

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 Resonators¹¹⁾ 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 Arbeiten¹²⁾ 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 ω, ω' -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. 1, 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?“

¹¹⁾ s. Mitteil. XIII, S. 2243.

¹²⁾ s. z. B. auch die eigenartigen Ergebnisse der Arbeit S. Secareanu. B. 64, 834—842 [1931].

Die Antwort läßt sich experimentell erbringen, wenn es gelingt, eine immer längere Kette solcher Elementar-Resonatoren mit identischen Gliedern

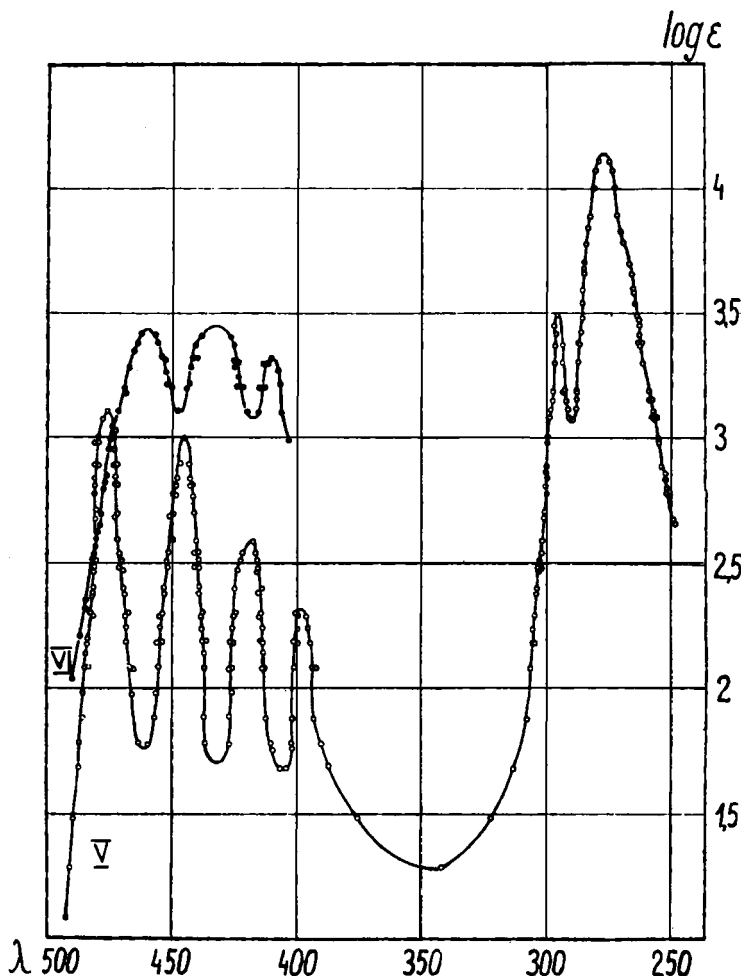


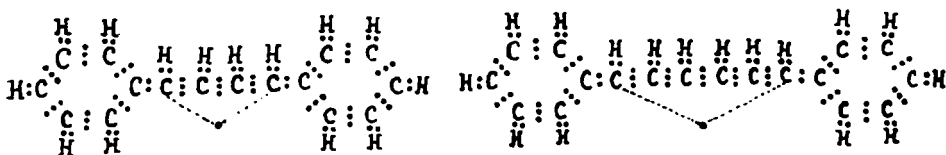
Fig. 1. Kurve V: Naphthalen (V_{λ}) —○—○—○—
Kurve VI: Crocetin (VI) —●—●—●—

aufzubauen und die Änderung des Spektrums messend zu verfolgen. Nun liegt eine solche Reihe schon vor: Es sind R. Kuhns ω,ω' -Diphenyl-polyene¹⁾.

Wir haben vorerst nur die Extinktions-Kurven der folgenden vier Vertreter bestimmt: 1.4-Diphenyl-butadien (I), 1.6-Diphenyl-hexatrien (II), 1.8-Diphenyl-oktatetraen (III) und 1.12-Diphenyl-dodekahexaen (IV). Wie aus den Figuren 2, 3 und 4 ersichtlich ist, bestätigt sich

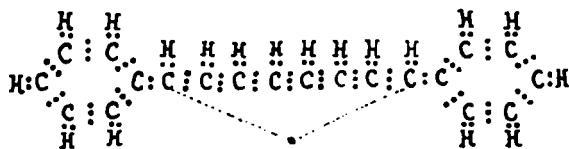
¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87—116 [1928].

auch hier der Satz, daß sich mit der Anzahl der Elementar-Komponenten die Wellenlänge des Extinktions-Maximums vergrößert. Weiter scheinen unter

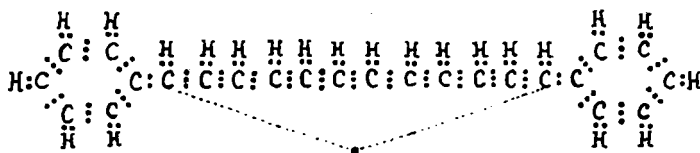


I. 1,4-Diphenyl-butadien.

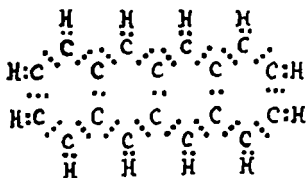
II. 1,6-Diphenyl-hexadien.



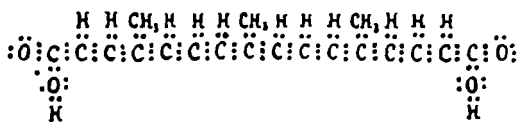
III. 1,8-Diphenyl-oktatetraen.



IV. 1,12-Diphenyl-dodekahexaen.



VA. Naphthalen.



VI. Crocetin.

solchen Bedingungen für das Zustandekommen eines ausgesprochenen Crocetin-Spektrums mindestens 11 zusammengekoppelte Elementar-Resonatoren, d. h. mindestens 6 fortlaufend konjugierte Doppelbindungen, nötig zu sein.

Zwei Doppelbindungen weisen nur eine einzige strukturlose Bande auf (Fig. 2, Kurve I). Schon bei 3 Doppelbindungen skizziert sich die erste Abspaltung in Banden, die beim 1,8-Diphenyl-oktatetraen schon genügend fortgeschritten ist, ohne aber echte Crocetin-Struktur aufzuweisen.

Beschreibung der Versuche.

Die Substanzen sind nach R. Kuhns Vorschriften dargestellt und sehr sorgfältig gereinigt worden. Für die Extinktions-Messungen benutzten wir einen Quarz-Spektrographen von Zeiß mit Hüffner-Löwe-Rhombus,

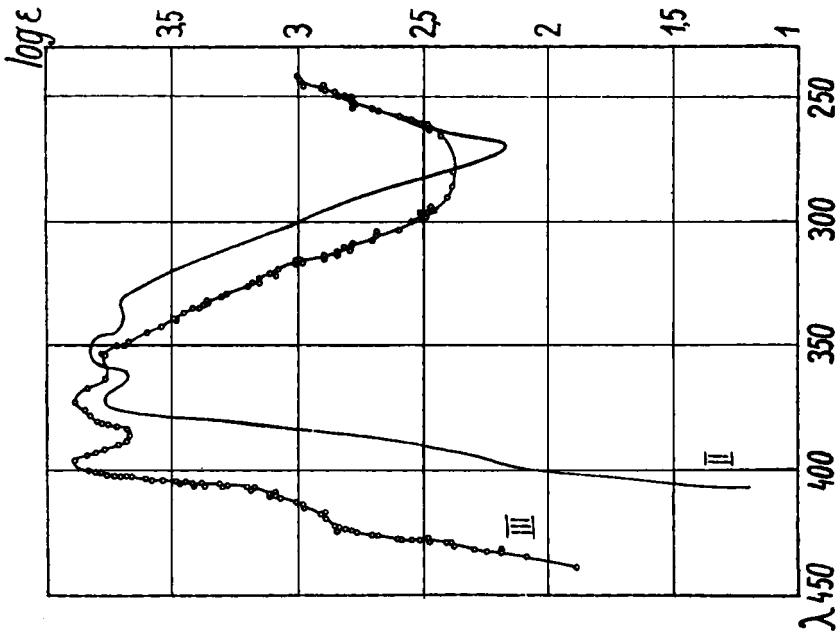


Fig. 3. Kurve II: 1,6-Diphenyl-hexatrien
Kurve III: 1,8-Diphenyl-oktatetraen

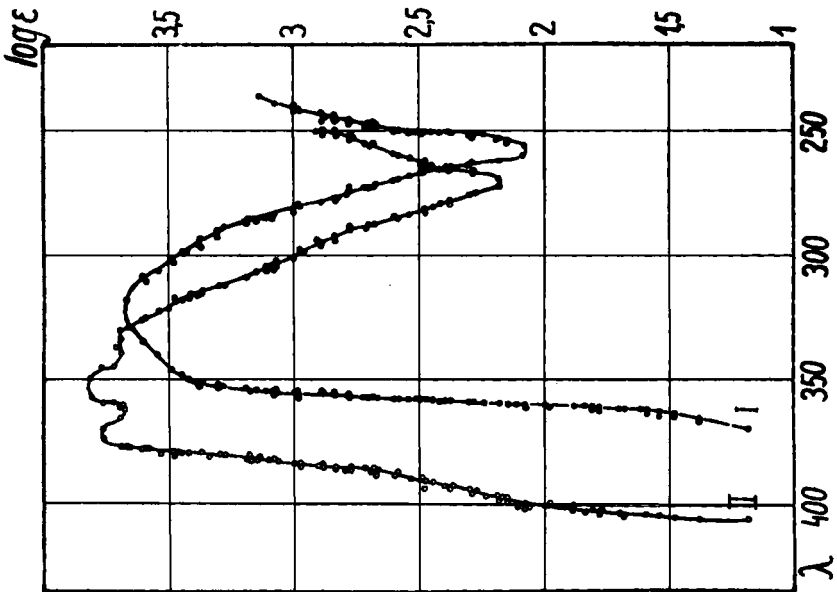


Fig. 2. Kurve I: 1,4-Diphenyl-butadien —●—●—
Kurve II: 1,6-Diphenyl-hexatrien —○—○—

Scheibeschon Cuvetten und rotierendem Sektor. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen Wolfram-Elektroden. Für die Messungen

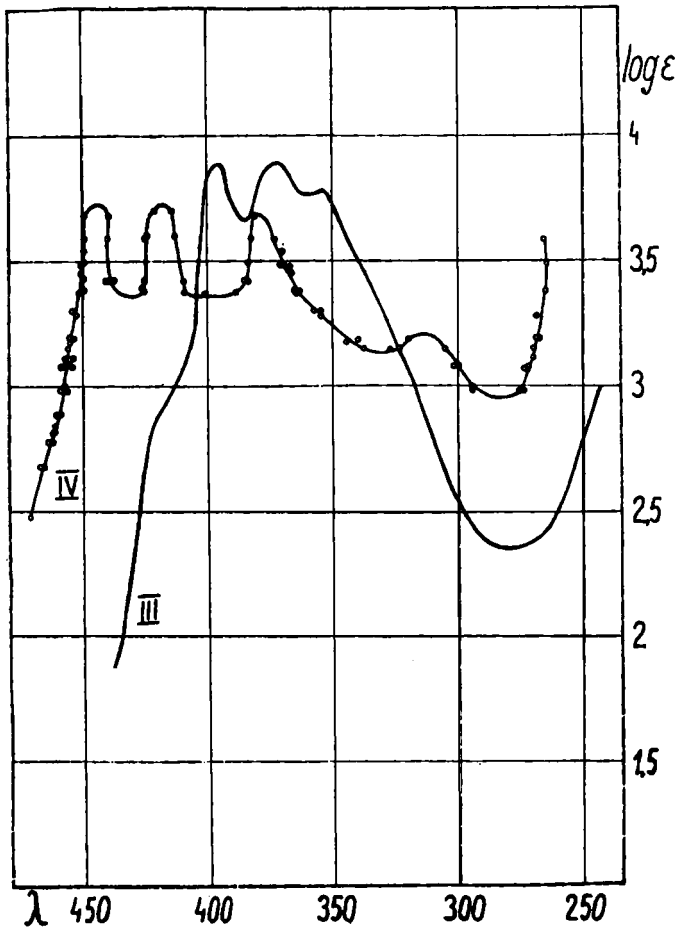


Fig. 4. Kurve III: 1,8-Diphenyl-oktatetraen ———
Kurve IV: 1,12-Diphenyl-dodekahexaen -●-●-

im Sichtbaren wurde auch das lichtstarke, festarmige Spektroskop mit 90°-Ablenkung und mit Wellenlängen-Trommel von Zeiß benutzt, wobei der photometrische Vergleich der Felder subjektiv erfolgte. In allen Fällen ergab sich ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Werten.

Die Werte von ϵ entsprechen der Formel $\log \epsilon = \log \log a - \log c - \log d$, wo a den Nenner der Abschwächung und d die in Millimetern gemessene Schichtdicke darstellt.

Dieselbe Meßmethode wurde in allen nachfolgenden Arbeiten benutzt.