

bis Spalt möglichst klein gewählt, mit Schichtdicken  $< 1,0$  mm und in stark durchlässigen Lösungsmitteln (wie Hexan) gearbeitet wird. Auch hier müssen die Platten sensibilisiert werden. Die Dispersion dieses Apparates ist grösser als beim Vakuumspektrographen; sie beträgt zwischen 1850 und 2000 Å etwa 11 Å je mm.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

### 37. Lichtabsorption von Acetonlösung im kurzwelligen Ultraviolett

von H. Mohler.

(15. II. 37.)

Aceton zeigt nach *H. Ley* und *B. Arends*<sup>1)</sup> neben dem bekannten Carbonylband bei  $\sim 275$  m $\mu$  eine zweite Bande bei 187 m $\mu$  ( $\log \epsilon \sim 2,95$ )<sup>2)</sup>. Die erste Bande ist auch im dampfförmigen Aceton, selbst bei geringen Drucken, strukturlos. Bei Absorptionen im Gebiet von  $\sim 275$  m $\mu$  wird nach *G. Scheibe*<sup>3)</sup> die Molekel durch den Elektronensprung nicht in einen stabilen höheren Zustand übergeführt, sondern erlangt eine Energie, die zur Dissoziation der Molekel ausreicht. In diesem oberen Zustand herrscht keine Quantelung, denn der Übergang ist durch verschiedene Energien möglich, weshalb durch die Absorption ein kontinuierliches Band ohne Feinstruktur auftritt. Das Band entsteht möglicherweise durch „verbotene Übergänge“<sup>4)</sup>.

Das kurzwellige Band bei 187 m $\mu$  lässt sich nach *G. Scheibe* und *C. F. Linström*<sup>5)</sup> im dampfförmigen Aceton in drei diskrete Banden zerlegen, die bei 195 m $\mu$  ( $51300$  cm<sup>-1</sup>), 191 m $\mu$  ( $52300$  cm<sup>-1</sup>) und 187 m $\mu$  ( $53400$  cm<sup>-1</sup>) liegen. Die erste Bande ist schärfer als die zweite, während die dritte Verwaschung erkennen lässt. *Scheibe*<sup>6)</sup> diskutiert die Möglichkeit der Zuordnung dieser Banden zur CH<sub>3</sub>- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppe, wobei die Nachbarschaft weiterer Atomgruppen, wie  $> C=O$  (oder  $> C=C <$ , auch  $-J$ ) erforderlich scheint, während *Ley* und *Arends*<sup>7)</sup> von der Absorption des Carbonylchromophors sprechen.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **12**, 132 (1931).

<sup>2)</sup> Die Kurve ist in *Helv.* **19**, 1222 (1936) wiedergegeben.

<sup>3)</sup> *G. Scheibe* und *W. Frömel*, Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- und Jahrb. der chem. Physik, Bd. 9, Abschn. IV, Leipzig (1936).

<sup>4)</sup> *G. Scheibe* und *W. Frömel* loc. cit.

<sup>5)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **12**, 387 (1931).

<sup>6)</sup> *G. Scheibe* und *C. F. Linström*, loc. cit.; *G. Scheibe* und *H. Grieneisen*, Z. physik. Ch. [B] **25**, 52 (1934); *G. Scheibe* und *W. Frömel*, loc. cit.

<sup>7)</sup> loc. cit.

Das flüssig und dampfförmig weitgehend untersuchte Aceton schien uns nun zur Prüfung des Auflösungsvermögens der in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Apparaturen geeignet, wobei natürlich nur das kurzwellige Band interessierte. Bei unsern Versuchen konnten wir die Feststellung von *Ley* und *Arends* am gelösten Aceton bestätigen, aber ausserdem beobachten, dass das Band bei  $187\text{ m}\mu$  auch in Hexanlösung Feinstruktur aufweist (Fig. 1;  $\log \varepsilon =$  molarer Extinktionskoeffizient). Das Minimum finden wir wie *Ley* und *Arends* bei  $\sim 210\text{ m}\mu$ . Von hier steigt die Kurve steil an, um bei  $195\text{ m}\mu$  ein feines, schmales Band von  $5\text{--}7\text{ \AA}$  Breite ( $\log \varepsilon \sim 2,6$ ) erkennen zu lassen. Hierauf führt die Kurve zu einem breiteren Band, dessen Maximum bei  $187\text{ m}\mu$  ( $\log \varepsilon \sim 2,9$ ) liegt. Mit einem Apparat grösserer Dispersion sollte es möglich sein, das Hauptband auch in Lösung weiter aufzuteilen, wofür in unseren Aufnahmen mit einem Spektrographen von verhältnismässig geringer Dispersion bereits Andeutungen vorhanden sind.

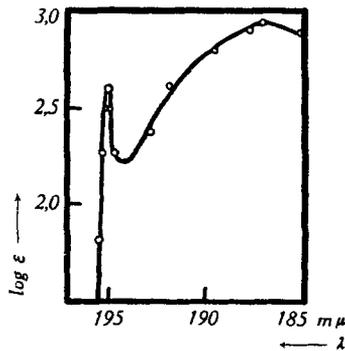


Fig. 1.  
Aceton in Hexan.

Das schmale Band ist mit grosser Wahrscheinlichkeit mit dem von *Scheibe* und *Linström* im dampfförmigen Aceton bei  $195\text{ m}\mu$  festgestellten Schwingungsband zu identifizieren. Das Auftreten dieses Bandes in Lösung kann nicht überraschen, weil bei kleinen Schichtdicken das ohnehin dipolfreie Lösungsmittel weitgehend ausgeschaltet ist. Das schmale Band erhielten wir mit der Wasserstofflampe oder mit dem Aluminium-Funken als Lichtquelle (nicht aber mit dem Wolfram-Funken) in Lösungen von  $0,5\text{--}2,5\%$  mit Schichtdicken von  $0,01\text{--}0,13\text{ mm}$  und Expositionszeiten von  $40\text{--}180''$ , sofern für jede Aufnahme frische Lösungen verwendet wurden. In belichteten Lösungen trat das Band nicht auf.

Auf eine eingehende Diskussion der in Lösung erscheinenden Feinstruktur des kurzwelligen Absorptionsbandes treten wir hier

<sup>1)</sup> Helv. 20, 282 (1937).

nicht weiter ein, weil wir ja mit unseren Aufnahmen lediglich das Auflösungsvermögen unserer Apparaturen prüfen wollten, und eine Vertiefung in die Frage der Absorption des Acetons ausserhalb unseres jetzigen Arbeitsgebietes liegt. Immerhin glauben wir festhalten zu dürfen, dass schon das verschiedene Verhalten der beiden Absorptionsbanden des Acetons in Lösung es einer näheren Prüfung wert erscheinen lässt, ob man auch das kurzwellige Band als Band des Carbonylchromophors ansprechen kann. Uns scheint ein anderer Elementarakt vorzuliegen als beim langwelligen Band.

Die Auflösung des kurzwelligen Acetonbandes zeigt, dass die in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Apparaturen unseren Zwecken dienlich sind.

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Herrn *J. Sorge*.

### Experimenteller Teil.

Es gelangten zwei verschiedene Acetonpräparate zur Anwendung, ein älteres und ein Präparat von *Siegfried* „Aceton Sdp. 56—57 Ph. H. V.“, das wiederholt fraktioniert wurde. Sdp. 720 mm 54,6°. Das schmale Band bei 195 m $\mu$  wurde mit beiden Präparaten erhalten.

Die Aufnahmetechnik wurde in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben<sup>1)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

---

### 38. Chemische Kampfstoffe IV<sup>2)</sup>. Lichtabsorption von $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid im kurzwelligen Ultraviolett

von *H. Mohler*.

(15. II. 37.)

In der II. Mitteilung<sup>3)</sup> wurde die Vermutung ausgesprochen, dass  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (Lost=Yperit=Senfgas=Gelbkreuz) im kurzwelligen Ultraviolett selektiv absorbiere. Diese Annahme liess sich experimentell bestätigen. Wir finden in Hexan und in Äthylalkohol ein deutliches Absorptionsband bei 202 m $\mu$  ( $\log \epsilon_{\text{Hexan}} = 3,6_5$ ,  $\log \epsilon_{\text{Alkohol}} = 3,5_5$ ). Das Minimum liegt in Hexan bei 194 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,3$ ), in Alkohol bei 188 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,3$ ). Vom Minimum steigt die Kurve steil an, und es wird (besonders in Hexan) ein weiteres Band angedeutet, das wahrscheinlich bei 180 m $\mu$  liegt. Vor dem Anstieg zum ersten Absorptionsband finden sich zwei Inflexionen (Fig. 1).

---

<sup>1)</sup> Helv. **20**, 282 (1937).

<sup>2)</sup> III. Mitt. Helv. **19**, 1239 (1936).

<sup>3)</sup> Helv. **19**, 1222 (1936).