

machen¹⁶, so daß man hier stets auf mehr oder weniger hypothetische Annahmen angewiesen ist. Was sich aber aus unseren Messungen noch bestimmen läßt, ist die innere Polarisierbarkeit der Bindung, d. h. das bei weiterer Annäherung des Protons induzierte Moment pro Feldstärkenänderung 1:

$$\alpha = -\frac{r^3}{2e} \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right) = r_0^3 \mu_0 \left[\frac{a}{2e} \right] (1 - \gamma) \\ = 0,245 r_0^3 \mu_0 \sqrt{r_0 x} (1 - \gamma) \cdot 10^{17}.$$

Sie ergibt sich zu rund $\alpha \sim 0,05 r_0^3$, so daß das durch das Feld des Protons erzeugte Moment

$$\mu = \left(\frac{ae}{r_0^2} \right) = \mu_0 \left(\frac{a r_0}{2} \right) (1 - \gamma) \text{ recht genau den Wert}$$

des Bindungsmoments selbst annehmen würde.

¹⁶ Es wird stets $\pm \sqrt{\mu^2}$ gemessen.

Hieraus zu schließen, daß das Bindungsmoment ein reines Induktionsmoment ist, hervorgerufen durch das Feld des Protons, um damit den Richtungssinn [nämlich C (+ —) H] festzulegen, möchten wir bei der Kleinheit des Moments als zu hypothetisch vermeiden. Hinzuweisen wäre noch auf die starke Abnahme des CCl-Moments auf etwa die Hälfte bei höher chlorierten Kohlenwasserstoffen, sei es durch Spreizung der Valenzwinkel oder durch gegenseitige induktive Beeinflussung der gleichsinnigen und benachbarten C—Cl-Bindungen.

Wir haben den HHrn. W. Lüttke u. A. Reuter für ihre Unterstützung bei den Messungen sehr zu danken. Hr. Lüttke hat die Banden $v = 5$ und $v = 6$ gemessen, während Hr. Reuter die Substanzen Phenol und *p*-Dibrombenzol ($v = 2, 3, 4$) durchgemessen hat.

Zur Frage des innermolekularen Energietransportes

Von HERMANN SCHÜLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 2a, 556—562 [1947]; eingegangen am 13. August 1947)

Beim Studium der *Emissionsspektren* organischer Substanzen in der Glimmentladung zeigen Mono-, Di- und Triderivate des Benzols, daß im Gegensatz zur Absorption beim Vorhandensein bestimmter Substituenten die der Ringanregung entsprechende Emission fehlt. Da gezeigt wird, daß naheliegende physikalische und chemische Erscheinungen für eine Deutung des Effektes nicht in Frage kommen, wird versucht, durch Einführung des Begriffes der „Massenreihe“ zu einer Erklärung zu gelangen. Danach werden für die „Blockierung“ der Ringanregung bestimmte Atome bzw. Atomgruppen im Substituenten verantwortlich gemacht, wobei diejenigen Atome, die durch starke Bindungen (z. B. Doppel- und Dreifachbindungen) zusammengehalten sind, bezüglich ihrer Massen zu einer einheitlichen Gruppe zusammengefaßt werden. Wenn nun im Substituenten Massen vorhanden sind, die größer sind als die in diesem Sinne definierten Atomgruppen innerhalb des Benzolringes, so bleibt die Anregung des Benzolringes in der Emission aus. Liegt dagegen die größere Masse im Benzolring selbst, so wird die der Absorption entsprechende Emission beobachtet. Eine diesen Verhältnissen bei den Benzolderivaten analoge Erscheinung wird auch bei der C:O-Bindung gefunden. Es wird weiter gezeigt, daß das Verhalten dieser Substanzen bei Fluoreszenz (Schwächung der Intensität bzw. Ausbleiben der Fluoreszenz) ebenfalls durch diese Betrachtungsweise verständlich gemacht werden kann. Es handelt sich um eine Wanderung der Elektronenenergie innerhalb eines Moleküls nach der Stelle hin, wo sich die relativ größte Masse und damit auch die relativ kleinste Schwingungsfrequenz befindet. Dieser Prozeß setzt eine bestimmte Wechselwirkung des Substituenten mit dem Benzolring voraus, wie Beobachtungen über die Reichweite ergeben. Es wird schließlich ein Elektronenenergie-Speicherungseffekt im Einzelmolekül diskutiert.

Bei der Beobachtung der Emissionsspektren organischer Substanzen in der Glimmentladung zeigen Mono-, Di- und Triderivate des Benzols einen Effekt, der im folgenden beschrieben und diskutiert werden soll. Alle diese Körper weisen

im Gebiet von etwa 3000 bis 2000 Å ein Absorptionsspektrum auf, das von der Anregung des Benzolringes herrührt. Bei der Emission wird nun bei den gleichen Substanzen eine Differenzierung beobachtet, derart, daß ein Teil von ihnen die der



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Absorption entsprechenden Emissionsspektren zeigt, während bei den übrigen keine solche Emission festgestellt werden kann¹. Dieser Effekt ist so zu verstehen, daß bei etwa gleicher verdampfender Menge die einen Substanzen die Benzolringanregung in der Emission z. Tl. sehr intensiv zeigten, während bei den anderen auch nicht eine Andeutung gefunden werden konnte. Um festzustellen, ob es sich um ein Verbot oder um eine Schwächung dieser Anregung bei den letzteren Substanzen handelt, wurde die Menge der verdampfenden Substanz nach Möglichkeit vergrößert. Aber auch in diesen Fällen konnten bisher keine Anzeichen der Benzolringanregung beobachtet werden. Selbst wenn bei einer Vermehrung der Substanzmenge um Zehnerpotenzen eine solche Ringanregung sich noch bemerkbar machen sollte, so dürfte die Feststellung eines unterschiedlichen Verhaltens zwischen Absorption und Emission doch zu Recht bestehen.

Bei den bisher untersuchten **Monoderivaten** des Benzols zeigen die Substanzen mit folgenden Substituenten

Ringanregung:

$-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ (*n*- und *i*-Form); $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{NH}_2$; $-\text{CN}$; $-\text{F}$; $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$;

keine Ringanregung:

$-\text{SH}$; $-\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{N:N-}$;

$-\text{C}\leq\frac{\text{H}}{\text{O}}$; $-\text{C}\leq\frac{\text{CH}_3}{\text{O}}$; $-\text{C}\leq\frac{\text{OH}}{\text{O}}$.

Bei den **Diderivaten** zeigen

Ringanregung die Substituentenpaare:

$-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_3$ (untersucht *o*-, *m*-, *p*-Xylol); $-\text{CH}_3$ und NH_2 (untersucht *o*- und *m*-Toluidin); $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OH}$ (untersucht Guajakol); $-\text{NH}_2$ und $-\text{NH}_2$ (untersucht *p*-Phenylendiamin);

keine Ringanregung:

$-\text{CHO}$ und $-\text{CH}_3$ (untersucht *p*-Methyl-benzaldehyd); $-\text{CHO}$ und $-\text{OH}$ (untersucht Salicylaldehyd); $-\text{COOH}$ und $-\text{OH}$ (untersucht Salicylsäure); $-\text{COOH}$ und $-\text{NH}_2$ (untersucht *o*-, *m*- und *p*-Aminobenzoesäure).

Bei den drei untersuchten **Triderivaten** zeigen

Ringanregung:

1.3.5-Trimethyl-benzol (Substituenten: $-\text{CH}_3$) und

2.5-Dimethyl-phenol (Substituenten: $-\text{CH}_3$ und $-\text{OH}$);

¹ Der Effekt wurde zuerst von H. Schüler und A. Woeldike beim Chlorbenzol und Benzaldehyd beobachtet und ist dann von A. Woeldike, Z. Naturforschg. 1, 566 [1946], näher untersucht worden.

keine Ringanregung:

4-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd (Substituenten: $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$ und $-\text{OCH}_3$).

Bei diesen Befunden sind zunächst folgende Tatsachen bemerkenswert:

1. Wird bei irgendeinem Substituenten eine „Blockierung“ der Benzolringanregung festgestellt, dann tritt bei den Di- und Triderivaten, in denen dieser Substituent enthalten ist, dieser Effekt ebenfalls auf.

2. Es wird bei den Di- und Triderivaten keine Abhängigkeit von der Stellung der Substituenten zueinander beobachtet.

Der Nachweis eines angeregten Molekülzustandes bei Einstrahlung von Licht und das Nichtbeobachten dieses gleichen Zustandes bei Anregung durch Elektronenstoß in der Glimmentladung ist zunächst unverständlich. Es handelt sich bei dieser Benzolringanregung um einen verbotenen Übergang, der durch entartete Schwingungen ermöglicht wird, und diese Schwingungen sind ja, da sie eine Moleküleigenschaft darstellen, bei beiden Anregungsmethoden vorhanden. Eine Erklärung für die Behinderung der Benzolringanregung durch Elektronenstoß bei gewissen Substituenten kann also in dieser Richtung nicht zu suchen sein. Der Versuch, die „Blockierung“ der Benzolringanregung als einen einheitlichen Effekt darzustellen, schließt sofort noch eine Reihe weiterer Deutungsmöglichkeiten aus:

1. Die Prädissoziation würde verlangen, daß im Falle einer Nichtanregung des Benzolringes durch Elektronenstoß auch in der Absorption das gesamte Spektrum eine charakteristische Unschärfe aufweisen müßte. Dem widerspricht z. B. das Aussehen der Absorptionsspektren von Chlorbenzol und Anilin (Substituent $-\text{Cl}$ bzw. $-\text{NH}_2$). Die Chlorbenzolabsorption ist mindestens ebenso scharf wie die des Anilins, obgleich sie sich in bezug auf Ringanregung entgegengesetzt verhalten. Außerdem würde Prädissoziation in allen Blockierungsfällen einen Störungsterm verlangen, der immer gerade das Minimum der Potentialkurve des angeregten Zustandes berühren müßte, da es sich ja nicht um einen Intensitätsabfall innerhalb eines Bandensystems handelt, sondern um das vollständige Verschwinden.

2. Eine Erklärung des Effektes auf Grund der Dipolmomente der untersuchten Substituenten kommt ebenfalls nicht in Frage. Benzol selbst mit dem Moment Null zeigt Ringanregung, Chlorbenzol mit $\mu = 1,55 \cdot 10^{-18}$ zeigt „Blockierung“, während Benzonitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) mit $\mu = 3,92 \cdot 10^{-18}$ wieder Ringanregung aufweist. (Bei beiden substituierten Verbindungen ist der Winkel des Gruppenmomentes C-X gegen Benzol = 0.)

3. Das Verhalten von $-F$, $-Cl$, $-Br$ mit der Elektronenaffinität $F = 4,13$; $Cl = 3,75$; $Br = 3,53$ e-Volt schließt eine Deutung im Hinblick auf Elektronenaffinität der Substituenten aus; denn Fluorbenzol mit der größten Elektronenverschiebung zeigt gerade Ringanregung, während sie bei Chlorbenzol und Brombenzol ausbleibt. Auch die mit der Elektronenaffinität zusammenhängende induzierte, alternierende Polarität spielt keine Rolle, wie die Befunde am Chlorbenzol und Benzylchlorid ($-Cl$ bzw. $-CH_2Cl$) beweisen, da hier beide Substituenten die Ringanregung verhindern. Zu erwarten wäre ja, daß mit Einschaltung einer CH_2 -Gruppe sich „Blockierung“ in Ringanregung verwandeln müßte.

4. Das unterschiedliche Verhalten des Phenols ($-OH$) und Thiophenols ($-SH$) beweist, daß die Konfiguration der äußeren Elektronen allein nicht für eine Erklärung des vorliegenden Effektes herangezogen werden kann.

5. Die Substituenten $-F$, $-Cl$, $-Br$ beweisen auch, daß eine „sterische Hinderung“ nicht in Frage kommt, denn das Abrücken des Chlors vom Benzolring durch das Einschalten der $-CH_2$ -Gruppe ändert die Ringblockierung nicht, während man nach den Vorstellungen über „sterische Hinderung“ ein Auftreten der Ringanregung erwarten sollte.

6. Das Vorhandensein einer Vielfachbindung im Substituenten bewirkt noch keine Blockierung des Ringes, denn beim Benzonitril ($-C\equiv N$) wird die Anregung beobachtet.

7. Wenn man die Erscheinung der Mesomerie zur Deutung des Effektes heranziehen wollte, etwa in dem Sinne, daß Licht und Elektronenstoß verschiedene Elektronengrenzzustände anregen, so käme man neben anderen Schwierigkeiten wieder zu der Frage, warum die Grenzstrukturen dieses unterschiedliche Verhalten aufweisen sollten; denn jede Grenzstruktur besitzt entartete Schwingungen, die immer dafür sorgen würden, daß aus dem verbotenen Übergang des Benzolringes ein erlaubter wird.

8. Der zunächst naheliegende Gedanke, daß vielleicht beim Elektronenstoß immer nur die niedrigste Anregungsstufe des Moleküls in Erscheinung treten würde, der z. B. beim Benzaldehyd ($-CHO$) und bei Benzoessäure ($-COOH$) zuzutreffen scheint, weil die hier beobachteten $C:O$ -Anregungen weiter im Rot liegen als die Ringanregung, bestätigt sich aber nicht; denn beim Chlorbenzol ist die Benzolringanregung sicher energieärmer als die Anregung, die dem Cl -Substituenten zukommt.

Da alle hier diskutierten Möglichkeiten keinen Weg zur Deutung des „Blockierungseffektes“ zeigen, soll im folgenden die Erklärung in einer anderen Richtung versucht werden.

Schreibt man zunächst alle die Atome, die in

² Es ist zunächst unwesentlich, ob man dem NO_2 -Substituenten die Masse 30 ($N:O$) oder die Gesamtmasse $NO_2 = 46$ zuordnet. Eine analoge Betrachtung gilt für die $COOH$ -Gruppe, wo mit der Masse 28 nur die $C:O$ -Doppelbindung erfaßt ist.

| H | C | N | O | F | S | Cl | Br |
|---|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 12 | 14 | 16 | 19 | 32 | 35 | 80 |

Tab. 1. Atome in einfacher Bindung im Substituenten.

einfacher Bindung im Substituenten auftreten, heraus und ordnet sie nach ihren Atomgewichten, dann erhält man, wie Tab. 1 zeigt, zwei Gruppen. Die Gruppe H, C, N, O, F zeigt Benzolringanregung, die zweite Gruppe S, Cl, Br keine Ringanregung.

Um nun auch die Atomgruppen, die zwei- und dreifache Bindungen besitzen, in dieser Massensreihe unterzubringen, sei zunächst angenommen, daß in diesen Fällen die Summe der beiden Atommassen anzusetzen ist. Dann ergibt sich folgendes Bild:

| H | C | N | O | F | C:C | C:N | C:O | COOH | N:N | S | Cl | NO ₂ | Br |
|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|------|-----|----|----|-----------------|----|
| 1 | 12 | 14 | 16 | 19 | 24 | 26 | 28 | 28 | 28 | 32 | 35 | 46 | 80 |

Tab. 2. Einschaltung der Atomgruppen-Massen mit 2- und 3-fach-Bindungen².

Alle Massen bis einschließlich 26 zeigen Anregung des Benzolringes, während bei den Massen 28 und höher keine Ringanregung nachzuweisen ist. Bezüglich der Frage, warum die Trennungsgrenze zwischen 26 und 28 liegt, ist zunächst zu sagen, daß die Gesamtmasse des Benzolringes nicht in Frage kommen kann, weil man dann in Widerspruch mit den experimentellen Befunden kommen würde. Vielmehr muß man ebenso wie bei mehratomigen Substituenten nur Einzelatome und Atomgruppen mit Doppelbindungen als Masseneinheiten betrachten. Das Vorhandensein der $C:C$ -Bindung im Benzolring ließe die Trennung zwischen den Massen 24 und 26 erwarten; aber dabei ist zu berücksichtigen, daß die Summenbildung der Massen, wenn zwischen ihnen zwei- oder dreifache Bindungen bestehen, doch darauf hindeutet, daß diesen Atomgruppen infolge ihrer festeren Bindung als einem Ganzen bei diesem Effekt eine besondere Bedeutung zukommt. Im Raman-Effekt diskutiert man ja auch die Schwingungen solcher Atomgruppen im Molekül³. Die Frage, wieviel Atome man zu solch einer Atomgruppe zusammenfassen darf, hängt also davon ab, wie stark die Bindekräfte zwischen den einzelnen Atomen sind; und da nach Kohlrausch³ diese Kraft bei der CH -Bindung nur etwa 7% kleiner ist als bei der $C:C$ -Bindung, so

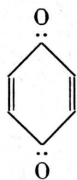
³ Siehe K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, S. 150 (Verlag Julius Springer, Berlin 1931).

erscheint es berechtigt, im Benzolring die Konstellation $\text{HC}:\text{CH}$ zu einer einheitlichen Gruppe zusammenzufassen; ihr entspricht die Masse 26. Wenn also bei einem Benzolderivat im Substituenten Atome bzw. Atomkomplexe auftreten, die einer Masse ≤ 26 entsprechen, dann ist Ringanregung vorhanden — hier liegt also die größte Masse im Benzolring —, während bei Atomkomplexen mit Massen 28 und größer, wo die größte Masse im Substituenten liegt, „Blockierung“ erfolgt. Damit ist zunächst eine einheitliche Darstellung des Effekts erreicht. Die willkürliche Auswahl der Benzolderivate einerseits und die einheitliche Darstellung andererseits lassen vermuten, daß diese Deutung mit Hilfe der Massenreihe schon das Wesentliche des Effektes erfaßt. Auf jeden Fall ist für die vorliegenden Beobachtungen keine weitere zusätzliche Annahme notwendig. Die Befunde geben noch einen Anhaltspunkt über die Reichweite solcher Blockierungseffekte. In der Reihe $-\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$; $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ verhindern die beiden ersten Substituenten die Benzolringanregung, während die beiden anderen mit der weiteren Entfernung des Chlors vom Benzolring nicht mehr blockierend wirken. Ob diese Reichweite durch das Einschalten von konjugierten Doppelbindungen im Substituenten vergrößert werden kann, müssen erst weitere Versuche zeigen. Auf jeden Fall ist die begrenzte Reichweite noch ein wesentliches Merkmal dieses Effektes, d. h. es müssen zwischen dem Substituenten und dem Benzolring noch bestimmte Wechselwirkungen existieren.

Diese Deutung mit Hilfe der Massen gibt auch eine Erklärungsmöglichkeit für Beobachtungen an anderen Verbindungsklassen.

1. Beim Chinon existiert in der Absorption eine Anregung des chinoiden Ringes, während in Emission nichts davon festgestellt werden kann. Nach der vorliegenden Hypothese ist das so zu erklären, daß der Atomkomplex CO mit der Masse 28 die $\text{HC}:\text{CH}$ -Gruppen im Ring (Masse 26) „blockiert“.

Beim Übergang vom Chinon zum Hydrochinon, wo die Doppelbindung am Ring wieder aufgelöst wird und damit die große Masse 28 verschwindet, erscheint, wie zu erwarten, die Ringanregung wieder.



2. Bei den Aldehyden und Ketonen wird ganz allgemein eine Anregungsmöglichkeit der $\text{C}:\text{O}$ -Bindung beobachtet. In der Absorption der Gasphase liegen diese Anregungsenergien etwa im Bereich 4000 bis 3000 Å. Eine entsprechende Emission ist vorhanden. Geht man nun vom Acetaldehyd $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$, wo die $\text{C}:\text{O}$ -Anregung in Emission beobachtet wird, zum Acetylchlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, über, so erscheint in der Emission keine $\text{C}:\text{O}$ -Anregung (wohl aber in der Absorption). Das Cl (Masse 35) „blockiert“ also die Anregungsmöglichkeit der CO -Gruppe (Masse 28). Die gleiche, in Absorption beobachtete CO -Anregung ist in Emission verhindert bei Chloraceton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Es liegt hier die dem Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Cl}$, und Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, analoge Erscheinung vor. Dies ist also ein Anzeichen dafür, daß der Blockierungseffekt nicht nur ein Charakteristikum für die Benzolringanregung ist.

3. Beim Pyridin zeigt die Absorption im Gaszustand eine Anregung des Ringes, die in Emission nicht nachgewiesen werden kann. Die Erklärung für diesen Befund wäre die, daß im Ring die $\text{N}:\text{CH}$ -Gruppe (Masse 27) die beiden anderen Atomgruppen $\text{HC}:\text{CH}$ (Masse 26)* ausschaltet,



so daß für die Emission eine Ringanregung mit nur einer Doppelbindung (zwischen N und C) zur Diskussion steht, die weit im Ultraviolett liegen müßte.

Damit ist zunächst eine rein formale Darstellung des Effektes gegeben; die weitere Aufgabe muß es nun sein, den physikalischen Sinn dieser Massenbeziehung festzustellen.

Wenn in der Glimmentladung ein Elektron von einigen e-Volt Geschwindigkeit (positive Säule) auf ein Molekül trifft, wird es an der unmittelbaren Berührungsstelle eine Störung im Elektronenzustand des unangeregten Moleküls hervorrufen. Nimmt man z. B. den Fall des Chlorbenzols an, dann müßte das Molekül prinzipiell imstande sein, eine Energie von etwa 4,6 Volt aufzunehmen. Die Beobachtungen in der Gasabsorption zeigen nämlich, daß bei dem Chlorbenzolmolekül ein Anregungszustand von dieser Energie vorhanden ist und daß diesem Zustand eine Lebensdauer von der üblichen Größe (etwa 10^{-9} sec) zukommt, was aus der Schärfe der Banden zu entnehmen ist.

Es erhebt sich nun die Frage, ob bei einem solchen Stoßprozeß ein elastischer Stoß vorliegt oder ob die Energie des stoßenden Elektrons aufgenommen wird, jedoch nicht als Strahlung in Erscheinung tritt. Die hier beschriebene Parallele zwischen Ringanregungsmöglichkeit und Massenreihe legt die Vermutung nahe, daß es sich auch in diesem Fall um einen unelastischen Stoß handelt; denn es ist schwer einzusehen, wie bei einem zeitlich schnell verlaufenden Elektronenstoß der größere Massenkomplex im Substituenten eine mögliche Energieaufnahme unterbinden sollte. Während beim Atom das stoßende Elektron mit dem anzuregenden Elektron unmittelbar in Wechselwirkung tritt und bei nicht ausreichender Energie ein elastischer Stoß beobachtet wird, besteht ja bei komplizierteren Molekülen prinzipiell die Möglichkeit, diese Störungsenergie zunächst im Molekül weiterzuleiten und dabei so lange festzuhalten, bis das stoßende Elektron den Molekülverband wieder verlassen hat. Damit erhebt sich die Frage nach dem Verbleib der Energie im Molekül.

Ein ähnliches Problem sollte auch bei den Erscheinungen der Fluoreszenz vorliegen, und da es für die weitere Diskussion zweckmäßig ist, auch die Befunde bei der Fluoreszenz mit heranzuziehen, so sei zunächst auf den Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen eingegangen. Bei beiden werden angeregte Molekülzustände durch Ausstrahlung nachgewiesen. Während jedoch die Emission ganz eindeutig Vorgänge am isolierten Molekül festzulegen gestattet, können bei der Fluoreszenz Wechselwirkungen mit der Umgebung die eigentlichen Moleküleffekte verwischen.

So zeigen F-, Cl-, Br-Benzol in der Emission beim Fluorderivat Ringanregung und beim Chlor- und Bromderivat „Blockierung“, während bei der Fluoreszenz von alkoholischen Lösungen zunächst bei allen dreien Benzolringanregung festgestellt wird; die geschätzten Intensitäten werden aber in der Reihenfolge F-Benzol = 10, Cl-Benzol = 7 und Br-Benzol = 5 angegeben. Der Intensitätsabfall bei der Fluoreszenz liegt in der gleichen Richtung, nur daß bei der Emission der Effekt stärker und eindeutiger zum Ausdruck kommt; man wird also ihren Aussagen im Hinblick auf diesen Effekt zunächst mehr Aufmerksamkeit zuwenden müssen.

Weiter werden z. B. beim Benzol und Anilin ($-\text{NH}_2$) in alkoholischen Lösungen Fluoreszenzspektren beobachtet, die von einer Anregung des

Benzolringes herrühren, andererseits sind aber auch Fälle bekannt, z. B. Nitrobenzol ($-\text{NO}_2$) und Nitrotoluol ($-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$), wo keine der Benzolringanregung entsprechende Fluoreszenz gefunden wird, obwohl die Anregungszustände von der Absorption her bekannt sind. Die für die Fluoreszenz notwendige Lichteinstrahlung führt also sicher zu einer Energieaufnahme, wie die Fehlstellen im Absorptionsspektrum beweisen, und diese aufgenommene Energie tritt in der Fluoreszenz nicht mehr in Erscheinung. Die in den Lösungen vorhandenen Wechselwirkungen können wohl kaum für diesen Effekt maßgebend sein, weil ja beim Benzol und Anilin auch ganz analoge Wechselwirkungen vorhanden sind, vielmehr sollte es sich hier um eine spezifische Moleküleigenschaft handeln. In diesem Fall muß eine gewisse Verwandtschaft, wenn auch keine Identität, zwischen den Befunden der Emission und der Fluoreszenz vorhanden sein⁴. Gemeinsam ist beiden die Tatsache, daß ein in der Absorption nachweisbarer Anregungszustand nicht als Strahlung in Erscheinung tritt. Der Unterschied liegt darin, daß bei Fluoreszenz die Lichtwelle unmittelbar den Benzolring selbst anregt, während bei der Emission das stoßende Elektron im allgemeinen zunächst irgendwo eine Störung im Elektronensystem des Moleküls hervorrufen wird und die damit aufgenommene Energie dem Benzolring erst zugeleitet werden muß. Bei der Fluoreszenz bedeutet das Ausbleiben der Strahlung, daß die Elektronenenergie innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes in der Größenordnung von 10^{-9} sec dem Ring entzogen wird, und bei der Emission müßte die Energiewanderung in Zeiten vor sich gehen, die kürzer sind als 10^{-9} sec.

Nimmt man nun eine Koppelung zwischen dem Energiewanderungsmechanismus und den Schwingungen an, so ergeben sich für Schwingungen von 100 bis 1000 cm^{-1} Zeiten von 10^{-12} bis 10^{-13} sec. Danach würde die Energie so schnell weitergeleitet, daß es zu keiner Ausstrahlung kommen kann.

Die Einführung der Massenreihe für die Deutung des Effektes spricht dafür, daß die Energie immer zu dem Atomkomplex hingeleitet wird, der die relativ größte Masse und damit die kleinste

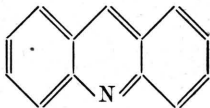
⁴ In Physik. Z. 45, 61 [1944] haben der Verf. und A. Woeldike bereits auf Zusammenhänge zwischen Emission, Fluoreszenz und Absorption bei einer Reihe organischer Substanzen hingewiesen.

Frequenz der Schwingung gegen seine Nachbaratome besitzt. Schematisch könnte man den vorliegenden Effekt nun etwa so beschreiben: Ein Molekül besteht aus einzelnen Atomen und Atomgruppen in dem bereits oben diskutierten Sinn. Es enthalte z. B. zwei solcher Gruppen A und B, wo z. B. bei der Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$, die Gruppe A die Gruppe $HC=CH$ bedeutet und die

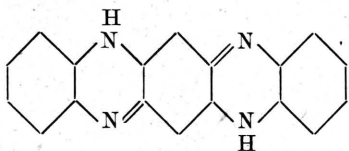
Gruppe B der $C:O$ -Konfiguration entspricht. In der Absorption werden an verschiedenen Stellen im Spektrum Anregungsmöglichkeiten beider Gruppen nachgewiesen. Beim Beispiel der Benzoesäure zeigt die Emission nur die Anregung der Gruppe B (CO), d. h. derjenigen von den beiden Gruppen, die den größeren Massenkompex enthält. Diese Erscheinung wird dann beobachtet, wenn die Atomgruppen noch irgendwie in Wechselwirkung miteinander stehen, was aus den oben genannten Reichweitebefunden entnommen werden muß. Die Frage nach der Art der Wechselwirkung ist zunächst noch offen, weil die Zahl der zur Diskussion stehenden Fälle noch zu gering ist. Vielfachbindungen allein können es nicht sein (s. Cl -, Br -Benzol und Benzylchlorid sowie die Befunde am Benzonitril).

Weiter sei als Beispiel dafür, daß Erscheinungen der Fluoreszenz sich mit Hilfe der „Massenreihe“ zwanglos deuten lassen, auf das Verhalten

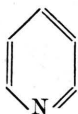
des Acridins,



des Fluorindins



und des Pyridins



hingewiesen⁵.

Wie oben bereits bezüglich des Pyridins erwähnt, bewirkt die Masse 27 im Ring eine „Blockierung“ der Ringanregung bei der Emission; ebenso wird

bei der Fluoreszenz keine entsprechende Strahlung beobachtet, während die beiden ersten Substanzen eine starke Fluoreszenz aufweisen, die entsprechend der größeren Ringzahl nach Rot verschoben erscheint. Wenn man die Massenverhältnisse dieser beiden Substanzen betrachtet, so stellt man fest, daß keine komplexen Atomgruppen mit Massen > 26 in diesen Molekülen vorhanden sind. Die Atomkonfiguration $-N:CH-$, die für das Verhalten des Pyridins entscheidend ist, tritt in den beiden anderen Substanzen nicht auf, sondern nur die Gruppe $-N:C-$ (Masse 26).

Schließlich erhebt sich noch die Frage, in welcher Form im Falle der „Blockierung“ die aufgenommene Energie im Molekül verbleibt.

Bei einer prinzipiell möglichen Umwandlung von Elektronenenergie in Schwingungsenergie ist zu bedenken, daß sich z. B. bei 4 e-Volt Anregungsenergie mindestens 30 Schwingungen zu je 1000 cm^{-1} ergeben würden, wenn die Energietransformation vollständig wäre. Nun zeigen alle Substanzen mit Benzolringanregung in Emission, daß unter den vielen verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten keine existiert, die eine so schnelle Transformation von Elektronenenergie in Schwingungsenergie durchführt, daß die Ringanregung verhindert würde, während bei den verschiedenen „blockierenden“ Atomkomplexen eine charakteristische Schwingung die vollständige Umwandlung zustande bringen sollte. Außerdem zeigt das Experiment, daß die CO -Konfiguration, die die Ringanregungsenergie ableiten kann, nun ihrerseits wieder selbst behindert wird, wenn sie mit Cl in Wechselwirkung tritt (s. Acetylchlorid, $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$, und Chloraceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$). Es kann sich also nicht um den absoluten Wert der Schwingungsfrequenz handeln, sondern nur um einen relativen, bezogen auf die anderen Schwingungsfrequenzen im Molekül.

Diese Erwägungen lassen die Umwandlung von Elektronenenergie in Schwingungsenergie als Erklärung des „Blockierungseffektes“ nicht sehr wahrscheinlich erscheinen.

Es bleibt dann nur noch übrig, anzunehmen, daß die Elektronenenergie in den Fällen, wo „Blockierung“ beobachtet wird, durch die in Frage kommenden Atome bzw. Atomkomplexe „gespeichert“ wird, bis sie durch Wechselwirkung mit anderen Molekülen weiterwandern kann. Solche „Speicherungszeiten“ müssen zunächst

⁵ Handbuch der Physik XXI, Kap. 18, S. 720, H. Ley, Fluoreszenz und chemische Konstitution.

sicher größer als die üblichen Verweilzeiten im angeregten Zustand angenommen werden.

Wenn sich die Existenz eines solchen Elektronenenergie-Speicherungseffektes im Einzelmolekül bestätigen sollte, dann wäre eine weitere Möglichkeit gegeben, bisher nicht verständliche Energiewanderungen zwischen den Molekülen zu diskutieren.

Wie weit hier Zusammenhänge oder Widersprüche mit der Auffassung in der Arbeit von Lewis und Calvin⁶, welche Beziehungen zwischen den Befunden der Absorption und Fluoreszenz zu geben suchen, vorhanden sind, wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein.

⁶ G. N. Lewis u. M. Calvin, Chem. Reviews **25**, 273 [1939].

Keto-Enol-Umwandlung des Acetessigesters im Gaszustand

Von GÜNTHER BRIEGLEB und HANS REBELEIN

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **2a**, 562–565 [1947]; eingegangen am 7. Juli 1947)

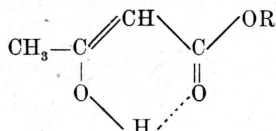
Es werden die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters und die Umwandlungswärmen erstmalig im *Gaszustand* im Temperaturbereich von 0° bis 180° C bestimmt. Der Enolgehalt ist im gasförmigen Zustand (52% bei 20°) viel größer als im flüssigen; er nimmt mit steigender Temperatur ab (14% bei 180°). Es werden die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen flüssiger Keto-Enol-Mischungen gemessen und die metastabilen Dampfzusammensetzungen, die mit flüssigen Mischungen verschiedenster K-E-Zusammensetzung im metastabilen Gleichgewicht sind.

Bis jetzt sind, vor allem durch die Arbeiten von K. H. Meyer¹, nur die Keto-Enol-Gleichgewichte im *flüssigen* Acetessigester bekannt geworden: bei 0° liegen 7,5% E, bei 80° 7,3% E und bei 178° 7,07% E vor, was im Mittel eine recht kleine Umwandlungswärme von $W_{fl} \approx 0,1$ kcal ergibt.

Gemäß:

$$W_{fl} = W_g + \text{Solv}_E - \text{Solv}_K, \quad (1)$$

geht in W_{fl} die Differenz der Solvationswärmen der K- und E-Moleküle ein. Solv_K ist aber größer als Solv_E , da die polaren Gruppen von E *innerhalb* des Moleküls durch eine Ringbildung infolge einer Wasserstoffbrückenbindung abgesättigt sind:



Daher ist $W_g > W_{fl}$ (Tab. 1).

¹ K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **380**, 212 [1911]; Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2720 [1911]; **47**, 828 [1914]; K. H. Meyer u. W. Schoeller, ebenda **53**, 1420 [1920]; K. H. Meyer u. H. Hopff, ebenda **54**, 579 [1921]; L. Knorr, O. Rothe u. H. A. Verbeck, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1139 [1911]; P. Großmann, Z. physik. Chem. **109**, 305 [1924].

I. Dampfdrucke und Verdampfungswärmen

Die Dampfdrucke der sorgfältig im Hochvakuum entlüfteten K-E-Mischungen sind in Abhängigkeit der Mol-Prozent-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 1 dargestellt. Man erhält eine lineare Abhängigkeit der $\log P_0$ -Werte von ξ , so daß man durch Extrapolation auf $\xi = 0$ bzw. 100% leicht die P_0 -Werte der sehr schwer darstellbaren *reinen* Komponenten erhält (Abb. 2).

Die aus den Dampfdrucken berechneten Verdampfungswärmen von K und E sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Experimentell ergab sich $\text{Sdp}_K = 179^\circ$, also mit $L_{179^\circ} = 11$ kcal $TK_K = 24,5$. Eine geradlinige Extrapolation der $\log P_0$ -1/T-Kurve für E auf $P_0 = 1$ Atm

² Es werden folgende Symbole verwendet: ΔT = $-RT \ln k$ = maximale Nutzarbeit beim Übergang K \rightarrow E; E = Enol, K = Keton; H = Enthalpieänderung beim Übergang K \rightarrow E; k = Gleichgewichtskonstante E/K; Sdp. = Siedepunkt bei $p = 1$ Atm (alle Temperaturangaben in Celsius-Graden); L = molare Verdampfungswärme; P_0 = Dampfdruck; ΔS = Entropieänderung beim Übergang K \rightarrow E; Solv = Solvationswärme; T = absol. Temp.; TK = Trouton-Konstante; W_g und W_{fl} = exotherme Umwandlungswärme von K \rightarrow E im Gas- und im flüssigen Zustand; ξ = Mol-% an E.