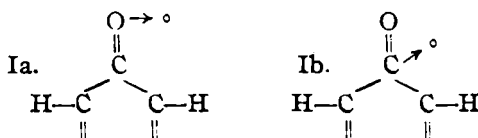


**355. Dan Rădulescu: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, VIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Frage des Mechanismus der Licht-Absorption und der Gemeinschafts-Resonatoren.**

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Entsprechend den heute allgemein geltenden Theorien betrachtet man den Vorgang der Absorption des Lichtes in den organischen farbigen Substanzen als einen eigentümlichen Resonanz-Vorgang, wo als Resonator ein oder einige wenige Valenz-Elektronen fungieren, die quantenmäßig von einem „Niveau“ zu einem anderen springen, unter jedesmaliger Aufnahme eines Licht-Quantes.

So wäre nach dieser Theorie in einem Chinon-Abkömmling oder in irgendeinem Keton-, Imin- usw. -Farbstoff die Absorption auf das Vorhandensein eines sogenannten „Farbzentrums“<sup>2)</sup> zurückzuführen, d. h. eines C-, O-, N- oder S-Atoms, das ein loser gebundenes Valenz-Elektron (Schema Ia oder Ib) aufweisen sollte.



Nun ist es mir auf experimentellem Wege gelungen, den Beweis zu erbringen, daß mindestens ein Teil dieser Auffassung nicht aufrecht zu erhalten sei. Die Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten lassen sich durch folgende Arbeits-Hypothesen deuten:

1. In den sog. chinoiden Farbstoffen fungieren als „Resonatoren“ nicht vereinzelt „Absorptionszentren“, sondern komplizierte Gebilde von zusammengekoppelten Valenz-Elektronen, die in dem dem Chinon zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff schon vorhanden sind und die von mir „Gemeinschafts-Resonatoren“ genannt worden sind<sup>3)</sup>. 2. Die Substituenten, die auf dem den Gemeinschafts-Resonator tragenden Atom-Gerüst aufgepfropft werden, bewirken durch ihre Polarität, und je nach der Stärke derselben, eine Verschiebung des ganzen Spektrums, die mehrere Tausend Å-E. erreichen kann<sup>4)</sup>. 3. Die Anzahl und die Anordnung der Elektronen in einem Gemeinschafts-Resonator können in vielen Fällen annähernd bestimmt werden<sup>5)</sup>. 4. Als Faktoren, die das charakteristische Spektrum eines Gemeinschafts-Resonators stark verändern können, sind folgende drei erkannt und der Mechanismus ihrer Wirkung erklärt worden: a) die Bildung eines Komplexes mit dem Lösungsmittel<sup>6)</sup>, b) die Änderung der Polarität eines Substi-

<sup>1)</sup> Abhandlung I—III: Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 177—303 [1929]; IV—VII: ibid. 8, 365—402 [1930]; s. auch Bulet. Soc. Stiinte Cluj 4, 263—356 [1928].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 85 u. ff.; daselbst auch Literatur.

<sup>3)</sup> Dan Rădulescu u. F. Bărbulescu, Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 177—185 [1928]. <sup>4)</sup> Dan Rădulescu u. A. Georgescu, ibid., S. 189—198.

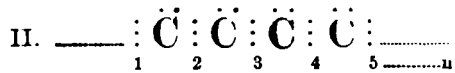
<sup>5)</sup> Dan Rădulescu u. F. Bărbulescu, ibid. 8, 365—370.

<sup>6)</sup> Dan Rădulescu, ibid. 5, 301—303; Rădulescu u. Alexa, ibid. 8, 395—402 [1930]; s. auch Mitteil. XIII, S. 2243.

tuenten<sup>7)</sup>, c) die Verzerrung des Moleküls durch thermische Zusammenstöße<sup>8)</sup>).

In den nachfolgenden sechs Aufsätzen werden neue experimentelle Beiträge zur Klärung des Mechanismus der Licht-Absorption in komplizierten organischen Verbindungen aufgeführt werden. Um eine möglichst knappe und doch übersichtliche und einheitliche Darstellung der zahlreichen und verschiedenen neuen Ergebnisse zu ermöglichen und dabei jede unnötige theoretische Einleitung nach Möglichkeit zu vermeiden, seien hier einige allgemeine theoretische Erörterungen vorangeschickt.

Der Gemeinschafts-Resonator der meisten<sup>9)</sup> organischen komplizierten Substanzen besteht aus einem System von vielen zusammengekoppelten, „quasi-elastisch“ gebundenen Valenz-Elektronen, etwa dem allgemeinen Schema II entsprechend, wobei die Kette offen oder mehrfach cyclisch ge-



schlossen sein kann. Ein derartiger Resonator besteht, wie ersichtlich, aus einer bestimmten Anzahl  $n$  von Elementar-Resonatoren und ist insofern bemerkenswert, als das System auch als Ganzes schwingen kann.

Nun ist eine solche Anschauung keineswegs prinzipiell neu oder physikalisch unbegründet, sondern ergibt sich mit mathematischer Notwendigkeit aus der Zusammenkoppelung mehrerer Resonatoren<sup>10)</sup>. Die Berechnungen ergeben bei gestörter und ungestörter Resonanz durchaus mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmende Resultate, was die Form und das Aussehen der Absorptions-Kurven betrifft. Es stehen aber einer genauen mathematischen Behandlung der molekularen Gemeinschafts-Resonatoren viele Schwierigkeiten im Wege, wovon einige auch hier angeführt werden können.

Es fehlten zuerst für die tatsächliche Existenz solcher Gemeinschafts-Resonatoren die nötigen einwandfreien, chemischen und physikalischen Beweise. Die Anzahl der Elementar-Komponenten, ihre Natur, sowie deren geometrische Anordnung im Molekül mußte bestimmt werden; die Faktoren, die die Größe des Dämpfungs-Koeffizienten beeinflussen mußten, sollten ihrer Natur und Größe nach ebenfalls festgestellt werden. Dies war aber nur durch systematische, möglichst genaue Untersuchungen zu erreichen, die aber in reichem Maße das Mitwirken des geübten Chemikers erfordern.

Um daher das Interesse und Verständnis des Chemikers für diese Untersuchungen zu wecken, wollten wir ihm an Stelle der — leider vorerst nur formell exakten — mathematischen Theorie eine einfachere passende Arbeits-Hypothese geben, die seinem Anschauungs-Bedürfnis und seiner Geistesart besser entsprechen und ihm als guter Wegweiser dienen soll, ohne ihn irgendwie über ihren inneren Wert irreführen. Daß dabei auch von rein chemischem Standpunkt reichlicher Gewinn zu erwarten ist, darf besonders betont werden.

Als anschaulichstes mechanisches Bild eines Polyen-Resonators möge vielleicht das Bild einer schwingenden Saite empfohlen werden, die

<sup>7)</sup> Dan Rădulescu u. A. Georgescu, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 371—374.

<sup>8)</sup> *ibid.*, S. 374—378.

<sup>9)</sup> s. aber z. B. Dan Rădulescu u. V. Alexa, *ibid.* 8, 382ff.

<sup>10)</sup> s. vor allem Wien, Ann. Physik 61, 151 [1899].

aus mehreren gleichartigen Bestandteilen zusammengesetzt wäre, wobei die Spannung und Eigenschwingung der Elementar-Komponenten einzeln verändert werden könnte. Mit Hilfe eines solchen Bildes und der bekannten Gesetze der klassischen Physik erscheinen die folgenden fünf Sätze, die die Eigenschaften und das Verhalten der Gemeinschaft-Resonatoren ganz allgemein darstellen, ebenso anschaulich wie selbstverständlich:

I. Je größer die Anzahl der Elementar-Komponenten bei gleichbleibender Spannung, desto niedriger fallen die Hauptfrequenzen des Gemeinschafts-Resonators aus. II. Der Einfluß der stark polar-negativen Substituenten bewirkt eine bedeutende Verminderung der Hauptfrequenzen. Einen noch stärkeren Effekt übt die Anlagerung stark positiver Ladungen an den Elektronen des Resonators<sup>11)</sup> aus. III. Mechanische Störungen und Verzerrungen des Moleküls bedingen entsprechende Störungen der charakteristischen Schwingungen. IV. Bei den Schwingungen des Gemeinschafts-Resonators treten auch die von diesen Elektronen zusammengehaltenen Atome in harmonische Schwingung, so daß jeder Frequenz des Gemeinschafts-Resonators eine zusammengekoppelte infrarote Atomfrequenz entspricht. V. Die in jedem Augenblick von den Elektronen absorbierte Licht-Energie wird dadurch von dem Atomgerüst vollständig verschluckt und in Wärme bzw. potentielle Lage-Energie verwandelt.

Dies genügt für den Chemiker. Der heuristische Wert dieser Theorie liegt vor allem in ihrer bestechenden Einfachheit, die dem Chemiker erlaubt, sie ohne jeglichen mathematischen Apparat zu benutzen, neue Erscheinungen vorauszusagen bzw. neuen Beziehungen nachzuspüren, wie an der Hand der vorangehenden und nachfolgenden Arbeiten<sup>12)</sup> zur Genüge erwiesen ist.

Cluj, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

**356. Dan Rădulescu und F. Bărbulescu: Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptions-Resonatoren der organischen Chromophore, IX. Mitteil.: Extinktions-Kurven einiger  $\omega, \omega'$ -Diphenyl-polyene.**

(Eingegangen am 27. Mai 1931.)

Fortlaufend konjugierte Doppelbindungen vom Typus  $C:C:C:C:C:$  ,

1 2 3 4 5 n

sei es in offener Kette (Crocetin, Bixin, Carotinoide), sei es zu beliebigen Ringen geschlossen (Naphthacen, Perylen usw.) bedingen das Auftreten eines charakteristischen Absorptions-Spektrums mit 3–5 gut ausgebildeten Banden (Fig. I, Kurve V und VI). Es drängt sich die theoretisch wichtige Frage auf: „Wieviele Elementar-Resonatoren n, in offener Kette, sind zur Ausbildung eines solchen Spektrums nötig?“

<sup>11)</sup> s. Mitteil. XIII, S. 2243.

<sup>12)</sup> s. z. B. auch die eigenartigen Ergebnisse der Arbeit S. Secareanu. B. 64, 834–842 [1931].