$K = \frac{(\Delta/k - b) \cdot (\Delta/k - a)}{a + b - \Delta/k}$$

Für Chloroform und Aceton schwanken die so errechneten Konstanten folgendermaßen: Aceton 1.165 Gew.-%.

|                    |       |       |       |              |
|--------------------|-------|-------|-------|--------------|
| Chloroform . . . . | 1.418 | 2.855 | 4.363 | 5.939 Gew.-% |
| K . . . . .        | 2.96  | 2.73  | 2.90  | 2.57         |

Für Methylenchlorid und Aceton: Aceton 1.615 Gew.-%.

|                     |       |       |       |              |
|---------------------|-------|-------|-------|--------------|
| Methylenchlorid . . | 1.503 | 3.014 | 4.486 | 5.506 Gew.-% |
| K . . . . .         | 4.6   | 4.6   | 5.0   | 4.2          |

Durch die Rechnung wirken sich in der Dissoziationskonstanten die Meßfehler sehr stark aus. Es ist daher eine bessere Konstanz nicht zu erwarten. Bei Alkohol erhält man eine Konstante nur, wenn man das „praktische“ Molekulargewicht verwendet, das bis zum 5-fachen des normalen steigt. Dann bleibt die Konstante, abgesehen von den ziemlich erheblichen Schwankungen durch die Versuchsfehler, vom Molverhältnis Aceton : Alkohol =  $1/1$  bis =  $1/30$  konstant. Wir möchten auf diese Befunde nur hinweisen, ohne damit die Frage, ob hier tatsächlich ein Molekül Aceton mit einem assoziierten Molekül Alkohol zusammentritt, endgültig entscheiden zu wollen. Jedenfalls sind die Gleichgewichte sehr stark durch das Medium beeinflussbar. In Cyclohexan statt Benzol nehmen die Konstanten ganz andere Werte an, auch sind hier die Assoziationsverhältnisse anders. Während Aceton nur schwach assoziiert ist (Mol.-Gew. 77.5, statt 58 bei 1.34 Gew.-%), Chloroform wenig mehr (Mol.-Gew. 160, statt 119 bei 1.1 Gew.-%), ist für Tetrachlorkohlenstoff bei 1.97 Gew.-% das Mol.-Gew. statt 154 bereits 560. Mischkrystall-Bildung ließ sich nicht nachweisen. Eine systematische Untersuchung dieser Erscheinungen dürfte sich lohnen. Das ausführliche Zahlenmaterial findet sich in der Dissertation von E. Felger, Erlangen 1926. Die nach obiger Formel errechneten Dissoziationskonstanten  $K$  sind in der Tabelle 3 enthalten. Sie zeigen den gleichen Gang wie die Differenzen  $\Delta_1 - \Delta$ .

### Zusammenhänge zwischen der Beeinflussung des Absorptionsspektrums und der chemischen Eigenschaften durch Lösungsmittel.

Die Größe der Wärmetönung der Reaktion Chloroform Aceton-Solvat läßt sich aus den Messungen von Beckmann und Faust<sup>16)</sup> mit der Reaktions-Isochore berechnen. Die Gleichgewichtskonstanten sind für  $55.1^0 = 0.97$ , für  $40.4^0 = 0.75$  und für  $28.15^0 = 0.65$ . Aus dem ersten Paar berechnet sich  $Q = 3500$  cal, aus dem zweiten  $Q = 2100$  cal. Die Werte sind nur der Größenordnung nach sicher.

Die gleichen Kräfte, die diesen Zusammenhalt bedingen, verändern auch das Absorptionsspektrum. Die Verschiebung des Schwerpunkts der Bande nach Ultraviolett oder nach Rot bedeutet eine Erschwerung oder Erleichterung des Elektronen-Sprungs, deren Größe pro Mol man aus der Beziehung: Energiedifferenz  $\Delta E = h(\nu_2 - \nu_1)N_L$  berechnen kann. Die Ausrechnung ergibt für Chloroform eine Erschwerung von ca. 1000 cal, wenn man von der Lage in Hexan ( $\nu_1$ ) ausgeht, die mit der Lage der Bande in Gasform sehr nahe übereinstimmt und deswegen, und auch nach dem früher Gesagten, als Normallage gelten kann. Für die Erschwerung in Alkohol ergibt sich 2600 cal, in Eisessig 3400 cal. Eine Beziehung zur Wärmetönung besteht nur insofern, als größere intermolekulare Kräfte beide Erscheinungen wachsen lassen werden; doch ist bei steigender Wärmetönung je nach der Koppelung sowohl eine größere Verschiebung nach kurzen, wie langen Wellen denkbar.

Die Wirkungen, die verschiedene Moleküle aufeinander ausüben können, sind also sehr verschieden, und man kann erwarten, daß Veränderungen des Zustandes des Moleküls, die sich im Absorptionsspektrum erkennen lassen, Zusammenhänge zeigen mit chemischen Eigenschaften.

So ist z. B. die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stark vom Lösungsmittel abhängig. Triäthylamin verbindet sich mit Jodäthyl in Acetonitril etwa 5000-mal schneller zu Tetraäthylammoniumjodid, als in Hexan-Lösung. Diese Reaktion wurde in mehreren Lösungsmitteln von Menschutkin<sup>24)</sup> und später von Walden<sup>25)</sup> untersucht. Die untenstehende Tabelle 4 gibt die Geschwindigkeitskonstanten für solche Lösungsmittel, die im Ultraviolett genügend durchlässig sind, um die Absorption von Triäthylamin und Jodäthyl untersuchen zu können.

Tabelle 4.

| Lösungsmittel                | $k_{100}^0$ | $\log k_{100}^0$ | $k_{50}^0$ | $\log k_{50}^0$ | $\Delta\lambda_{C_2H_5J}$ |
|------------------------------|-------------|------------------|------------|-----------------|---------------------------|
| Hexan .....                  | 0.00018     | —3.75            | 0.0000021  | —5.68           | 0 m $\mu$                 |
| Äther .....                  | 0.00076     | —3.12            | 0.000015   | —4.82           | —1.1                      |
| Acetal .....                 | —           | —                | 0.000041   | —4.39           | —2.9                      |
| Äthylacetat .....            | 0.022       | —1.65            | —          | —               | —4.7                      |
| Acetonitril .....            | 0.18        | —0.75            | 0.0096     | —2.02           | —6.7                      |
| <i>i</i> -Butylalkohol ..... | 0.0258      | —1.59            | —          | —               | —1.6                      |
| Äthylalkohol .....           | 0.0366      | —1.44            | —          | —               | —3.2                      |
| Allylalkohol .....           | 0.0433      | —1.36            | —          | —               | —3.6                      |
| Methylalkohol .....          | 0.0516      | —1.29            | —          | —               | —3.5                      |

Von den beiden reagierenden Molekülen muß für den Eintritt der Reaktion nur Jodäthyl in aktiven Zustand versetzt werden, und dieser Vorgang wird durch die Lösungsmittel in verschiedenem Maße erleichtert. Vom Amin kann man dagegen wohl annehmen, daß alle Moleküle aktiv sind, denn die Anlagerung von freier Säure erfolgt momentan<sup>26)</sup>. Wenn man die Alkohole als eine besondere Gruppe ausscheidet, so ist zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Verschiebung des Schwerpunkts der Jodäthyl-Bande eine deutliche Parallelität. Die  $\log k$  sind sogar der Verschiebung recht genau proportional. Vom Triäthylamin läßt sich nur der Anstieg der Absorptionsbande messen, und dieser zeigt keinen Zusammenhang mit der Geschwindigkeitskonstante (Fig. 4 auf S. 1417). Daß die Alkohole eine Sondergruppe bilden, hängt wohl mit der auch sonst häufigen Ausnahmestellung der Hydroxylgruppe zusammen.

Durch katalytische Einflüsse werden insbesondere die Geschwindigkeitsmessungen in den „langsamen“ Lösungsmitteln leicht gefälscht. Es wird daher vorteilhafter sein, Zusammenhänge von Gleichgewichtskonstanten, die ja den Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten darstellen, mit optischen

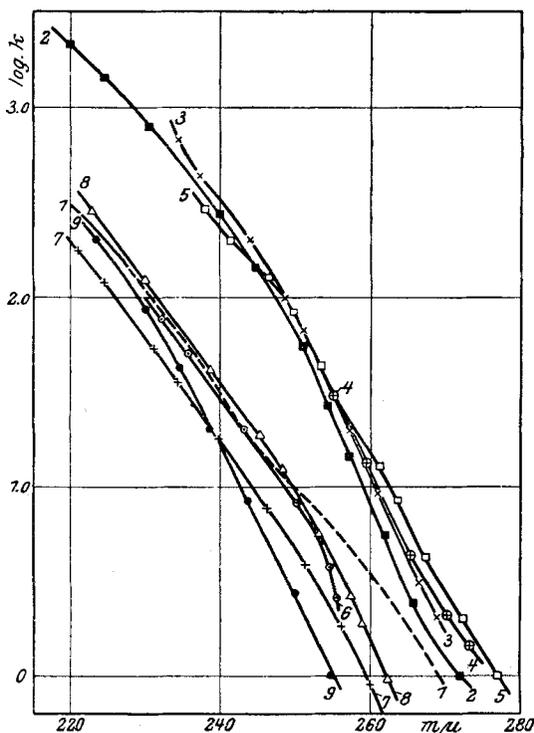
<sup>24)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **6**, 41 [1890].

<sup>25)</sup> Zusammenstellung s. Walden, Elektrochemie nicht-wäßriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 402.

<sup>26)</sup> So zeigt die Arbeit von R. W. D. Preston und H. O. Jones, Journ. chem. Soc. London **101**, 1930 [1912]; C. **1913**, I 395, daß das Verhältnis der Reaktionsfähigkeiten verschiedener Alkylhalogenide angenähert unabhängig von der Natur der Basen ist.

Veränderungen aufzusuchen. Die einfachsten Verhältnisse haben wir beim Gleichgewicht tautomerer Substanzen. Hier sind nur zwei Molekülarten beteiligt.

Figur 4. Triäthylamin.



I. nach Henri, Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1861 [1913]  
----- in Äthylalkohol

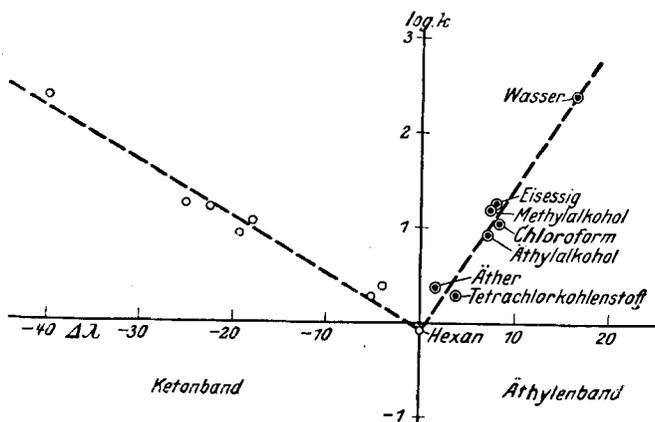
- |                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| 2. —■—■— in Hexan       | 6. —○—○— in Äthylalkohol           |
| 3. —×—×— in Äther       | 7. —+—+— in Methylalkohol          |
| 4. —⊕—⊕— in Essigester  | 8. —Δ—Δ— in <i>i</i> -Butylalkohol |
| 5. —□—□— in Acetonitril | 9. —●—●— in Wasser                 |

Das Gleichgewicht von Acetessigester ist in einer größeren Reihe von Lösungsmitteln studiert<sup>27)</sup>. Die Absorptionsspektren der beiden tautomeren Formen lassen sich wegen der raschen Umlagerung in den meisten Lösungsmitteln nicht messen. Das Spektrum der im  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure-äthylester festgelegten Enolform wurde von Großmann<sup>27)</sup> in Wasser und Hexan gemessen. Es ist zurückzuführen auf die Äthylene-Bindung, die mit Carboxyl und Hydroxyl substituiert ist. In einer demnächst erscheinenden Arbeit haben wir noch andere, ähnlich substituierte Äthylene studiert und gefunden, daß die Verschiebung in den Lösungsmitteln immer die gleiche

<sup>27)</sup> K. H. Meyer, B. 45, 2846 [1912], 47, 826, 832, 837 [1914]; P. Großmann, Ztschr. physikal. Chem. 109, 305 [1924].

Reihenfolge und relative Größe beibehält. Sie stimmt außerdem nach Reihenfolge und relativer Größe mit der Verschiebung des Äthylen-Bandes von Phoron und Mesityloxyd überein.

Figur 5.



Da ersteres am besten gemessen ist, stellen wir in Fig. 5 den  $\log$  der Gleichgewichtskonstanten des Acetessigesters und die Verschiebung des Äthylen-Bandes von Phoron für verschiedene Lösungsmittel einander gegenüber. Auf der gleichen Figur ist auch die Verschiebung des Keton-Bandes von Phoron eingetragen, da sie bei Acetessigestern nicht zu messen ist (Überlagerung), und wir ebenfalls für alle Ketone die gleiche Reihenfolge und relative Größe der Verschiebung in den untersuchten Lösungsmitteln festgestellt haben<sup>28)</sup>. Man sieht, daß auch hier lineare Beziehungen bestehen, und zwar der Verschiebung der Banden beider Molekelarten zur Gleichgewichtskonstanten. Wir machen die Annahme, daß der Logarithmus der Konstanten der Ketsierungs-Geschwindigkeit proportional der Verschiebung des entsprechenden Bandes ist. Das Analoge gilt für die Enolisierungs-Geschwindigkeit. Dann muß der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten Proportionalität sowohl zur Verschiebung der Keto-Bande, als der Enol-Bande aufweisen.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  läßt sich als Funktion der Temperatur  $T$  mittels der Stoßzahl  $z$  und der Aktivierungs-Energie  $q$  durch die Gleichung beschreiben:

$$k = z \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

Setzt man die durch das Lösungsmittel bedingte Veränderung der Elektronen-Hubenergie (s. oben) einer Veränderung der Aktivierungs-Energie gleich, und nimmt an, daß  $z$  unverändert bleibt, so ergibt sich für das Verhältnis  $k_1/k_2$ , ausgerechnet mit obiger Gleichung für zwei Lösungsmittel, der Größenordnung nach der richtige Wert. Die aus dem Temperatur-Koeffizienten von  $k$  berechneten Werte von  $q$  stimmen jedoch hiermit nicht überein. Es zeigt sich vielmehr, daß  $z$  stark veränderlich ist von Lösungs-

<sup>28)</sup> Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln bleibt bei Acetessigestern, Acetyl-aceton und Benzoyl-aceton das gleiche. Hieraus geht hervor, daß die gemeinsamen Gruppen  $>C:O$  bzw.  $>C:C(OH)-$  beim Gleichgewicht die maßgebende Rolle spielen.

mittel zu Lösungsmittel und den Hauptgrund für die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit abgibt. Man darf nicht übersehen, daß die Berechtigung der obigen Gleichung für  $k$  in Lösungen fraglich ist. Es sind hier noch eingehende kinetische und optische Messungen zur Klärung notwendig.

Man muß sich auch vergegenwärtigen, daß die im Ultraviolett gemessenen Absorptionsbanden ihren Ursprung in den Elektronen-Bahnen haben, und daß die zur Aktivierung der Elektronen notwendige Energie aus der thermischen Bewegung, die die Energiequelle für die Aktivierung bei chemischen Reaktionen darstellt, nicht gedeckt werden kann. Die Reaktionen werden wahrscheinlich durch Lösung und Knüpfung von Kernbindungen bedingt. Die Festigkeit der Kernbindung ist aber zweifellos gekoppelt mit den Elektronen-Bahnen, so daß sich in deren Veränderung auch die der Kernbindung widerspiegelt.

Der Begriff der Deformation der Moleküle ist zur Erklärung der Wirkung von Katalysatoren in der letzten Zeit u. a. von Bodenstein<sup>29)</sup>, Meerwein<sup>30)</sup> und Zelinsky<sup>31)</sup> herangezogen worden. Da die Konzentration der lockeren Vereinigung zwischen Katalysator und katalysiertem Molekül bei gewöhnlichen Bedingungen nur klein sein wird, so ist die Aussicht, diese Deformation nachzuweisen, im allgemeinen gering.

In unserem Fall ist der Überschuß des Katalysators, d. h. des Lösungsmittels, so groß, daß ein erheblicher Teil des katalysierten Moleküls, der sich leicht nachweisen läßt, in die lockere Verbindung übergeführt ist. Wir können also hier die hypothetische Deformation bei der Katalyse nachweisen.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Verlagerung des Schwerpunkts einer Absorptionsbande und die Veränderung ihrer Höhe zwei verschiedene Vorgänge sind, und daß die Solvation zunächst die erste Erscheinung hervorruft. Je nach dem Bau des Moleküls kann dann der zweite Vorgang in verschiedener Weise auftreten.

2. Diese Auffassung wird gestützt durch kryoskopische Messungen an Lösungen zweier Stoffe, die eine Parallelität der Verminderung der Molzahl und der Verschiebung der Absorptionsbanden ergeben.

3. Es werden Beziehungen zwischen der Verschiebung der Absorptionsbanden und der Geschwindigkeit und dem Gleichgewicht chemischer Reaktionen festgestellt. Hiermit ist die Möglichkeit des experimentellen Nachweises der Deformation von Molekülen bei der Katalyse gegeben.

Unsere Arbeiten wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir unseren Dank auch hier aussprechen möchten.

---

<sup>29)</sup> A. 440, 177 [1924].    <sup>30)</sup> B. 58, 1266 [1925].    <sup>31)</sup> B. 58, 2755 [1925].