

# Die Ultraviolettabsorption einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von

MAX PESTEMER und JOSEF CECELSKY

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der  
Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

Der vorliegenden Arbeit lag der Wunsch zugrunde, aus dem Vergleich der Ultraviolett-Absorptionskurven von Diphenyl, Dinaphthyl, Anthrazen, Phenanthren und Perylen Schlüsse auf deren Struktur zu ziehen und insbesondere etwaige Anhaltspunkte zu gewinnen, ob das Perylen seinem Aufbau nach mehr dem Naphthalin- oder dem Anthrazentypus zuneigt. Zu diesem Behufe wurden die Ultraviolett-Absorptionsspektren der obgenannten Substanzen mit einem Quarzspektrographen, dessen Optik aus zwei Bergkristallprismen in Kornuscher Anordnung von 42 mm Höhe und 45 mm Kantenlänge und zwei Bergkristalllinsen von je 42 mm lichter Weite und einer Brennweite von je 22 cm besteht, aufgenommen. Die Einstellung der Plattenebene war derart gewählt, daß das Spektrum des Ultravioletts von zirka 2100 Å an und das des sichtbaren Lichtes bis zur gelben Doppellinie des Quecksilberbogenspektrums ( $\lambda = 2790 \text{ Å}$ ) in befriedigender Schärfe auf einer einzigen Platte abgebildet werden konnte. Seine Länge beträgt von 5500 bis 2250 Å 8.72 cm. Die Spaltbreite betrug bei allen Aufnahmen 0.05 mm.

Es gelangte die im Prinzip von MERTON<sup>1</sup> beschriebene und von A. WINTHER<sup>2</sup> auf das Ultraviolett übertragene Methode zur Anwendung, bei der die Absorptionsspektren der zu untersuchenden Substanz und des Lösungsmittels zeitlich hintereinander mit konstanter Lichtquelle aufgenommen werden und durch genaue

<sup>1</sup> TH. J. MERTON, Journ. Chem. Soc. London 103, 1931, S. 124.

<sup>2</sup> A. WINTHER, BAGGESGAARD-RASMUSSEN und F. SCHREINER, Zs. f. wiss. Photographie 22, 1922, S. 33; H. LEY, Handb. d. Physik (Springer, 1928) 19, S. 647.

Parallelverschiebung der Platte übereinander und möglichst scharf angrenzend zur Abbildung gebracht werden. Mittels eines feinschmigen, geschwärtzten Netzes von bekannter, im König-Martenschen Spektralphotometer ermittelter Extinktion, wird hiebei das das Lösungsmittel passierende Lichtbündel um einen bekannten Betrag geschwächt.

Es wurden drei geschwärtzte Kupferdrahtnetze von 10.000 bzw. 900 Maschen pro Quadratcentimeter verwendet, von denen

|      |   |     |            |                |
|------|---|-----|------------|----------------|
| Netz | I | die | Extinktion | $E_1 = 0.595,$ |
|      | „ | II  | „          | $E_2 = 1.186,$ |
|      | „ | III | „          | $E_3 = 1.284$  |

hatte.

Bei den Stellen gleicher Schwärzung zweier angrenzender Spektren muß die Extinktion des gelösten Stoffes gleich sein der des betreffenden Netzes. Aus dieser errechnet sich die dekadische Molextinktion  $\varepsilon$  nach der Formel  $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$ , wobei  $c$  die molare Konzentration der untersuchten Substanz,  $d$  die Schichtdicke der durchstrahlten Lösung in Zentimetern bedeutet<sup>3</sup>. Die Ermittlung der Wellenlängen der Stellen gleicher Schwärzung erfolgte visuell im Zeißschen Vergleichsmikroskop durch Abstandsbestimmung von einer leicht erkennbaren Bezugslinie.

Die so gewonnenen Werte wurden graphisch mittels einer Eichkurve, die an Hand der Spektren des Nickel- und Eisenfunken konstruiert worden war, in  $\lambda$ -Werte überführt.

Da sich aus Gründen der leichteren Vergleichbarkeit ein linienreiches Spektrum gut bewährt, wurde als Lichtquelle der Eisen-Nickel-Funke<sup>4</sup> gewählt.

Sämtliche Substanzen wurden in Hexan gelöst aufgenommen. Die Wahl fiel deshalb auf dieses Solvens, da nach den Untersuchungen KLINGSTEDTS<sup>5</sup> nur die Absorptionsspektren der in gesättigten Kohlenwasserstoffen gelösten Substanzen untereinander vergleichbar und am ähnlichsten den Dampfspektren sind. Diese Tatsache ist nach V. HENRI<sup>6</sup> mit der Abwesenheit eines Dipolmoments im Hexan in Verbindung zu bringen. (Ein Dipol-

<sup>3</sup> Siehe z. B.: J. EGGERT, Lehrb. d. phys. Chemie (Hirzel, 1926), S. 479.

<sup>4</sup> LEY und VOLBERT, Zs. f. wiss. Photographie 23, 1924, S. 41.

<sup>5</sup> KLINGSTEDT, Compt. rend. 174, S. 812.

<sup>6</sup> V. HENRI, Structure des molecules, S. 23 und 25.

moment könnte die Elektronenhülle deformieren und als Folge davon die Absorptionsspektren verändern.)

Die Absorptionsgefäße bestehen aus einem nach den Angaben SCHEIBES hergestellten Küvettensatz Zeißscher Ausführung, mit dem man Schichtdicken von 0·2 bis 100 *mm* in logarithmischer Abstufung herstellen kann. Die Küvetten wurden in einem Plotnikowschen Kippstativ <sup>7</sup> befestigt.

Die Belichtung wurde mittels einer vor dem Spaltkopf angebrachten schwenkbaren Scheibe vorgenommen. Die Belichtungszeiten, die bei den meisten Substanzen 30 Sekunden betragen, wurden mittels Stoppuhr gemessen. Der maximale Belichtungsfehler betrug 0·1 Sekunde und lag im Durchschnitt unter diesem Betrage. Kippstativ, Kondensorlinse, Blende sowie das Funkenstativ waren auf einer optischen Bank von Zeiß montiert, welche genau in der optischen Achse des Spektrographen aufgestellt war.

Auf die Herstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen wurde größte Sorgfalt verwendet, um eindeutig die Spektren der reinen Körper zu erhalten. Bei allen chemischen Operationen wurden zur Vermeidung von störenden Verunreinigungen Schlißapparaturen und zur Filtration Schottsche Glas-sintertiegel benützt.

Das Kahlbaumsche Präparat „Hexan aus Petroleum“ wurde in einer mit Fraktionierkolonne versehenen Schlißapparatur destilliert und die Hauptfraktion innerhalb 66—67° aufgefangen und vor der Verwendung im Spektrographen auf optische Leere geprüft.

*Diphenyl* (Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke) wurde unter Minderdruck viermal im Dreikugelrohre destilliert (F. P. 70° unkor.).

*α, α'-Dinaphthyl* wurde nach den Angaben ULLMANS und BIELECKIS <sup>8</sup> aus *α*-Naphthylamin hergestellt. *α*-Naphthylamin wurde mittels Sandmeyerscher Reaktion in *α*-Jodnaphthalin übergeführt.

<sup>7</sup> J. PLOTNIKOW, Photochem. Arbeitsmethoden im Dienste der Biologie aus E. ABDERHALDENS Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden. 3. Aufl., II., 1930, S. 1827; das Kippstativ wurde für Scheibesche Absorptions-Küvetten und optische Bank vom hiesigen Institutsmechaniker A. HARZL umkonstruiert und bewährte sich durch seine zweckmäßige und bequeme Handhabung.

<sup>8</sup> ULLMANN und BIELECKI, Ber. D. ch. G. 34, S. 2184.

Das so erhaltene Produkt wurde nach vorhergehender Destillation mit Kupferpulver vermengt und kurze Zeit auf 180° im Ölbad erhitzt. Durch Extraktion mit Alkohol läßt sich das  $\alpha, \alpha'$ -Dinaphthyl in großer Reinheit isolieren. Für die Aufnahme wurde jedoch noch sechsmal aus absolutem Alkohol und trockenem Petroläther umkristallisiert (F. P. 155° unkorrr.).

Da in dem von Kahlbaum bezogenen *Phenanthren* durch das Auftreten von Fluoreszenz Anwesenheit von Anthrazen festgestellt wurde, wurden 20 g in gesättigter xyloischer Lösung mittels einer Quecksilberdampfquarzlampe unter Bestrahlung zum Sieden erhitzt<sup>9</sup> (Dauer der Bestrahlung 17 Stunden), so lange bis die Fluoreszenz der Lösung unter Abscheidung von Dianthrazen und gleichzeitiger Farbvertiefung von farblos nach gelb, nicht mehr wahrnehmbar war. Dann wurde das Produkt nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol und Xylol einer viermaligen Vakuumdestillation im Dreikugelrohre unterworfen (F. P. 100°).

Das uns in entgegenkommender Weise von Prof. A. ZINKE zur Verfügung gestellte *Perylen* wurde vierzehnmal abwechselnd aus peinlichst gereinigtem Xylol, Toluol und Nitrobenzol umkristallisiert (F. P. 278°).

*Naphthalin* (Bez.: Kahlbaum für kalorimetrische Bestimmungen) wurde ohne weitere Reinigung aufgenommen.

Die oben beschriebene Apparatur wurde durch Vergleich der Werte für die Absorption von wässriger Kaliumnitratlösung, welche wir bei Testaufnahmen erhielten, mit den von LEY und VOLBERT<sup>4</sup> zusammengestellten, sowie durch die Übereinstimmung eines von uns aufgenommenen Naphthalinspektrums mit dem von G. LASZLO<sup>10</sup> geeicht. Die Fehlergrenze beträgt in den ansteigenden Ästen bis zu 2%, in den flachen Teilen der Maxima und Minima bis zu 5%. Die Messung kann jedoch durch Bestimmung mehrerer nahe beieinander liegender Punkte, wie dies in vorliegender Arbeit durchwegs gehandhabt wurde, durch Mittelwertbildung beträchtlich genauer gemacht werden.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1—5 wiedergegeben und in den Figuren 1 und 2 graphisch dargestellt.

<sup>9</sup> N. S. CAPPER und J. K. MARSH, Journ. Chem. Soc. London, 1926, S. 742.

<sup>10</sup> G. DE LASZLO, Z. f. phys. Chem. 118, 1925, S. 380.

Tabelle 1.

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Diphenyl in Hexan     |                            |               |           |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|-----------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ |
| 18                 | I                   | 100·1                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·158—1       | 3305      |
| 18                 | I                   | 50·76                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·454—1       | 3274      |
| 18                 | II                  | 100·1                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·458—1       | 3248      |
| 18                 | I                   | 20·09                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·854—1       | 3180      |
| 18                 | II                  | 20·09                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·155         | 3164      |
| 18                 | I                   | 9·99                  | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·158         | 3157      |
| 18                 | I                   | 5·02                  | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·458         | 3131      |
| 18                 | I                   | 9·99                  | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·460         | 3131      |
| 18                 | I                   | 2·517                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·758         | 3087      |
| 18                 | II                  | 5·02                  | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 0·760         | 3099      |
| 18                 | II                  | 2·517                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 1·060         | 3055      |
| 18                 | I                   | 1·010                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 1·155         | 3034      |
| 18                 | II                  | 1·010                 | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 1·456         | 3000      |
| 18                 | I                   | 0·4                   | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 1·557         | 2982      |
| 12                 | II                  | 50·76                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 1·670         | 2951      |
| 19                 | I                   | 50·76                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 1·852         | 2944      |
| 19                 | II                  | 100·1                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 1·856         | 2944      |
| 18                 | II                  | 0·4                   | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 1·858         | 2947      |
| 18                 | I                   | 0·2                   | $4 \cdot 13 \cdot 10^{-1}$ | 1·858         | 2947      |
| 12                 | II                  | 20·09                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·072         | 2907      |
| 19                 | II                  | 50·76                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 2·151         | 2902      |
| 19                 | I                   | 20·09                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 2·253         | 2887      |
| 12                 | II                  | 9·99                  | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·376         | 2877      |
| 19                 | II                  | 20·09                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 2·552         | 2863      |
| 19                 | I                   | 9·99                  | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 2·557         | 2862      |
| 14                 | II                  | 100·1                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  | 2·568         | 2867      |
| 12                 | II                  | 5·02                  | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·675         | 2846      |
| 19                 | II                  | 9·99                  | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 2·857         | 2829      |
| 19                 | I                   | 5·02                  | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 2·857         | 2824      |
| 14                 | II                  | 50·76                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  | 2·864         | 2826      |
| 12                 | II                  | 2·517                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·975         | 2818      |
| 19                 | II                  | 5·02                  | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 3·156         | 2804      |
| 12                 | II                  | 1·010                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 3·371         | 2783      |
| 19                 | II                  | 2·517                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 3·452         | 2768      |
| 19                 | I                   | 1·010                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 3·553         | 2747      |
| 14                 | II                  | 9·99                  | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  | 3·569         | 2754      |

(Zu Tabelle 1.)

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Diphenyl in Hexan     |                            |               |            |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|------------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$  |
| 12                 | II                  | 0·4                   | $5 \cdot 10^{-3}$          | 3·773         | 2716       |
| 19                 | II                  | 1·010                 | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 3·852         | 2695       |
| 14                 | II                  | 5·02                  | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  | 3·920         | 2693       |
| 19                 | I                   | 0·4                   | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 3·956         | 2666       |
| 12                 | II                  | 0·2                   | $5 \cdot 10^{-3}$          | 4·074         | 2666       |
| 14                 | II                  | 2·517                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  | 4·168         | 2648, 2260 |
| 19                 | II                  | 0·4                   | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 4·254         | 2582, 2348 |
| 19                 | I                   | 0·2                   | $1 \cdot 65 \cdot 10^{-3}$ | 4·257         | 2571, 2382 |

Tabelle 2.

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | $\alpha$ - $\alpha'$ -Dinaphthyl in Hexan |                            |               |           |
|--------------------|---------------------|---|----------------------------|---------------|-----------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm                     | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ |
| 17                 | I                   | 100·0                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 0·538         | 3941      |
| 17                 | I                   | 50·76                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 0·832         | 3742      |
| 17                 | III                 | 50·76                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 1·166         | 3516      |
| 17                 | I                   | 20·09                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 1·235         | 3491      |
| 15                 | II                  | 100·1                                     | $5 \cdot 10^{-3}$          | 1·375         | 3479      |
| 17                 | I                   | 9·99                                      | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 1·538         | 3417      |
| 17                 | III                 | 20·09                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 1·568         | 3415      |
| 15                 | II                  | 50·76                                     | $5 \cdot 10^{-3}$          | 1·670         | 3405      |
| 17                 | I                   | 5·02                                      | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 1·837         | 3377      |
| 17                 | III                 | 9·99                                      | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 1·872         | 3379      |
| 17                 | I                   | 2·517                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 2·138         | 3341      |
| 17                 | III                 | 5·02                                      | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 2·172         | 3342      |
| 15                 | II                  | 9·99                                      | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·376         | 3322      |
| 17                 | III                 | 2·517                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 2·471         | 3309      |
| 17                 | I                   | 1·010                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 2·534         | 3304      |
| 15                 | II                  | 5·02                                      | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·675         | 3289      |
| 17                 | III                 | 1·010                                     | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 2·868         | 3266      |
| 17                 | I                   | 0·4                                       | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 2·936         | 3261      |
| 15                 | II                  | 2·517                                     | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2·975         | 3256      |
| 17                 | I                   | 0·2                                       | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 3·237         | 3182      |
| 17                 | III                 | 0·2                                       | $1 \cdot 73 \cdot 10^{-2}$ | 3·270         | 3192      |
| 15                 | II                  | 1·010                                     | $5 \cdot 10^{-3}$          | 3·371         | 3172      |
| 16                 | II                  | 100·1                                     | $5 \cdot 10^{-5}$          | 3·375         | 3175      |

(Zu Tabelle 2.)

| Platen-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | $\alpha$ - $\alpha'$ -Dinaphthyl in Hexan |                           |               |                  |
|-------------------|---------------------|---|---------------------------|---------------|------------------|
|                   |                     | Schichtdicke<br>in mm                     | Konzentration<br>in Molen | lg $\epsilon$ | $\lambda$        |
| 17                | II                  | 0.2                                       | $1.73 \cdot 10^{-2}$      | 3.571         | 3128             |
| 16                | II                  | 50.76                                     | $5 \cdot 10^{-5}$         | 3.670         | 3100             |
| 15                | II                  | 0.4                                       | $5 \cdot 10^{-3}$         | 3.773         | 3039             |
| 16                | II                  | 20.09                                     | $5 \cdot 10^{-5}$         | 4.072         | 2975, 2747, 2400 |
| 15                | II                  | 0.2                                       | $5 \cdot 10^{-3}$         | 4.074         | 2985, 2397       |
| 16                | II                  | 9.99                                      | $5 \cdot 10^{-5}$         | 4.376         | 2367             |
| 16                | II                  | 5.02                                      | $5 \cdot 10^{-5}$         | 4.675         | 2350             |
| 16                | II                  | 2.517                                     | $5 \cdot 10^{-5}$         | 4.975         | 2316             |
| 16                | II                  | 1.010                                     | $5 \cdot 10^{-5}$         | 5.371         | —                |

Tabelle 3.

| Platen-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Anthrazen in Hexan    |                            |               |  |
|-------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|--|
|                   |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in Å                               |
| 10                | II                  | 100.1                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 1.375         | 3898   |
| 10                | II                  | 50.76                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 1.670         | 3877   |
| 10                | II                  | 20.09                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2.072         | 3847   |
| 10                | II                  | 9.99                  | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2.376         | 3838   |
| 11                | II                  | 100.1                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 2.568         | 3822, 2880, 2563                             |
| 10                | II                  | 5.02                  | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2.675         | 3827, 2917, 2725                             |
| 11                | II                  | 50.76                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 2.864         | 3817, 3008, 2692                             |
| 23                | I                   | 100.1                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-3}$ | 2.921         | 3808, 3033, 2659                             |
| 10                | II                  | 2.517                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 2.975         | 3813, 3037, 2666                             |
| 23                | I                   | 50.76                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 3.215         | 3792, 3170, 2631                             |
| 23                | III                 | 100.1                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 3.256         | 3792, 3178, 2617                             |
| 11                | II                  | 20.09                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 3.266         | 3796   |
| 10                | II                  | 1.010                 | $5 \cdot 10^{-3}$          | 3.371         | 3795, 3174, 2621                             |
| 23                | III                 | 50.76                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 3.550         | 3782, 3687, 3608<br>3489, 3435, 3329<br>2600 |
| 11                | II                  | 9.99                  | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 3.569         | 3792, 3694, 3616<br>3489, 3427, 3332<br>2606 |
| 23                | I                   | 20.09                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 3.619         | 3778, 3698, 3604<br>3494, 2598               |
| 10                | II                  | 0.4                   | $5 \cdot 10^{-3}$          | 3.773         | 3776, 3705, 3606<br>3500, 3423, 3345<br>2592 |

(Zu Tabelle 3.)

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Anthrazen in Hexan    |                            |               |                                |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|--------------------------------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in $\text{\AA}$      |
| 11                 | II                  | 5.02                  | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 3.920         | 3769, 3734, 3586<br>3537, 2586 |
| 23                 | I                   | 9.99                  | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 3.922         | 2577                           |
| 23                 | III                 | 20.09                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 3.953         | 3762, 3741, 3575<br>3553, 2577 |
| 10                 | II                  | 0.2                   | $5 \cdot 10^{-3}$          | 4.074         | 2581                           |
| 11                 | II                  | 2.517                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 4.168         | 2573, 2288                     |
| 23                 | I                   | 5.02                  | $7 \cdot 12 \cdot 10^{-5}$ | 4.221         | 2527, 2302                     |
| 23                 | III                 | 9.99                  | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 4.253         | 2567, 2312                     |
| 23                 | I                   | 2.517                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 4.521         | 2559, 2343                     |
| 23                 | III                 | 5.02                  | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 4.555         | 2560, 2349                     |
| 11                 | II                  | 1.010                 | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 4.564         | 2562, 2348                     |
| 23                 | III                 | 2.517                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 4.855         | 2551, 2397                     |
| 23                 | I                   | 1.010                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 4.917         | 2549, 2394                     |
| 11                 | II                  | 0.4                   | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 4.967         | 2548, 2401                     |
| 23                 | III                 | 1.010                 | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 5.251         | 2537, 2494                     |
| 11                 | II                  | 0.2                   | $3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$  | 5.268         | 2538, 2486                     |
| 23                 | I                   | 0.4                   | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 5.319         | 2534, 2498                     |
| 23                 | I                   | 0.2                   | $7 \cdot 13 \cdot 10^{-5}$ | 5.621         | —                              |

Tabelle 4.

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Phenanthren in Hexan  |                            |               |                                |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|--------------------------------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in $\text{\AA}$      |
| 24                 | I                   | 100.1                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 1.065         | 3534                           |
| 29                 | I                   | 100.1                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 1.076         | 3582                           |
| 24                 | I                   | 50.76                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 1.360         | 3526                           |
| 29                 | I                   | 50.76                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 1.370         | 3518                           |
| 24                 | III                 | 100.0                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 1.400         | 3527                           |
| 29                 | III                 | 100.1                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 1.410         | 3517                           |
| 24                 | III                 | 50.76                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 1.695         | 3492                           |
| 29                 | III                 | 50.76                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 1.720         | 3487                           |
| 24                 | I                   | 20.09                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 1.762         | 3491                           |
| 29                 | I                   | 20.09                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 1.773         | 3486, 3435, 3428               |
| 25                 | I                   | 100.1                 | $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$  | 1.969         | 3474, 3442, 3405<br>3352, 3329 |
| 30                 | I                   | 100.1                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 1.996         | 3475, 3448, 3408               |

(Zu Tabelle 4.)

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Phenanthren in Hexan  |                            |               |  |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|--|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in $\text{\AA}$                    |
| 24                 | I                   | 9·99                  | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 2·066         | 3473, 3452, 3408                             |
| 29                 | I                   | 9·99                  | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 2·076         | 3477, 3446, 3408                             |
| 24                 | III                 | 20·09                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 2·097         | 3477, 3448, 3408<br>3353, 3335               |
| 29                 | III                 | 9·99                  | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 2·107         | 3477, 3446, 3407                             |
| 25                 | I                   | 50·76                 | $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$  | 2·264         | 3471, 3445, 3393<br>3362, 3317               |
| 30                 | I                   | 50·76                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 2·290         | 3467, 3448, 3392<br>3367, 3315, 3203<br>3172 |
| 25                 | III                 | 100·1                 | $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$  | 2·302         | 3467, 3445, 3396<br>3362, 3309, 3203<br>3159 |
| 25                 | III                 | 100·1                 | $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$  | 2·302         | 3467, 3445, 3396<br>3362, 3309, 3203<br>3159 |
| 30                 | III                 | 100·1                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 2·330         | 3473, 3452, 3389<br>3366, 3314, 3205<br>3177 |
| 24                 | I                   | 5·02                  | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 2·362         | 3461, 3396, 3377<br>3287, 3048, 3307<br>3176 |
| 29                 | I                   | 9·99                  | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 2·375         | 3477, 3446, 3408                             |
| 29                 | III                 | 9·99                  | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 2·410         | 3045   |
| 30                 | III                 | 5·076                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 2·625         | 3026   |
| 29                 | I                   | 2·517                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 2·675         | 3022   |
| 30                 | I                   | 20·09                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 2·694         | 3022   |
| 29                 | III                 | 5·02                  | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 2·708         | 3025   |
| 30                 | I                   | 2·517                 | $6 \cdot 92 \cdot 10^{-4}$ | 2·996         | 3001   |
| 24                 | III                 | 2·517                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-4}$ | 3·000         | 2986   |
| 29                 | III                 | 2·517                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 3·010         | 2999   |
| 39                 | III                 | 20·09                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 3·029         | 3003   |
| 29                 | I                   | 1·010                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 3·072         | 2995   |
| 30                 | I                   | 5·02                  | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 3·296         | 2968   |
| 30                 | III                 | 9·99                  | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 3·300         | 2970   |
| 24                 | III                 | 1·010                 | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 3·396         | 3973   |
| 29                 | III                 | 1·010                 | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 3·406         | 2971   |
| 24                 | I                   | 0·4                   | $5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}$ | 3·464         | 2963   |
| 29                 | I                   | 0·4                   | $5 \cdot 00 \cdot 10^{-3}$ | 3·474         | 2967   |
| 30                 | I                   | 2·517                 | $6 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$ | 3·595         | 2956   |

(Zu Tabelle 4.)

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Phenanthren in Hexan  |                           |               |                  |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|------------------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in Å   |
| 30                 | III                 | 5·02                  | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 3·629         | 2958             |
| 24                 | I                   | 0·2                   | $5\cdot12\cdot10^{-3}$    | 3·765         | 2953             |
| 29                 | I                   | 0·4                   | $5\cdot00\cdot10^{-3}$    | 3·775         | 2956             |
| 29                 | III                 | 0·4                   | $5\cdot00\cdot10^{-3}$    | 3·897         | 2953             |
| 25                 | III                 | 2·517                 | $6\cdot4\cdot10^{-4}$     | 3·902         | 2958             |
| 30                 | III                 | 2·517                 | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 3·930         | 2946, 2888, 2839 |
| 25                 | I                   | 1·010                 | $6\cdot4\cdot10^{-4}$     | 3·964         | 2945, 2884, 2829 |
| 24                 | III                 | 0·2                   | $5\cdot12\cdot10^{-3}$    | 4·095         | 2938, 2827, 2907 |
| 29                 | III                 | 0·2                   | $5\cdot00\cdot10^{-3}$    | 4·190         | 2942, 2900, 2839 |
| 25                 | III                 | 1·010                 | $6\cdot4\cdot10^{-4}$     | 4·299         | 2649, 2311       |
| 30                 | III                 | 1·010                 | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 4·325         | 2624, 2322       |
| 25                 | I                   | 0·4                   | $4\cdot36\cdot10^{-4}$    | 4·367         | 2619, 2330       |
| 30                 | I                   | 0·4                   | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 4·393         | 3612, 2330       |
| 25                 | I                   | 0·2                   | $6\cdot4\cdot10^{-4}$     | 4·668         | 2583, 2637       |
| 30                 | I                   | 0·2                   | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 4·694         | 2548, 2398       |
| 25                 | III                 | 0·4                   | $6\cdot4\cdot10^{-4}$     | 4·700         | 2562, 2395       |
| 30                 | III                 | 0·4                   | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 4·727         | 2547, 2405       |
| 25                 | III                 | 0·2                   | $6\cdot4\cdot10^{-4}$     | 5·002         | 2524, 2468       |
| 30                 | III                 | 0·2                   | $6\cdot02\cdot10^{-4}$    | 5·030         | —                |

Tabelle 5.

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Perylen in Hexan      |                           |               |                                |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------|---------------|--------------------------------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in Å                 |
| 27                 | I                   | 100·1                 | $8\cdot72\cdot10^{-4}$    | 1·834         | 5203                           |
| 26                 | I                   | 100·1                 | $5\cdot47\cdot10^{-4}$    | 2·037         | 5165                           |
| 27                 | I                   | 50·76                 | $8\cdot72\cdot10^{-4}$    | 2·129         | 5108, 4912, 4857               |
| 27                 | III                 | 100·1                 | $8\cdot72\cdot10^{-4}$    | 2·168         | 5172                           |
| 26                 | I                   | 50·76                 | $5\cdot47\cdot10^{-4}$    | 2·332         | 5120, 5061                     |
| 26                 | III                 | 100·1                 | $5\cdot47\cdot10^{-4}$    | 2·371         | 4823, 4681, 4590               |
| 27                 | III                 | 50·76                 | $8\cdot72\cdot10^{-4}$    | 2·463         | 5142, 5028, 4789<br>4716, 4574 |
| 27                 | I                   | 20·09                 | $8\cdot72\cdot10^{-4}$    | 2·531         | 4533                           |
| 26                 | III                 | 50·76                 | $5\cdot47\cdot10^{-4}$    | 2·666         | 4522                           |
| 26                 | I                   | 20·09                 | $5\cdot47\cdot10^{-4}$    | 2·713         | 4511, 3099, 3071               |
| 27                 | I                   | 9·99                  | $8\cdot72\cdot10^{-4}$    | 2·834         | 4498, 3216, 3015               |

(Zu Tabelle 5.)

| Platten-<br>nummer | Nummer<br>d. Netzes | Perylen in Hexan      |                            |               |                                      |
|--------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|--------------------------------------|
|                    |                     | Schichtdicke<br>in mm | Konzentration<br>in Molen  | lg $\epsilon$ | $\lambda$ in Å                       |
| 27                 | III                 | 20·09                 | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 2·865         | 4503, 3217, 3027                     |
| 26                 | I                   | 9·99                  | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·037         | 4487, 3341, 2967                     |
| 26                 | III                 | 20·09                 | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·068         | 4484, 3357, 2952                     |
| 27                 | I                   | 5·02                  | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 3·134         | 4477, 3435, 2932                     |
| 27                 | III                 | 9·99                  | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 3·168         | 4478, 3376, 2941                     |
| 26                 | I                   | 5·02                  | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·337         | 4457, 3543, 2814                     |
| 26                 | III                 | 9·99                  | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·372         | 4459, 3552, 2812                     |
| 27                 | I                   | 2·517                 | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 3·434         | 4458, 2762                           |
| 27                 | III                 | 5·02                  | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 3·467         | 4462, 3568, 2761                     |
| 26                 | I                   | 2·517                 | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·632         | 4433, 3636, 2715                     |
| 26                 | III                 | 5·02                  | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·670         | 4435, 3634, 2716                     |
| 27                 | III                 | 2·517                 | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 3·767         | 3439, 3658, 2705                     |
| 27                 | I                   | 1·010                 | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 3·829         | 4419, 3767, 2691                     |
| 26                 | III                 | 2·517                 | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 3·970         | 4414, 3796, 2678                     |
| 26                 | I                   | 1·010                 | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 4·033         | 4405, 3819, 2658                     |
| 27                 | III                 | 1·010                 | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 4·104         | 4398, 3959, 3893<br>3827, 2613       |
| 27                 | I                   | 0·4                   | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 4·231         | 4399, 4211, 4148<br>3998, 2594, 2352 |
| 26                 | III                 | 1·010                 | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 4·367         | 4382, 4248, 4136<br>4021, 2568, 2404 |
| 26                 | I                   | 0·4                   | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 4·435         | 4392, 4265, 4121<br>4049, 2568       |
| 27                 | I                   | 0·2                   | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 4·533         | 4372, 4329, 2562                     |
| 27                 | III                 | 0·4                   | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 4·566         | 4378, 4273, 4109<br>4058, 2559, 2421 |
| 26                 | I                   | 0·2                   | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 4·736         | 2508, 2498                           |
| 26                 | III                 | 0·4                   | $5 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$ | 4·769         | 2542, 2503                           |
| 27                 | III                 | 0·2                   | $8 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ | 4·867         | —                                    |

Von den untersuchten Substanzen wurden Anthrazen und Phenanthren in Alkohol von V. HENRI<sup>11</sup>, in Phenetol von CAPPER und MARSH<sup>9</sup> untersucht. Qualitative Untersuchungen der Ultraviolett-Absorptionen von Anthrazen, Phenanthren und Diphenyl

<sup>11</sup> V. HENRI, Photochemie, 1919, S. 127.

liegen von BALY und TUCK vor<sup>12</sup>. Wegen der Verschiedenheit der Lösungsmittel bzw. auch der Meßmethoden können die Werte der genannten Autoren zu Vergleichszwecken nicht herangezogen werden, weshalb es notwendig war, die Ultraviolett-Absorptionen dieser Substanzen unter gleichen Bedingungen in Hexan als Lösungsmittel aufzunehmen. Während der Durchführung unserer Arbeit erschienen Publikationen von D. RADULESCU und Mitarbeitern<sup>13</sup>, in denen auch Absorptionskurven von Anthrazen und Perylen im ganzen Ultraviolett sowie des Phenanthrens im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 200\text{—}310 \mu\mu$  veröffentlicht werden. Die Wellenlängenwerte der Maxima dieser Kurven stimmen, von kleinen Abweichungen der beiden ersten langwelligen Banden des Perylens abgesehen, mit den unseren gut überein. Der Gangunterschied von rund 1 bei den Werten von  $\log \varepsilon$  ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Schichtdickenangaben von D. RADULESCU in Millimetern, statt, wie üblich, in Zentimetern in die Extinktionsformel eingesetzt wurden<sup>4, 10, 14</sup>. Obwohl in den letztgenannten Arbeiten das Lösungsmittel nicht angegeben wird, ist aus der Übereinstimmung der Werte zu vermuten, daß ein dem Hexan zumindest ähnlicher gesättigter Kohlenwasserstoff verwendet wurde.

Bei der

#### D i s k u s s i o n

der vorliegenden Absorptionskurven (Fig. 1 und 2) wollen wir die Betrachtungsweise von A. BURAWOY<sup>15</sup> anwenden, der in seiner Arbeit „Absorptionsspektren und Konstitution“ die Banden der Absorptionsspektren in sogenannte *R*-Banden, deren Chromophore ungesättigte Atome von Radikalen oder Doppelbindungsgruppen sind, und in *K*-Banden, das sind solche, bei denen konjugierte Systeme als Chromophore wirken, einteilt. Diese zwei Arten von Banden unterscheiden sich dadurch, daß die Maxima der *R*-Banden unter, die der *K*-Banden über einem Extinktionswert von etwa  $\log \varepsilon = 3.6$  liegen, und dadurch, daß die *R*-Banden mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lö-

<sup>12</sup> E. C. C. BALY und W. B. TUCK, Journ. Chem. Soc. London 93, 1908, S. 1902.

<sup>13</sup> D. RADULESCU, G. OSTROGOVICH, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 2233; D. RADULESCU, G. OSTROGOVICH, F. BARBULESCU, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 2441.

<sup>14</sup> Siehe LEY, Handb. d. Physik, Geiger-Scheel, 19, 1298, S. 637.

<sup>15</sup> A. BURAWOY, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 3155; 64, 1931, S. 462; 64, 1931, S. 1635.

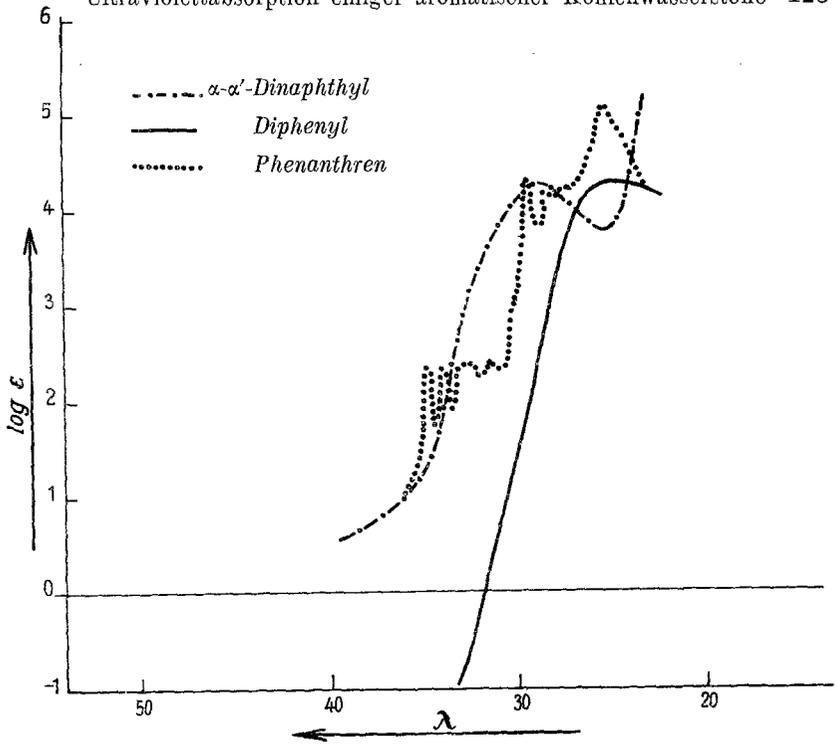


Fig. 1.

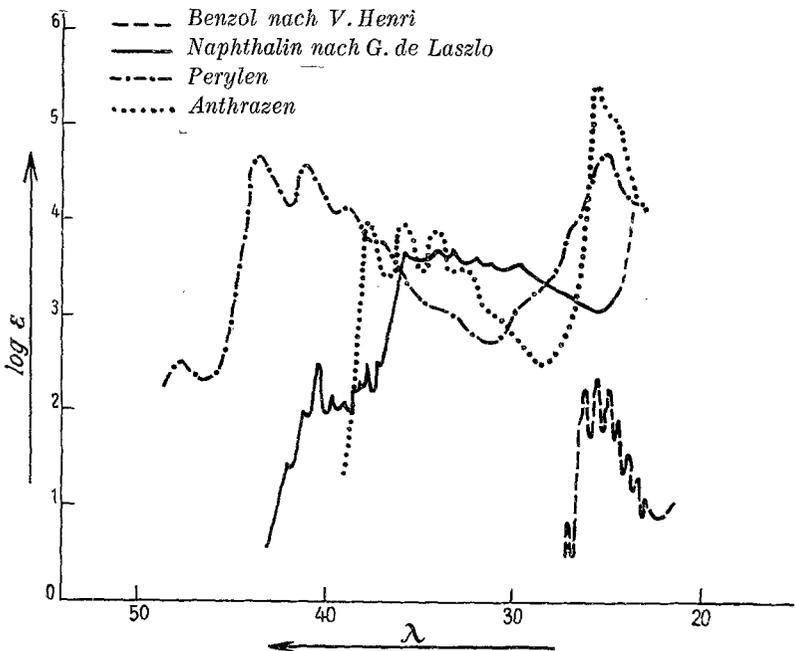


Fig. 2.

sungsmittels nach Ultraviolett, die *K*-Banden dagegen nach Rot verschoben werden. Betrachtet man nun im Sinne dieser An-

nahmen den Benzolkern  als *R*-Chromophor, so erkennt man auf Grund unserer gemessenen Kurven deutlich, wie bei der Ver-

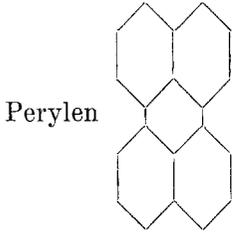
kettung zweier Benzolkerne zu Diphenyl  eine typische *K*-Bande

entsteht, die so stark in den Vordergrund tritt, daß eine Überlagerung der Benzolbanden, die man vermuten möchte, zumindestens innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden kann. Anders liegen die Verhältnisse bei der Kondensation von Benzolkernen zu höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie zu Naphthalin, Anthrazen, Phenanthren und Perylen. Einerseits weist hier die mit der Zahl der Benzolringe zunehmende Intensität der Banden auf steigende Einwirkung einer Konjugierung hin, andererseits bleiben den Benzolbanden analoge *R*-Banden erhalten oder überlagern sich den hohen *K*-Banden. In Figur 1 kommt eine regelmäßige Verschiebung der langwelligen Banden sowohl nach höheren Extinktions- als nach größeren  $\lambda$ -Werten bei Kondensation von steigender Zahl von Benzolkernen deutlich zum Ausdruck. Für Benzol, Naphthalin und Anthrazen hat schon H. LEY<sup>16</sup> auf diese Regelmäßigkeit hingewiesen, das Perylen schließt sich dieser Reihe sinngemäß an. Daraus geht aber auch hervor, daß es in Hinblick auf Absorptionsuntersuchungen schwer möglich sein wird, dem Perylen einseitig einen ausgesprochenen Naphthalin- oder Anthrazencharakter zuzuordnen.

Besonders die Tatsache, daß das Dinaphthyl  ebenso wie

<sup>16</sup> H. LEY, Handb. d. Phys., Geiger-Scheel, 21, 1929, S. 97.

das Diphenyl eine reine Konjugationsbande aufweist, während das



kondensiertes System verhält, weist deutlich darauf hin, daß das Perylen auch keineswegs als bloße Konjugierung zweier Naphthalin-Chromophore (wie das Dinaphthyl) aufzufassen ist, sondern als eigener Chromophor bzw. als eigenes System von solchen angesprochen werden muß.

---