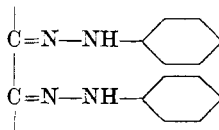


Die Kurve lässt sich nach Dr. *Mohler* wie folgt interpretieren:

Sie zeigt den Habitus des Osazonspektrums. Nach Messungen von *G. Hertzowna* und *L. Marchlewski*¹⁾ sind die Kurven von Glucosazon, Maltosazon, Arabinosazon und Rhamnosazon durch drei in den Gebieten zwischen 250—300, 300—350 und bei ~ 400 m μ auftretende Maxima ausgezeichnet, deren log ϵ -Wert zwischen 3,5 und 4,5 liegt. Das langwelligere Maximum zeigt den höchsten Extinktionswert. Das gleiche beobachtet man bei dem vorliegenden Osazon. Die Maxima liegen bei 266, 348 und 441 m μ und zeigen Extinktionswerte (log ϵ) von 4,18, 3,84 und 4,34, wobei wiederum dem langwelligsten Maximum der höchste log ϵ -Wert zukommt. Diese Maxima sind offenbar dem „Gemeinschafts-Resonator“²⁾



zuzuordnen. Je nach den Substituenten wird die Absorption dieses Resonators mehr oder weniger nach kürzeren oder längeren Wellen verschoben.

Neu ist bei dem hier gemessenen Osazon ein viertes Maximum im äussersten Ultraviolett (196 m μ). Die Kurven von *Hertzowna* und *Marchlewski* weisen dieses Maximum nicht auf, lassen jedoch in allen Fällen nach dem Band zwischen 250 und 300 m μ einen deutlichen Anstieg zu einem im kurzwelligen Ultraviolett liegenden vierten Band erkennen. Offenbar reichte der Spektralbereich der Apparaturen dieser Autoren zur Ausmessung des vierten Bandes nicht aus.

Herzlich danke ich Frl. Prof. *Woker*, Hrn. Prof. *Werder*, Sektionschef am Eidg. Gesundheitsamt, Hrn. Dr. *Mohler*, Stadtchemiker, Zürich und Hrn. Dr. *von Weber*, Kantonschemiker, Bern, für ihre gütige Hilfe bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes.

95. Über Ionenassoziation und Absorptionsspektrum

von H. v. Halban und B. Szigeti.

(3. VI. 37.)

Während die Ansicht, dass in verdünnten wässrigen Lösungen typische starke Elektrolyte praktisch vollständig dissoziiert seien, heute wohl allgemein anerkannt ist, haben zahlreiche Untersuchungen solcher Elektrolyte in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante unvollständige, zum Teil sogar verschwindend geringe Dissoziation ergeben. Und über die Natur des nichtdissoziierten Anteils in solchen Lösungen werden noch verschiedene Anschauungen vertreten: Einige Forscher machen keinen Unterschied zwischen der

¹⁾ Bull. Acad. Polon. Sci. Lettr. [A] 1934, 60; s. a. *Landolt-Börnstein*, Phys.-chem. Tab. 3, Erg.-Bd. 2. Teil.

²⁾ Dieser Ausdruck wurde von *D. Rădulescu*, Z. physik. Ch. [B] 5, 177 (1928), für komplizierte Gebilde von zusammengekoppelten Valenzelektronen eingeführt.

Bildung der undissoziierten Teilchen aus den Ionen bei starken Elektrolyten (typische Salze) einerseits und schwachen Elektrolyten (schwache Säuren und Basen) andererseits, indem sie in beiden Fällen die Entstehung von homöopolaren Molekeln annehmen. So schloss *Ulich*¹⁾ aus kolorimetrischen Beobachtungen, dass mit dem Übergang eines Pikrates in die undissoziierte Form ein Verschwinden der für das Pikration charakteristischen Bande verbunden sei, die die gelbe Farbe der wässrigen Pikratlösungen bedingt. (s. u. S. 748.) *Walden*, der den nichtdissoziierten Molekeln in solchen Lösungen homöopolare Natur zuschrieb, erblickte in diesen Beobachtungen eine wesentliche Stütze seiner Ansicht²⁾.

Dagegen vertreten *Kraus* und seine Mitarbeiter den Standpunkt, dass der nichtdissoziierte Anteil in solchen Lösungen aus „assozierten Ionenpaaren“ bestehe³⁾.

Diese Forscher haben u. a. auch die Dipolmomente von in Dioxan gelösten substituierten Ammoniumpikraten ermittelt und Werte erhalten, die erheblich grösser sind, als für homöopolare Molekeln zu erwarten wäre⁴⁾. Insbesondere ist das Dipolmoment der Pikrinsäure⁵⁾ wesentlich kleiner als die Dipolmomente der Pikrate.

H. v. Halban und *J. Eisenbrand*⁶⁾ hatten zur Deutung der Absorptionsspektren der Nitrate in konzentrierten wässrigen Lösungen, beziehungsweise in konzentrierten wässrigen Lösungen anderer, praktisch nicht absorbierender Salze, die Annahme der Bildung von assoziierten Ionenpaaren herangezogen. Sie konnten auch zeigen, dass das Absorptionsspektrum von quartären Ammoniumnitraten in Chloroform, wo diese Salze praktisch nicht dissoziiert sind, den Erwartungen entspricht, die man auf Grund dieser Auffassung haben musste: Die für das Nitration charakteristische Bande ist vollständig erhalten, nur ein wenig nach längeren Wellen verschoben. Bei der Bildung der (homöopolaren) nichtdissoziierten Molekeln der Salpetersäure und ihres Esters dagegen verschwindet diese Bande⁷⁾.

¹⁾ *H. Ulich*, Z. angew. Ch. **42**, 433, 1929; Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik **6**, II, 262.

²⁾ *P. Walden*, *H. Ulich* und *E. J. Birr*, Z. physikal. Ch. **131**, 31 (1928).

³⁾ Dieser Begriff wurde zuerst von *Bjerrum* (Kong. Danske Vidensk. Medd. Math. phys. Kl. **7**, Nr. 9/3 (1926)) für wässrige Lösungen der starken Elektrolyte eingeführt, allerdings in einer etwas andern Bedeutung, indem *Bjerrum* darunter nur jene Ionenpaare verstanden wissen will, bei denen der Abstand der beiden Ionen eine gewisse Grösse unterschreitet.

⁴⁾ Sie fanden für Tetra-isoamyl-ammoniumpikrat $17,8 \times 10^{-18}$, für Tri-isoamyl-ammoniumpikrat $13,3 \times 10^{-18}$.

⁵⁾ Wie uns Prof. *Kraus* brieflich mitteilte, beträgt die Molekularpolarisation der Pikrinsäure in Dioxan $110 \pm 1 \text{ cm}^3$. Daraus ergibt sich als Dipolmoment $2,31 \times 10^{-18}$.

⁶⁾ *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433 (1928); *H. v. Halban*, Z. El. Ch. **34**, 489 (1928).

⁷⁾ Damit stehen auch die Ergebnisse der Untersuchungen von *H. Schaumann*, Z. Physik **76**, 106 (1932) über die Absorptionsspektren der kristallisierten Nitrate in

Nach den oben erwähnten Beobachtungen von *Ulich* an Pikraten und besonders nach ihrer Deutung durch *Ulrich* und *Walden* schienen diese Salze sich ganz anders zu verhalten als die Nitrate. Wir haben deshalb eine systematische Untersuchung der Absorptionsspektren der Pikrate durchgeführt, und zwar einerseits in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante, in denen sie nach den Messungen von *Walden*, *Kraus* und ihren Mitarbeitern praktisch nicht dissoziiert sind¹⁾, und andererseits in konzentrierten wässrigen Lösungen nicht-absorbierender Salze, wie bei den Nitraten. Dabei hat sich vor allem ergeben, dass die Spektren der nichtdissoziierten Pikrate sich von dem Spektrum des Pikrations in Wasser nicht wesentlich unterscheiden: Die für das Ion charakteristische Bande ist je nach dem Kation mehr oder weniger verzerrt oder verschoben, aber diese Effekte sind relativ klein, d. h. von kleinerer Grössenordnung als der Effekt, der dem Übergang der Pikrinsäure in den nichtdissoziierten Zustand entspricht. (Vgl. z. B. Fig. 9.)²⁾

Ulich hatte festgestellt, dass eine Lösung von Tri-äthyl-ammoniumpikrat in Äthylenchlorid erheblich heller gefärbt ist, als eine gleichkonzentrierte von Tetra-äthyl-ammoniumpikrat. Er glaubte die Ursache dieses Verhaltens darin erblicken zu dürfen, dass das Tetrasalz, wie Leitfähigkeitsmessungen ergeben hatten, stärker dissoziiert ist und dass die nichtdissoziierten Molekeln solcher Salze ebenso, wie diejenigen der Pikrinsäure, homöopolare Molekeln sind, in deren Absorptionsspektrum die für das Ion charakteristische Bande fehlt.

Tatsächlich ist aber der Zusammenhang ein völlig anderer: In dem Absorptionsspektrum des Tri-äthyl-ammoniumpikrats in Äthylenchlorid ist die Bande völlig erhalten, aber gegenüber dem Spektrum des quaternären Salzes in demselben Lösungsmittel um etwa 2200 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben. Dieser Verschiebung entspricht die hellere Farbe³⁾.

Einklang. Dagegen kommen *Fromherz* und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. [B] 7, 439 (1930) [B] 9, 289 (1930), auf Grund von Untersuchungen von wässrigen Lösungen der Halogenide der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle zu dem Schluss, dass die dort beobachteten optischen Effekte nicht auf Bildung assoziierter Ionenpaare zurückzuführen seien.

¹⁾ Solche Lösungsmittel werden im folgenden der Kürze halber als „nichtdissoziierende Lösungsmittel“ bezeichnet.

²⁾ In den Figuren sind als Ordinaten die Logarithmen der molekularen Extinktionskoeffizienten ϵ , als Abszissen die Wellenzahlen aufgetragen. Ausserdem sind (oben) die Wellenlängen angegeben.

³⁾ Gegenüber dem Spektrum des Ions in Wasser ist das Spektrum des Tri-äthyl-ammoniumpikrats in Äthylenchlorid überhaupt nicht merklich verschoben!

Ganz analog wie die Pikrate verhalten sich die Salze der Naphtopikrinsäure und des 2,4-Dinitrophenols (Fig. 6, 7). Insbesondere unterscheidet sich das Spektrum des Tri-äthyl-ammonium-dinitrophenolats in Chloroform von demjenigen des Anions in Wasser praktisch überhaupt nicht! Die bisher besprochenen Tatsachen sind mit der Ansicht, dass diese Salze in nichtdissoziiertem Zustand aus homöopolaren Molekeln bestehen, unvereinbar, während sie durchaus dem entsprechen, was man bei der Bildung von assoziierten Ionenpaaren erwarten würde.

Für weitere Schlüsse ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Spektren der erwähnten Salze in nichtdissozierenden Lösungsmitteln sich zwar von denen der betreffenden Anionen in wässriger Lösung nicht wesentlich unterscheiden, indem die charakteristische Ionenbande erhalten und nur wenig verzerrt oder verschoben ist, dass aber je nach dem Kation individuelle Unterschiede geringerer Grössenordnung auftreten. Diese Unterschiede betragen zum Teil ein Vielfaches der Messfehler und sind sehr charakteristisch. Im Falle der Pikrate werden diese Effekte besonders deutlich dadurch, dass die beiden Banden, die in dem Spektrum der wässrigen verdünnten Lösung zu einer breiten Bande verschmolzen sind (vgl. Fig. 1), von

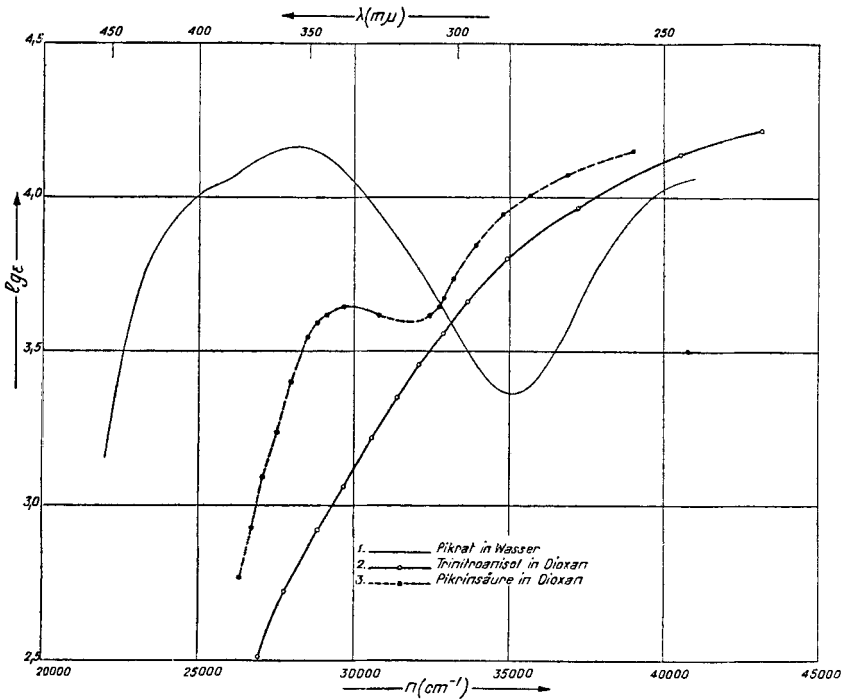


Fig. 1.

den verschiedenen Kationen verschieden beeinflusst werden! Wie Fig. 3 und 4 zeigen, sind diese beiden Banden in den Spektren aller Pikrate in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln mehr oder weniger deutlich getrennt. Aber der Betrag der Trennung ist je nach dem Kation erheblich verschieden: am geringsten beim Tetra-alkyl-ammoniumion, am grössten beim Ca^{++} - und Li^+ -Ion. Diese Trennung kommt dadurch zustande, dass die beiden Teilbanden von den verschiedenen Kationen individuell beeinflusst werden. Auffallend ist der Unterschied zwischen der Wirkung des Tetra-alkyl-ammoniumions einer- und des unsubstituierten oder nur teilweise substituierten Ammoniumions andererseits (vgl. besonders Fig. 2, ferner Fig. 4 und 5). Dieser Unterschied tritt auch bei den entsprechenden Naphtopikraten zutage (Fig. 7), wo die Bande nur einfach ist. Diesem Unterschied entspricht nun auch ein solcher im Dipolmoment: Nach *Geddes und Kraus*¹⁾ ist das Dipolmoment der Tetra-alkyl-ammoniumsalze wesentlich grösser als das der Tri-alkyl-ammoniumsalze. Man gelangt also zu dem Ergebnis, dass die nichtdissoziierten Anteile

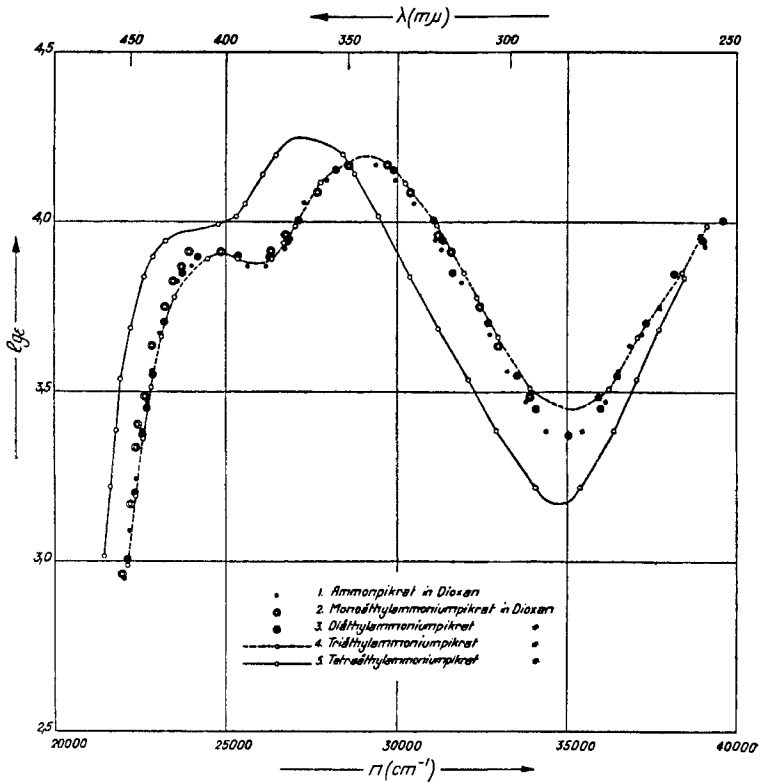


Fig. 2.

¹⁾ J. A. Geddes und C. A. Kraus, *Faraday* 32, 585 (1936).

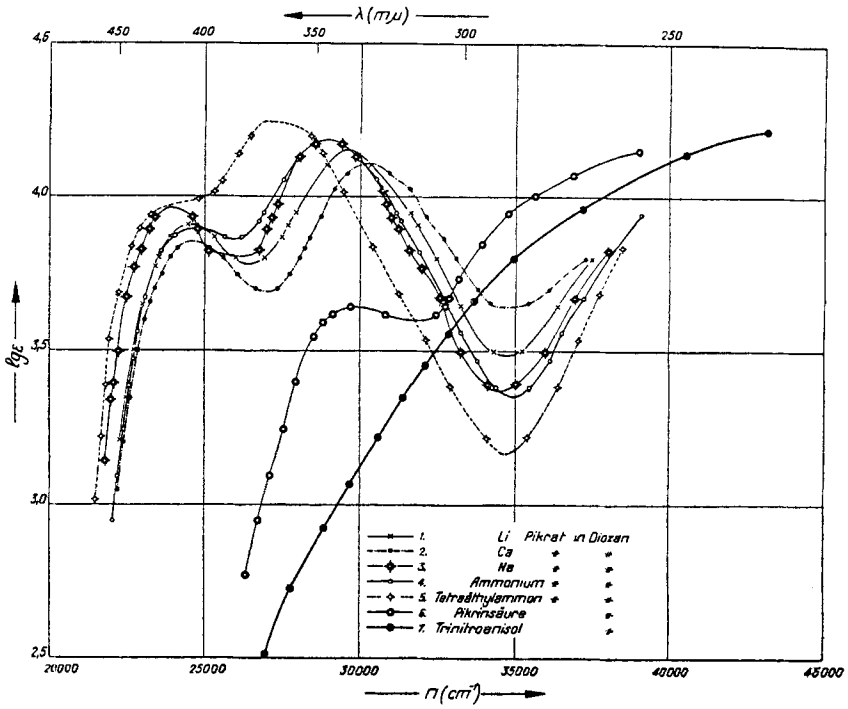


Fig. 3.

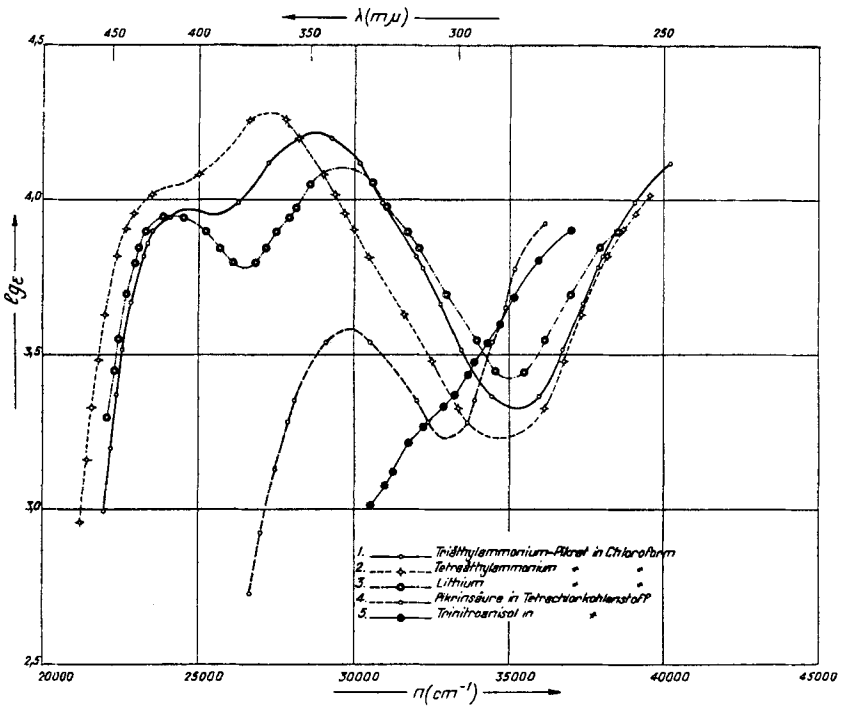


Fig. 4.

dieser Salze in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln heteropolarer Natur, d. h. assoziierte Ionenpaare sind und dass diese assoziierten Ionenpaare Spektren zeigen, die je nach dem Kation deutlich verschieden sind.

Es wäre von grossem Interesse, positiv festzustellen, dass diese individuellen optischen Effekte tatsächlich mit der Bildung des nichtdissoziierten Anteils parallel gehen. Das könnte aber nur in einem Lösungsmittel geschehen, in dem innerhalb des der Messung zugänglichen Verdünnungsbereiches eine wesentliche Veränderung des Dissoziationsgrades erfolgt. Dafür würden sich Dioxan-Wasser-Mischungen eignen¹⁾. Leider sind aber in diesen die Dissoziationsverhältnisse nur für Nitrate, nicht für Pikrate, gemessen.

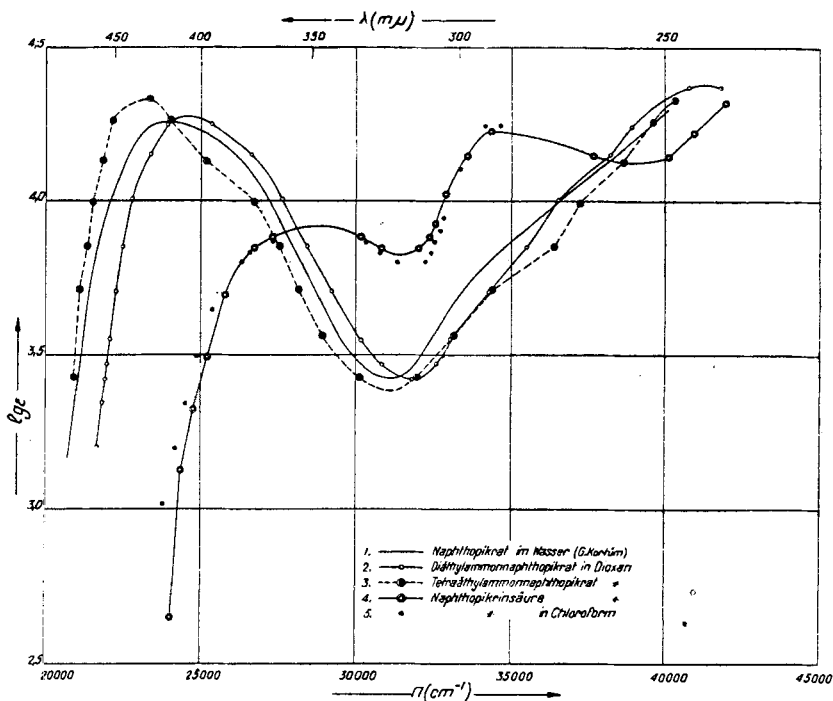


Fig. 7.

Nach Walden²⁾ erfährt die Dissoziation des Tetra-äthyl-ammonnumpikrates in Äthylchlorid eine erhebliche Änderung in dem für die Aufnahme der Absorptionsspektren geeigneten Konzentrationsbereich. Wir haben deshalb das Absorptionsspektrum dieses Salzes in diesem Lösungsmittel an 10^{-3} -n. und 10^{-5} -n. Lösungen aufgenommen. Diesen Konzentrationen entsprechen nach Walden

¹⁾ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, Am. Soc. 55, 21, 476, 1019, 3614 (1933).

²⁾ P. Walden, Z. physikal. Ch. 148, 45 (1930).

etwa 40%, beziehungsweise 90% Dissoziation¹⁾. (Fig. 5.) Der optische Effekt ist sehr gering. Das ist aber gerade bei dem Tetraalkyl-ammoniumsalz nicht überraschend: Grosses Dipolmoment, also grosser Abstand, geringe Deformation!²⁾

Um nun, wenn möglich, die oben diskutierten Fragen nach dem Zustand solcher Salze in konzentrierten wässrigen Lösungen entscheiden zu können, wurden auch hier, wie bei den Nitraten, die Spektren von wässrigen Lösungen aufgenommen, die Salze der betreffenden Kationen mit schwach absorbierendem Anion³⁾ in grossem Überschuss und daneben Salze der absorbierenden Anionen in geeigneter geringer Konzentration enthielten. Es ist von vornherein klar, dass dabei nur wesentlich kleinere Effekte auftreten können als in den nichtdissoziierenden Lösungsmitteln, weil sich in wässriger Lösung nur ein verhältnismässig geringer Anteil an assoziierten Ionenpaaren bilden wird. Die Ergebnisse dieser Versuche, die aus Fig. 8 zu entnehmen sind, lassen sich nun u. E. tatsächlich am besten durch die Annahme deuten, dass sich auch in Wasser die entsprechenden assoziierten Ionenpaare bilden.

Um die Effekte in übersichtlicher Weise vergleichen zu können, vergleicht man am besten die Spektren der Lösungen in Dioxan mit dem Spektrum des Ammoniumpikrates in diesem Lösungsmittel und die Spektren in den wässrigen Lösungen mit der Lösung des Pikrates in konzentrierter Ammoniumchloridlösung. Der Vergleich wird auf diese Weise vereinfacht, weil einerseits Ammoniumchlorid in Wasser praktisch keinen Einfluss auf das Spektrum des Pikrates hat und andererseits das Spektrum des Ammoniumpikrates in Dioxan sich von dem des Ions in Wasser nur wenig unterscheidet.

Am deutlichsten tritt dann der Parallelismus beim Lithiumion hervor: es erfolgt eine Auflösung der langwelligen Bande in zwei Banden, eine Verschiebung des Maximums (bei etwa 350 m μ) nach kürzeren Wellen, eine Erniedrigung dieses Maximums und eine Erhöhung des Minimums bei 290 m μ . Alle diese Effekte sind in Dioxan, wie zu erwarten, grösser als in der konzentrierten wässrigen Lösung.

Der Parallelismus beim Calciumion äussert sich in folgender Weise: Auflösung der Doppelbande, Erniedrigung des grossen Maximums, Erhöhung des Minimums bei 290 m μ . Allerdings tritt hier

¹⁾ Vgl. auch *N. L. Cox, C. A. Kraus, R. M. Fuoss, Faraday* 31, 749 (1935).

²⁾ Sobald Daten über die Dissoziationsgrade von nicht 4fachsubstituierten Ammoniumpikraten in Dioxanwassermischungen zur Verfügung stehen werden, sollen Spektren dieser Lösungen aufgenommen werden. Es wird sich dann zeigen, ob dort, wie nach dem Gesagten zu erwarten, dem Vorgang der Dissoziation ein stärkerer optischer Effekt entspricht.

³⁾ Natürlich wurde dann als „Lösungsmittel“ für das Vergleichsspektrum eine wässrige Lösung des betreffenden Zusatzsalzes von gleicher Konzentration verwendet.

auch ein Unterschied zutage: in Dioxan wird das grosse Maximum nach kürzeren Wellen verschoben, nicht aber in der konzentrierten wässrigen Lösung.

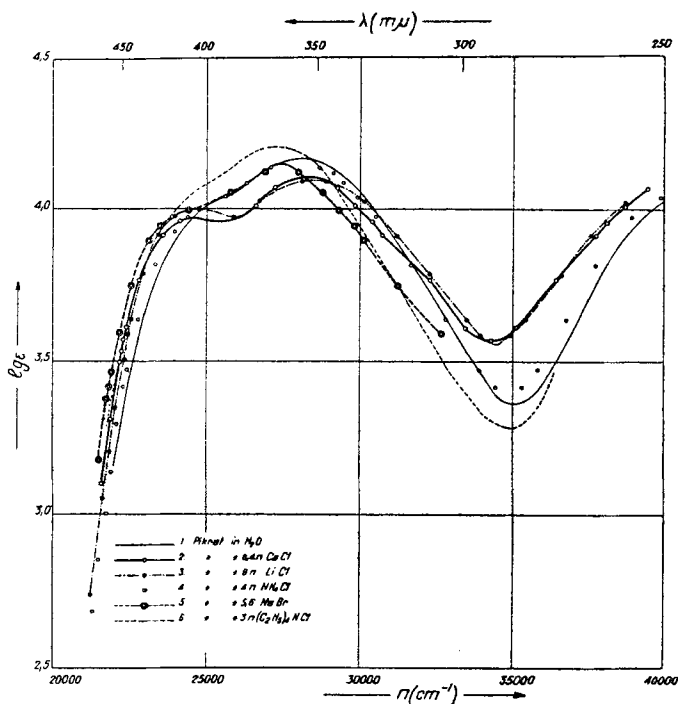


Fig. 8.

Beim Natriumion ist der Parallelismus weniger deutlich. Es tritt in beiden Fällen zwar eine Rotverschiebung der langwelligen Bande ein, dagegen erfolgt in der konzentrierten wässrigen Lösung auch eine Rotverschiebung der mittleren Bande, nicht aber in Dioxan. Unterhalb 300 $m\mu$ konnte das Spektrum in der wässrigen Natriumbromidlösung nicht ausgemessen werden, weil dort das Bromion schon zu stark absorbiert.

Tetra-äthyl-ammoniumion: Verschiebung nach Rot, Erhöhung des Maximums, Erniedrigung des Minimums, wobei auch hier die Effekte in Dioxan grösser sind als in Wasser¹⁾.

Die Frage, ob derartige Effekte in wässrigen Lösungen auf die Bildung assoziierter Ionenpaare zurückzuführen sind, wurde schon mehrfach diskutiert (s. o. S. 747) *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand* zogen,

¹⁾ Bezüglich des Spektrums in der konzentrierten (3-n.) Tetra-alkyl-ammoniumchloridlösung, das nur als vorläufig betrachtet werden darf, s. u. S. 761.

wie schon erwähnt, zur Deutung der bei den Nitraten in konzentrierten wässrigen Lösungen auftretenden Effekte diese Annahme heran. Es wurde aber schon damals betont¹⁾, dass daneben noch sekundäre Vorgänge, beziehungsweise andere Ursachen, sich geltend machen, da sich gezeigt hatte, dass die Anionen der zugesetzten Salze nicht ohne Einfluss sind.

G. Kortüm hat dann im hiesigen Institut sehr sorgfältig die Einflüsse von Zusätzen auf die Lichtabsorption verschiedener Anionen, besonders des 2,4-Dinitrophenolations untersucht²⁾. Er gelangte zu dem Schluss, dass die Bildung assoziierter Ionenpaare überhaupt keine wesentliche Rolle bei der Beeinflussung dieser Absorptionsspektren durch Fremdelektrolyte spiele. Diese Ansicht stützt sich vor allem auf die relativ starken Anioneneinflüsse. Die Effekte verschiedener zugesetzter Salze mit gleichem Kation sind nicht nur quantitativ verschieden, wie das schon früher beobachtet wurde, sondern in einzelnen Fällen (Li-Salze) zeigen sie sogar je nach dem Anion verschiedenes Vorzeichen. Für diesen scheinbaren Widerspruch zwischen den Ergebnissen von *Kortüm* einerseits, von *v. Halban* und *Eisenbrand*, sowie der vorliegenden Arbeit andererseits scheint es uns nun wesentlich, dass *Kortüm* die Änderungen der Extinktionskoeffizienten nur bei zwei Wellenlängen auf beiden Seiten der Bande weit vom Maximum (photoelektrisch) gemessen hat. Die Effekte scheinen dort nicht so charakteristisch für das Kation zu sein, wie in der Gegend der Maxima. Eine weitere Klärung dieser Frage dürfte sich ergeben, wenn die vorliegende Untersuchung auf Zusatzsalze mit verschiedenen Anionen ausgedehnt wird³⁾.

H. v. Halban und *J. Eisenbrand*⁴⁾ hatten bei der Diskussion der Spektren der Nitrate in konzentrierten wässrigen Salzlösungen alle Effekte auf das Spektrum der verdünnten wässrigen Lösung bezogen.

*E. Lederle*⁵⁾ hat darauf hingewiesen, dass darin insofern eine Willkür läge, als das Spektrum der verdünnten wässrigen Lösung sicher nicht das ungestörte Spektrum des Nitrations darstelle, weil die Wasserdipole eine ähnliche Wirkung ausüben werden wie Ionen. Die Richtigkeit dieser Ausführungen soll nicht bestritten werden, aber solange nur wässrige Lösungen betrachtet wurden, war es

¹⁾ *H. v. Halban*, Z. El. Ch. **34**, 489 (1928).

²⁾ *G. Kortüm*, Z. physikal. Ch. [B] **30**, 317 (1935); **31**, 137 (1935).

³⁾ Immerhin sei darauf hingewiesen, dass nach den Untersuchungen von *J. Eisenbrand* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **146**, 111 (1930) z. B. beim Anion des p-Nitrophenols die Einwirkungen verschiedener Salze auf die Lichtabsorption sich als typische Kationwirkungen erwiesen, bei denen das Anion nur einen ganz geringen Einfluss hat.

⁴⁾ *H. v. Halban* und *J. Eisenbrand*, Z. physikal. Ch. **132**, 401, 433 (1928).

⁵⁾ *E. Lederle*, Z. physikal. Ch. [B] **10**, 121 (1930). Vgl. auch *G. Scheibe*, B. **58**, 586 (1925).

gleichgültig, auf welchen „Nullpunkt“ man die Verschiebungen der Bande bezog¹⁾.

Anders ist es bei den in der vorliegenden Untersuchung behandelten Effekten. Betrachtet man unsere Effekte unter diesem Gesichtspunkt, so ergibt sich folgendes. Wie wir sahen (s. o. S. 748), unterscheidet sich anscheinend das Spektrum des freien Pikrations in Äthylenchlorid nicht wesentlich von dem des assoziierten Tetra-äthyl-ammoniumpikrats und erscheint gegenüber dem der verdünnten wässerigen Lösung nach Rot verschoben. Beides ist verständlich: einerseits ist die Deformation durch das Tetra-äthyl-ammoniumion relativ gering, entsprechend dem grossen Dipolmoment (vgl. o. S. 750), andererseits wird das Pikration auch durch Äthylenchlorid weniger deformiert als durch Wasser.

Dann erfolgen alle Verschiebungen gegenüber dem Spektrum des freien Ions in Äthylenchlorid nach kürzeren Wellen entsprechend stärkerer Deformation.

Es ist ferner bemerkenswert, dass die Spektren der nicht dissoziierten Salze zwar je nach dem Kation merklich verschieden sind, dass sich aber die Spektren für jedes einzelne Salz von Lösungsmittel zu Lösungsmittel nur wenig ändern. Auch das erscheint verständlich: im assoziierten Ionenpaar ist das Anion schon so stark deformiert, dass die Dipole des Lösungsmittels keinen erheblichen Einfluss mehr ausüben.

Ob und wie weit das Spektrum des freien Pikrations in Äthylenchlorid gegenüber dem völlig ungestörten Spektrum in einem dipolfreien Lösungsmittel wie Hexan²⁾ bereits nach kürzeren Wellen verschoben ist, lässt sich nicht entscheiden, weil in solchen Lösungsmitteln diese Salze sehr wenig löslich und nicht merklich dissoziiert sind.

Einer besonderen Besprechung bedarf das Verhalten der freien Säuren. Die Lösungen der Pikrinsäure in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, hochkonzentrierter wässriger Salzsäure und trockenem Dioxan sind farblos und ihre Spektren unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander³⁾. (Vgl. Fig. 9.) Auffallend ist, dass in der Gegend der kürzerwelligen Teilbande der langwelligen Bande (bei

¹⁾ Nur bei der späteren (Z. physikal. Ch. [A] 146, 294 (1930)) Einbeziehung der Lösungen des Tetra-propyl-ammoniumnitrats in Chloroform wäre die Frage zu entscheiden, ob es sich um eine Rotverschiebung der Bande durch die Bildung der assoziierten Ionenpaare oder darum handelt, dass Chloroform infolge seiner geringeren Dipolwirkung die Bande weniger nach kürzeren Wellen verschiebt als Wasser.

²⁾ Vgl. G. Scheibe, B. 58, 586 (1925).

³⁾ Das gilt vor allem für das Maximum in der Gegend von $340\text{ m}\mu$. Der Anstieg zu dem kurzwelligen Maximum (das nicht erreicht wurde) wird durch Tetrachlorkohlenstoff (auch durch Hexan, vgl. J. Eisenbrand und H. v. Halban, Z. physik. Ch. [A] 146, 101 (1930)) etwas nach kürzeren Wellen verschoben, wodurch das Minimum in diesen Lösungsmitteln stärker ausgeprägt erscheint.

etwa 340 m μ) in allen genannten Lösungen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maximum auftritt, das allerdings eine wesentlich geringere Höhe erreicht als in den Lösungen der Salze. In der Gegend der längerwelligen Teilbande dagegen absorbieren diese Lösungen überhaupt nicht¹⁾.

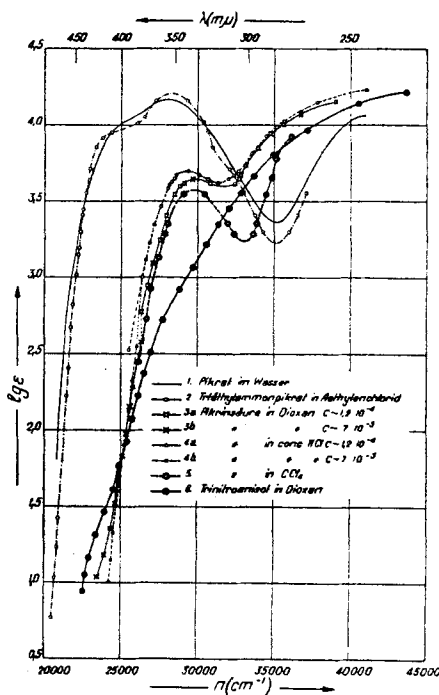


Fig. 9.

¹⁾ Daraus geht vor allem hervor, dass den beiden Teilbanden wesentlich verschiedene Funktionen entsprechen: Die langwelligere Teilbande tritt nur in Spektren von Lösungen auf, die (freie oder assoziierte) Ionen enthalten, die kurzwelligere dagegen auch in den Lösungen der Säure, deren Molekeln, wie aus dem Dipolmoment hervorgeht, homöopolar sind; dagegen ist im Spektrum des Trinitro-anisols auch die kurzwellige Teilbande verschwunden: Dort zeigt sich nur der Anstieg zu dem im kurzwelligen Ultraviolett liegenden Maximum. Auf die Tatsache, dass bei der Pikrinsäure wie bei den Thio-säuren das Spektrum des Esters sich von dem der nichtdissoziierten Säure wesentlich unterscheidet, wurde schon früher hingewiesen. (*H. v. Halban, A. Mackert und H. Ott, Z. El. Ch.* **29**, 445 (1923); *J. Eisenbrand und H. v. Halban, Z. physikal. Ch. [A]* **146**, 101, (1930).) Das Dinitrophenol zeigt noch eine Andeutung dieses Verhaltens (Fig. 6): Die langwellige Bande des Ions besteht offenbar auch aus 2 Teilbanden, und in dem Spektrum des Dinitrophenols selbst ist die kurzwelligere Teilbande noch angedeutet.

D. Rădulescu und V. Alexa (Buletinul Societății de Chimie din România, Anul XVII, Nr. 1—2, 69 (1935), wo die früheren Veröffentlichungen von *D. Rădulescu* und seinen Mitarbeitern angeführt sind) schreiben in ihren interessanten Arbeiten über die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Konstitution dem Ion, beziehungsweise der nichtdissoziierten Molekel solcher Nitroverbindungen elektromere Formeln zu.

J. Molnár (C. r. **201**, 59 (1935)) glaubt, das Verhalten der Pikrinsäure in Abhängigkeit vom p_H in wässrigen Lösungen durch die Annahme von 7 Formen darstellen zu müssen,

Es hat sich nun gezeigt, dass ein sehr geringer Gehalt an Wasser in Dioxan genügt, um die Lösungen der Pikrinsäure gelb erscheinen zu lassen und ihr Spektrum wesentlich zu verändern (vgl. Fig. 10). Ebenso ist eine verdünnte Lösung in trockenem Äther farblos und wird durch einen Zusatz von 0,5% Wasser deutlich gelb gefärbt. Diese Erscheinungen waren dadurch aufgefunden worden, dass sich anfangs das Spektrum der Lösungen der Säure in Dioxan nicht gut reproduzieren liess. Dies gelang erst, als das Dioxan über Bariumoxyd destilliert und die Lösung während der Aufnahmen vor Feuchtigkeit geschützt worden war. Der Wassergehalt der vorher untersuchten Lösungen dürfte (auf Grund des spektralen Effektes geschätzt) 0,3 bis 0,5% betragen haben. Phosphorpentoxyd entfernt die gelbe Farbe solcher Lösungen augenblicklich.

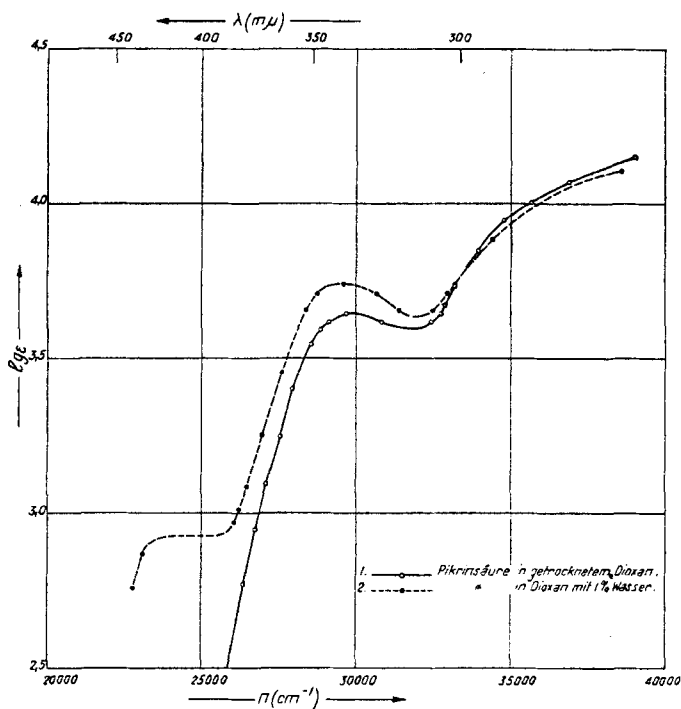


Fig. 10.

denen ebenso viele verschiedene Strukturformeln entsprechen! Wie eine in diesem Institut ausgeführte Untersuchung von *H. Kortschak* (Diss. Zürich 1936) zeigte, treffen u. a. die Löslichkeitsdaten, von denen *Molnár* ausgeht, nicht zu. Auf alle Widersprüche, zu denen die Auffassung *Molnár's* führt, kann hier nicht eingegangen werden, es sei nur im Zusammenhang mit unseren Messungen auf einen davon hingewiesen: *Molnár* nimmt zur Deutung des Spektrums von Pikrinsäure in konz. Salzsäure die Bildung einer Verbindung aus diesen beiden Säuren an. Es genügt, um die Unhaltbarkeit dieser Annahme darzutun, darauf hinzuweisen (Fig. 9), dass das Spektrum der Pikrinsäure in konz. Salzsäure sich von dem in Dioxan kaum merklich unterscheidet!

Der Versuch, diese Erscheinungen zu deuten, stösst vorläufig auf gewisse Schwierigkeiten. Auch muss das Tatsachenmaterial noch erweitert werden. Eines steht fest: Der Einfluss des Wassers kann nicht auf elektrolytischer Dissoziation beruhen, denn nach den Untersuchungen von Kraus und Fuoss¹⁾ ist in Dioxan mit 1% Wasser selbst die Dissoziation von Tetra-alkylammoniumnitrat noch verschwindend klein.

Die nächstliegende Annahme scheint uns zu sein, dass sich ein nichtdissoziiertes Hydroxoniumpikrat bildet, dessen Spektrum denen der andern nichtdissoziierten Pikrate ähnlich sein müsste. Das würde sowohl den Anstieg der Absorption im Gebiet der kürzerwelligen Teilbande (bei 340 $m\mu$) wie das Neuauftreten der Absorption im Gebiete der längerwelligen Teilbande (bei 410 $m\mu$) erklären.

Dagegen erklärt diese Annahme noch nicht das Verhalten dieser Lösungen, das sich bei der photoelektrischen Untersuchung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (blaue Quecksilberlinie) von der Konzentration des Wassers, beziehungsweise der Pikrinsäure zeigte. Es ergab sich nämlich, dass einerseits der Wert von ϵ bei steigendem Wasserzusatz (der Wassergehalt wurde bis 20% gesteigert) immer weiter wächst und dass er andererseits bei gegebenem Wassergehalt mit zunehmender Konzentration der Pikrinsäure stark abnimmt. Beide Tatsachen lassen sich, wie eine einfache Rechnung zeigt, mit der Annahme eines dem Massenwirkungsgesetz auch nur angenähert gehorchenden Gleichgewichts zwischen Pikrinsäure, Wasser und Hydroxoniumpikrat (bei grossem Wasserüberschuss!) nicht in Einklang bringen.

Auch ein Zusatz von Alkohol (1%) zu einer Lösung der Pikrinsäure in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ruft Gelbfärbung hervor. Ob dies eine Wirkung des Alkohols oder der darin enthaltenen Spuren von Wasser war, muss noch untersucht werden.

Auch die Naphtopikrinsäure zeigt einen derartigen Effekt (Farbvertiefung bei Wasserzusatz zu der Lösung in Dioxan). Die Lösungen dieser Säure sind auch in wasserfreien Lösungsmitteln gelb gefärbt, weil ihr ganzes Spektrum gegenüber dem der Pikrinsäure nach Rot verschoben ist.

Beim Dinitrophenol dagegen konnten wir bisher einen derartigen Effekt nicht feststellen.

Experimentelles.

Es wurde nach der bereits beschriebenen Methode²⁾ gearbeitet. Die Genauigkeit der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Spektren

¹⁾ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, Am. Soc. 55, 21, 476, 1019, 3614 (1933).

²⁾ H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti, Z. El. Ch. 42, 628 (1936). F. Almasy und G. Kortüm, Z. El. Ch. 42, 607 (1936). Angaben über die Einzelheiten der Arbeitsweise finden sich in der Dissertation von B. Szigeti, Zürich 1937, aus der die vorliegende Veröffentlichung einen kurzen Auszug darstellt. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass man beim Ausmessen der Platte mit dem Schwärzungsmesser auch Anhaltspunkte in bezug auf den Verlauf der Kurve zwischen den Messpunkten erhält.

ist aber durchwegs geringer als diejenige, die man mit der Methode erreichen kann. Da für die Probleme, um die es sich hier handelt, eine geringere Genauigkeit völlig ausreicht, wurden aus praktischen Gründen nicht immer die günstigsten Bedingungen eingehalten.

Um Zeit zu sparen, wurde mit einer Belichtungszeit von nur 30 Sek. gearbeitet, wodurch der Zeitfehler sich schon bemerkbar machen kann. Um trotzdem genügende Schwärzungen zu erzielen, wurde mit etwas weiterem Spalt gearbeitet, wodurch die Definition der Wellenlänge etwas ungenauer wird. Auch wurde nicht immer bei den günstigsten Schwärzungen und mit den günstigsten Sektoren gearbeitet. Immerhin erreichen die Fehler im Extinktionskoeffizienten nirgends 5%, ausser an den beiden Enden der Spektren: im langwelligen Gebiet, weil dort die Dispersion des Quarzspektrographen schon klein und das Wasserstoffspektrum weniger für die Photometrierung geeignet ist, im kurzwelligen, in den Fällen, wo das Lösungsmittel in diesem Gebiet stark absorbiert. Starke Absorption des Lösungsmittels kann Fehler verursachen einerseits, weil man durch sie genötigt werden kann, mit zu geringer Schwärzung zu arbeiten, andererseits, weil bei relativ starker Absorption des Lösungsmittels kleine Fehler in der Schichtdicke bei den Vergleichspektren erhebliche Fehler im Extinktionskoeffizienten zur Folge haben können.

Einer besonderen Bemerkung bedarf das Spektrum der Lösung des Pikrats in 3-n. wässriger Lösung von Tetra-äthyl-ammoniumchlorid (Fig. 8). Das Pikrat war in dieser Lösung durch Erwärmen gelöst worden. Nach dem Abkühlen wurde das Spektrum aufgenommen. Am andern Tage sah man, dass ein erheblicher Teil des Pikrats wieder auskrystallisiert war. Das aufgenommene Spektrum hatte den erwarteten Verlauf, lag aber um 0,16 (im $\log. \epsilon$) zu tief. Wir haben deshalb angenommen, dass das Pikrat bereits vor der Aufnahme auskrystallisiert war, was bei der geringen Menge (die ganze Einwage betrug 0,7 mg — Mikrowage) leicht unbemerkt bleiben konnte und deshalb die ganze Kurve um 0,16 nach oben gerückt. Dieses Spektrum kann deshalb nur als vorläufig angesehen werden. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, müsste der Versuch mit einer wesentlich verdünnteren Lösung des Pikrats und entsprechend grosser Schichtdicke wiederholt werden. Das würde eine grosse Menge des Chlorids erfordern, die augenblicklich nicht zur Verfügung stand.

Bezüglich der Reinheit der verwendeten Lösungsmittel und absorbierenden Stoffe kann auf die Angaben in der Dissertation verwiesen werden.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.