

Über Fortschritte und Ziele der Absorptionsspektroskopie. I.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Erlangen.

(Eingeg. 16. März 1928.)

Es soll hier nicht ein Überblick sämtlicher einschlägiger Arbeiten der letzten Jahre gegeben, sondern der Versuch gemacht werden, die Hauptlinien der Entwicklung an einer Auswahl von Arbeiten zu zeigen und besonders diejenigen Ergebnisse hervorzuheben, die der Chemie Nutzen versprechen.

Die Lichtabsorption gibt Auskunft darüber, welche Energiestufen im Atom oder Molekül durch Einstrahlung von Licht erreicht werden können. Ist h das Plancksche Elementarquantum, ν die Schwingungszahl des absorbierten Lichtes, dann ist die Differenz der Atom- (Molekular-)Energie ΔE vor und nach der Einstrahlung

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (I.)$$

Wir wollen in zwei Gruppen trennen: Lichtabsorption der Gase und Dämpfe einerseits und kondensierter Systeme (Flüssigkeiten, Lösungen, feste Körper) andererseits.

Die erste Gruppe hat die Eigenschaft, in vielen Fällen nur ganz bestimmte Wellenlängen des Lichts zu absorbieren, mit anderen Worten, sehr schmale Absorptionsbanden zu besitzen. Man benötigt daher zu ihrer Untersuchung Lichtquellen, die ein kontinuierliches Spektrum emittieren. Das bietet keine Schwierigkeiten für sichtbares und für den Beginn des ultravioletten Gebietes. Für das äußere Ultraviolett (300 bis 180 $m\mu$) haben Bay und Steiner¹⁾ die Entladung durch Wasserstoff mit hoher Stromdichte ausgearbeitet. Sie ist auch noch im Schumann-Ultraviolett brauchbar.

Untersucht man die Absorption einatomiger Dämpfe, z. B. der Alkalimetalle, so erhält man ein Serienspektrum nach bestehendem Schema. Jede Absorptions-



Absorptionsspektrum von Natriumdampf

linie bedeutet den Hub des Valenzelektrons vom Grundzustand auf ein Energieniveau, dessen Höhe nach Gleichung I proportional der Schwingungszahl der Absorptionslinie ist. Diese Niveaus folgen immer dichter aufeinander, um dann an der Seriengrenze (Häufungsstelle) in ein Kontinuum überzugehen. Von hier an wird das Elektron nicht auf ein bestimmtes Niveau gehoben, sondern völlig vom Atomrumpf abgetrennt, und zwar mit um so größerer kinetischer Energie, je kurzwelliger das absorbierte Licht ist²⁾. Diese Absorptionsspektren einatomiger Gase und Dämpfe liegen im Ultraviolett, meist sogar im kurzwelligsten Ultraviolett. Im Ultrarot ist bei ihnen keine Absorption bekannt.

Anders bei mehratomigen Molekülen. Besitzen diese ein elektrisches Moment, d. h. sind die elektrischen Ladungen nicht symmetrisch verteilt, so kann man im allgemeinen drei Absorptionsgebiete unterscheiden.

¹⁾ Ztschr. Physik 45, 337 [1927].

²⁾ Die Trennung bedeutet die Ionisierung des Atoms. Der Nachweis dieser lichtelektrischen Ionisierung wurde besonders durch P. D. Foote und E. L. Mohler, Physical. Rev. 26, 195 [1925] und 27, 37 [1926] am Cäsiumdampf geführt. Weitere Literatur s. P. Pringsheim, Ergebn. d. Exakt. Naturw. V [1926].

1. Im langwelligen Ultrarot, Größenordnung 100 μ . Diese ist zurückzuführen auf die Rotation der Moleküle.

2. Im kurzwelligen Ultrarot, Größenordnung einige μ . Diese stammt von den Schwingungen der Atome und Atomgruppen innerhalb des Moleküls.

3. Im Sichtbaren und Ultraviolett. Diese stammt vom Elektronenhub.

Nach der klassischen Theorie könnte ein solches Molekül, das einen elektrischen Dipol enthält, jede Rotationsgeschwindigkeit annehmen und infolgedessen auch Lichtwellen der verschiedensten entsprechenden Frequenzen aufnehmen.

Es zeigt sich nun, daß beim gasförmigen Molekül, auf das von außen keine Kräfte einwirken, nicht alle möglichen Rotationsgeschwindigkeiten vorkommen, sondern nur solche, bei denen die Rotationsenergie ganz bestimmte diskrete Werte annimmt, und zwar die, bei denen das Impulsmoment M (= Trägheitsmoment \times Winkelgeschwindigkeit) ganze Vielfache von $\frac{h}{2} \pi = n \cdot \frac{h}{2} \pi$ ist, wobei die ganze Zahl n die Quantenzahl des Rotationszustandes genannt wird. Die verschiedenen möglichen Rotationszustände einer Molekel sind also durch die Quantenzahlen gekennzeichnet. Bei der Einstrahlung von Licht aller Schwingungszahlen werden nur diejenigen absorbiert, deren $h \cdot \nu$ dem Übergang in den nächsthöheren möglichen Rotationszustand entspricht. Nicht eine Rotationsfrequenz bedingt also die Frequenz des absorbierten Lichts, sondern die Energiedifferenz zweier durch die Rotationsfrequenz verschiedener Rotationszustände.

Bei Zimmertemperatur ist, wie aus der spezifischen Wärme folgt, schon eine große Anzahl höherer Rotationszustände vorhanden, so daß nicht nur die Absorptionslinie, die dem Übergang vom tiefsten zum ersten nächsthöheren Zustand entspricht (diese ist sogar sehr unwahrscheinlich), auftreten kann, sondern eine große Anzahl weiterer.

Durch die Absorption kann das Molekül aber immer nur von einem Zustand in den nächsthöheren gelangen (eine Folge des „Auswahlprinzips“). So entsteht eine Folge von äquidistanten Linien, die dargestellt werden durch die Gleichung (Ableitung s. Anm. 3):

$$\nu = B(2n + 1),$$

wenn n die Reihe der ganzen Zahlen (1, 2, 3, 4, ...) durchläuft und die Quantenzahl des jeweiligen Anfangszustandes ist und $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ (J = Trägheitsmoment) den „Deslandreschen Term“ bedeutet. Der Abstand je zweier Rotationslinien ($\nu_1 - \nu_2$) ist dann $\Delta \nu_R = 2B = \frac{h}{4\pi^2 J}$, und man sieht, daß die Linien um so dichter liegen, je größer das Trägheitsmoment ist.

Bei den Schwingungsspektren haben wir ganz ähnliche Verhältnisse. Es kommen nicht alle Schwingungsfrequenzen in einem Molekül vor, sondern wieder nur solche, bei denen das Energiequantum h und die ganzzahlige Quantenzahl n eine Rolle spielen. Die Frequenz des absorbierten Lichts wird wieder bestimmt durch die Energiedifferenz zweier solcher Schwingungszustände.

Rotations- und Schwingungszustände sind „gequantelt“. Wie Gleichung I zeigt, ist die Schwingungszahl jeder Absorptionslinie proportional der Energiedifferenz zweier Zustände. Die kleinsten Energiedifferenzen besitzen die Rotationszustände, größere die Schwingungszustände, die größten die Elektronenzustände. Da nun, wie oben erwähnt, in einem Gase bei gewöhnlicher Temperatur eine ganze Stufenleiter von Rotationszuständen existiert, wird der Übergang in einen bestimmten höheren Schwingungszustand nicht nur von einem Grundzustand aus erfolgen, sondern von mehreren durch die Rotationszustände unterschiedenen Grundzuständen aus. Es wird also nicht eine Absorptionslinie des Schwingungsübergangs entstehen, sondern mehrere, deren Abstand dem der Rotationsbanden entspricht. Auf Intensitätsverhältnisse und Korrekturen soll hier nicht eingegangen werden. Durch den Schwingungsübergang selbst können auch große Veränderungen der Rotationszustände erfolgen.

Die möglichen Elektronensprünge sind nun ebenfalls wieder gequantelt und jedem Elektronensprung überlagern sich sowohl die Schwingungszustände als auch die Rotationszustände. Die Rotationszustände sind aber hier nicht mehr durch Absorptionslinien gleichen Abstandes gekennzeichnet, sondern ihr Abstand nimmt bis zu einem bestimmten Betrage am sogenannten Bandenkopf ab. (Siehe die schematische Abbildung.)



Bandenspektrum

Eine solche Einzelbande, die einem bestimmten Elektronensprung, einem bestimmten Schwingungsübergang und den möglichen Rotationen entspricht, wird durch die allgemeine Formel $\nu = A + B \pm 2 \cdot B \cdot n \pm C \cdot n^2$ dargestellt, das quadratische Glied bewirkt die Annäherung der Linien. A ist die Summe der Schwingungszahl des Elektronensprungs und des Schwingungsübergangs. B hat die Bedeutung wie oben und $C = \frac{h}{8\pi^2} \left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2} \right)$ wobei J_1 das Trägheitsmoment vor dem Elektronensprung, J_2 nachher bedeutet. Diese beiden Größen sind merklich verschieden, und zwar kann $J_1 > J_2$ und $J_1 < J_2$ sein, je nachdem eine Verfestigung des Gebäudes durch den Elektronensprung eintritt oder eine Lockerung. Je nachdem liegen die Bandenköpfe nach entgegengesetzten Seiten.

In der Elektronenbande kommen auch die Kernmassen, ihr Abstand und die Bindungskräfte von nicht polaren symmetrischen Molekülen (H_2 , N_2), zum Ausdruck, die im Ultrarot keine Absorption haben³⁾.

Über die reinen Rotationsbanden ist noch wenig experimentelles Material vorhanden. Von den Rotations-schwingungsspektren ist insbesondere das von Chlorwasserstoff viel untersucht und zur Bestätigung der Theorie herangezogen worden⁴⁾. Nachdem das Trägheitsmoment von der Masse der Atome abhängt, müssen für Isotope verschiedene Spektren auftreten. Dies ist bei Chlorwasserstoff bestätigt worden⁵⁾.

In einer zweiatomigen Molekel ist nur die Schwingung der beiden Kerne gegeneinander möglich. Es können eine Grundschiwingung und mehrere Ober-

banden, die den höheren Quantenzahlen der Schwingung entsprechen, auftreten. Diese sind bei mehreren zweiatomigen Molekülen nachgewiesen⁶⁾.

Bei mehratomigen Molekülen kann die Zahl der Grundschiwingungen eine größere sein und Fingerzeige geben für die Gestalt der Molekel. Für die CO_2 -Moleküle glauben Schäfer und Philipps⁷⁾ die Dreiecksgestalt, Eucken⁸⁾ die gestreckte Form annehmen zu müssen. K. L. Wolf⁹⁾ konnte neuerdings die gestreckte Form als die wahrscheinlichste erkennen, indem er die kurzwelligste der drei Hauptbanden als Oberschiwingung geringerer Stärke erkannte.

Die Rotationsschwingungsbanden erlauben besonders Aussagen über die Bindungskräfte der schwingenden Atome in den Molekülen. In den sichtbaren Banden kommt noch die Feststellung des Elektronensprungs hinzu. Sie sind also die aufschlußreichsten. Ihre Entwirrung ist allerdings auch am schwersten, und die Darstellung gelingt im allgemeinen nur für zweiatomige Moleküle. Eine große Anzahl derartiger Banden hat Henri mit seinen Schülern gemessen und berechnet¹⁰⁾. Es läßt sich aber aus diesen Banden, wie oben ausgeführt, das Trägheitsmoment vor und nach der Anregung des Elektronensprungs berechnen, mit anderen Worten, feststellen, ob durch den Elektronensprung eine Lockerung der Bindung der Kerne oder eine Verfestigung erfolgt. Aus der Abschattierung der einzelnen Rotations-schwingungsbanden nach dem Sichtbaren folgt eine Lockerung, während die Abschattierung nach dem Ultraviolett den entgegengesetzten Fall bedeutet. Auch die Aufklärung des Spektrums sogenannter Y-Moleküle, z. B. $O = C < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ wurde von Henri durchgeführt. Hier lassen sich zwei Trägheitsmomente bestimmen, das eine entspricht einer Rotation um die $C = O$ -Achse, das andere senkrecht dazu¹¹⁾.

Aus dem Spektrum, zusammen mit anderen Kriterien, glaubt Henri¹²⁾ auch schließen zu können, daß das CH_4 -Molekül nicht tetraedisch, sondern pyramidal gebaut ist, ein Ergebnis, das für manche substituierte Methane schon auf anderem Wege festgestellt wurde¹³⁾.

Es wurde von Henri¹⁴⁾ noch beobachtet, daß die Rotationslinien einer Bande nach dem Ultraviolett plötzlich unscharf werden. Henri deutet das durch den sogenannten Prädissoziationszustand, einer Lockerung der Moleküle, bei dem die Rotation nicht mehr gequantelt ist. Diesen Zustand faßt Henri auch als den chemisch aktiven Zustand auf.

Aber auch richtige Bandenfolgen mit Kontinuum treten in den Molekülbanden auf, die im Aussehen völlig den oben erwähnten Atomspektren gleichen, wenn man

Band-Kanten von J_2

die Rotationsbanden nicht beachtet und nur die Schwingungsfrequenzen aufträgt (siehe Abb.). Die einzelnen Schwingungsbandkanten folgen einander in immer enge-

³⁾ A. Schäfer u. M. Thomas, Ztschr. Physik 12, 330 [1923].

⁷⁾ Ebenda 36, 641 [1926].

⁸⁾ Ebenda 37, 714 [1926].

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 131, 90 [1927].

¹⁰⁾ Zusammenstellung: V. Henri, Structure des Molécules, Paris 1925.

¹¹⁾ V. Henri u. S. A. Schou, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 1612.

¹²⁾ Chem. Reviews 4, 189 [1927].

¹³⁾ Vgl. z. B. K. Weißenberg, Naturwiss. 15, 662 [1927]. L. Ebert u. H. v. Hartel, ebenda 15, 669 [1927].

¹⁴⁾ Structure des Molecules.

²⁾ Literatur über die Theorie der Bandenspektren siehe Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924. Franck u. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, Berlin 1926.

⁴⁾ Siehe z. B. W. F. Colby, C. F. Meyer, D. N. Bronk, Astrophysical Journ. 57, 7 [1923].

⁵⁾ I mes, ebenda 56, 251 [1919].

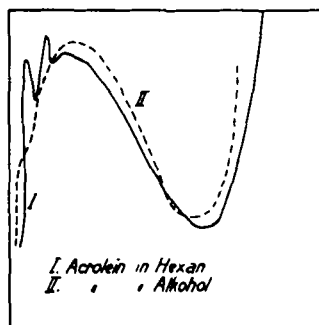
rem Abstand um dann an einer Häufungsstelle in ein Kontinuum überzugehen. Ein solches Spektrum hat z. B. Joddampf.

Fr an ck¹⁵⁾ hat hier eine Deutung gegeben, die sich als sehr fruchtbar erwiesen hat. Durch die Anregung des Elektronensprungs kann (s. oben) je nach der Art des Moleküls die Bindung zwischen den beiden Kernen des zweiatomigen Moleküls verfestigt oder gelockert werden, oder gleichbleiben. Greifen wir den Fall der Lockerung heraus, so haben während des sehr schnell erfolgenden Elektronensprungs die Kerne keine Zeit, ihre neue Gleichgewichtslage einzunehmen. Sie verhalten sich also wie eine gespannte und dann losgelassene Saite, sie geraten in Schwingungen. Da diese Schwingungen gequantelt sind, so entstehen die einzelnen Schwingungsbanden. Sind die durch den Elektronensprung auf diese Weise übertragenen Schwingungen groß genug, so tritt eine Zerreißung des Moleküls ein, die Quantelung hört auf, die Atomteile fahren je nach der aufgenommenen Wellenlänge mit größerer oder kleinerer kinetischer Energie auseinander. Die Grenze, von der an das möglich ist, ist der Beginn des Kontinuums, die damit auch ein Maß für die Dissoziationsarbeit des Moleküls gibt. Allerdings ist es möglich, daß die Dissoziationsprodukte nicht normale, sondern angeregte Atome sind. Kennt man die möglichen Anregungsstufen und die ungefähre Dissoziationsarbeit, etwa aus thermischen Daten, so ist es möglich, etwa aus dem Beginn des Kontinuums, der Konvergenzstelle die Dissoziationsarbeit mit optischer Genauigkeit zu berechnen. Bei den Halogenen (Chlor, Brom, Jod) stellt sich in einer Arbeit von K u h n¹⁶⁾ heraus, daß der Zerfall zu einem Halogenatom und einem angeregten in metastabilem Zustand führt. Auf die gleiche Weise wurden von Birge und Sponer¹⁷⁾, Witmer¹⁸⁾ u. a.¹⁹⁾ die Dissoziationsarbeiten von einer Reihe von zweiatomigen Molekülen aus den Spektren bestimmt (z. B. H₂, N₂, O₂, NO, CO), die teilweise früher nicht oder nur ungenau bekannt waren. Bei andern Molekülen führt der Zerfall nicht zu angeregten Atomen, sondern zu zwei normalen, z. B. NaJ, NaBr. Dagegen führen AgJ, AgBr zu metastabilen Halogenatomen, wie Fr an ck, K u h n und Rol l e f s o n²⁰⁾ zeigten. Fr an ck sieht die Entstehung angeregter Atome als charakteristisch für die Atombindung im Gegensatz zur Ionenbindung an, bei der nur neutrale, unangeregte Atome entstehen.

Einfache gesättigte Verbindungen absorbieren meist noch nicht bis 200 $m\mu$. Um ihre Absorption zu untersuchen, muß mit Flußspatoptik im Vakuum gearbeitet werden. Leifson²¹⁾ hat hier neuerdings eine große Anzahl von Verbindungen untersucht und Bandenfolgen zum Teil mit Konvergenzstellen festgestellt.

Geht man von verdünntem Gaszustand zu Gasen höherer Konzentration oder gar zum flüssigen oder gelösten Zustand über, so werden zunächst die Rotationszustände gestört, d. h. die feinen Rotationslinien werden verbreitert, verschwimmen ineinander und es bleiben nur noch die Schwingungsbanden übrig. Auch diese können gestört werden, und für den Effekt ist die Natur des

Gases bzw. der Flüssigkeit^{22, 23)}, in der die absorbierenden Moleküle verteilt sind, ausschlaggebend. Aber auch auf die Natur der letzteren kommt es an. Lösungsmittel, deren Moleküle starke Dipole sind, z. B. Wasser, Alkohole, verwischen die Banden stärker als solche, die kaum elektrische Felder nach außen wirksam werden lassen, z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe. Das Ganze kann als eine Art Starkeffekt aufgefaßt werden.



Nach A. L ü t h y, Ztschr. physikal. Chem. 107, 285 [1928].

von Schwingungsbanden. In den meisten Fällen sind hier aber nur noch breite, verwaschene Banden festzustellen, die aber unter gleichen Bedingungen immer in gleicher Form auftreten. Ihre genaue Ausmessung ist für viele analytische und wissenschaftliche Zwecke wertvoll. Die Ausmessung ist Aufgabe der Spektrophotometrie.

Die Methodik der Spektrophotometrie im Sichtbaren und Ultraviolett wurde in letzter Zeit besonders bereichert durch die Verwendung der lichtelektrischen Zelle. V. Halban²⁴⁾ gab eine Methode an, mit der die Genauigkeit auf 0,2% des Extinktionskoeffizienten gesteigert werden kann. Wertvoll ist bei diesen Methoden, daß nur Licht der zu messenden Wellenlänge von geringer Stärke die Substanz durchsetzen muß und damit photochemische Zersetzung nach Möglichkeit vermieden werden kann.

Von Pohl und seinen Schülern wurden mit einer anderen lichtelektrischen Methode²⁵⁾ eine Reihe von festen Salzen auf Absorption untersucht²⁶⁾ und dabei auch festgestellt, daß schon Spuren von Verunreinigungen Absorptionsbanden verursachen können.

Seit der Schaffung der ersten quantitativen Methode der photographischen Spektrophotometrie von H e n r i²⁷⁾ wurden von verschiedenen Seiten²⁸⁾ brauchbare Laboratoriumsmethoden ausgearbeitet, die es gestatten, den Extinktionskoeffizienten auf 6–2% genau zu bestimmen. Genauigkeitsprüfungen wurden durchgeführt von L e y

²²⁾ F ü c h t b a u e r, Joos u. Dinkelacker, Ann. Physik 71, 204 [1923].

²³⁾ H. L e y, Ztschr. physikal. Chem. 94, 408 [1920]. V. H e n r i, Compt. rend. Acad. Sciences 174, 812 [1922]. K l i n g s t e d t, ebenda 176, 1142 [1923]. G. S c h e i b e, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 599 [1925].

²⁴⁾ Zusammenstellung siehe F. W e i g e r t, Opt. Methoden der Chemie, Leipzig 1927. H. v. H a l b a n u. H. G e i g e l, Ztschr. physikal. Chem. 96, 214 [1920]. H. v. H a l b a n u. K. S i e d e n t o p f, ebenda 100, 208 [1922]. H. v. H a l b a n u. L. E b e r t, Ztschr. Physik 14, 182 [1923].

²⁵⁾ Über die Methode siehe Naturwiss. 15, 433 [1927].

²⁶⁾ R. H i l s c h, Ztschr. Physik 44, 421, 860.

²⁷⁾ Physik. Ztschr. 14, 515 [1913].

²⁸⁾ K. S c h a e f e r, Ztschr. angew. Chem. 33, 25 [1920]. Photometer von A. H i l g e r, Scient. Pap. Bur. Stand. 18, 128 [1921]. Judd Lewis Soc. 115, 312 [1919]. W i n t h e r, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 22, 33, 125 [1923]. S c h e i b e, M a y, F i s c h e r, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1325 [1925]. S c h a u m, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 23, 7 [1924].

¹⁵⁾ Trans. Faraday Soc. 21, Teil 3 [1925]; Ztschr. physikal. Chem. 120, 144 [1926]; siehe auch den zusammenfassenden Aufsatz von H. S p o n e r, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. VI [1927].

¹⁶⁾ Ztschr. Physik 39, 77 [1927].

¹⁷⁾ Physical. Rev. 28, 260 [1926].

¹⁸⁾ Ebenda 28, 1223 [1926].

¹⁹⁾ Weitere Literatur siehe bei H. S p o n e r, l. c.

²⁰⁾ Ztschr. Physik 43, 155 [1927].

²¹⁾ Astrophysical. Journ. 63, 73 [1926].

und Volbert²⁹⁾, Scheibe³⁰⁾, Rößler³¹⁾ und v. Halban³²⁾ und J. Eisenbrand.

Man kann zwei Hauptanwendungsgebiete der Absorptionsspektrophotometrie in Lösungen unterscheiden.

1. Zu Zwecken der Analyse,
2. Zur Erkennung der Konstitution von Molekülen aus den Absorptionsspektren.

Kennt man die Absorption eines Stoffes bei mehreren Wellenlängen, so kann man ihn unter Umständen in Gemischen mit anderen quantitativ bestimmen. So lassen sich z. B. nach Eisenbrand³³⁾ Alkaloide bis zu Mengen von 0,1 mg absorptiomietrisch bestimmen. Ebenso Nitrat neben Nitrit³⁴⁾ und anderen Anionen, wenn als Kationen nur Alkali, Erdalkali, Erden, allgemein solche, die im Ultraviolett nicht absorbieren, vorhanden sind. Die Absorptionsspektren einer ganzen Reihe von Alkaloiden sind bereits gemessen³⁵⁾. An Stoffen, für deren Erkennung und Bestimmung das Absorptionsspektrum wertvoll ist, seien noch die Terpene³⁶⁾ genannt. Außerordentlich empfindlich ist häufig das Absorptionsspektrum gegen Verunreinigung. Unter Umständen können noch $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{1000}$ % im Spektrum erkannt werden. Bei der Ausarbeitung von chemischen Reinigungsmethoden ist also die Untersuchung der Absorption wertvoll. Beispiele sind die Reindarstellung von Phenanthren, Fluoren und Anthracen³⁷⁾, und die Abtrennung von Rohkautschuk von Verunreinigungen³⁸⁾.

Das wichtigste Beispiel dieser Art ist die Feststellung von Spuren Ergosterin im Cholesterin durch Pohl und Windaus³⁹⁾ und die Entdeckung, daß das Ergosterin durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in einen Stoff mit neuem Absorptionsspektrum übergeht, der, antirachitisch wirksam, das erste synthetische Vitamin darstellt.

Soll in einem Gleichgewichtssystem eine Bestimmung der Komponenten vorgenommen werden, so sind häufig chemische Verfahren unbrauchbar, da das Gleichgewicht dadurch verschoben wird. Das Absorptionsspektrum läßt sich hier oft mit Nutzen verwenden, wie eine große Anzahl von Arbeiten zeigt. So wurde z. B. die Dissoziationskonstante von Violursäure⁴⁰⁾, ferner von Phenol und der Hydroxylgruppe des Tyrosins⁴¹⁾ bestimmt. Ebenso die Assoziationskonstante der Ameisensäure zu Doppelmolekülen⁴²⁾ und die Gleichgewichtskonstante lockerer Molekülverbindungen, z. B. der Trihalogensalze der Alkalien⁴³⁾.

Eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten mittels der lichtelektrischen Methode an Molekülverbindungen zwischen aromatischen Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Temperaturen führten v. Halban und Zimpelman⁴⁴⁾ durch und bestimmten auch die Wärmetönung aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten.

Alle derartigen analytischen Bestimmungen setzen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes voraus, das die Konstanz des Produkts aus Konzentration und Schichtdicke für gleiche Absorption fordert und das besagt, daß die Absorption nur von der Zahl der absorbierenden Moleküle im Lichtweg abhängig ist. Das sind aber nicht die gasförmigen Moleküle, sondern diese mit ihrer Solvathülle. Solange die Kräfte zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel diejenigen zwischen den gelösten Molekülen untereinander erheblich übertreffen, bleibt bei Veränderung der Konzentration die Absorption unverändert, das Beersche Gesetz ist gültig. Prüfungen des Gesetzes wurden vorgenommen von Halban⁴⁵⁾, Scheibe⁴⁶⁾, wobei sich ergab, daß die Gültigkeit nicht unter allen Umständen vorausgesetzt werden darf, daß vielmehr bei höheren Konzentrationen Änderungen des Absorptionsspektrums durch die gegenseitige Einwirkung der gelösten Moleküle eintreten können. Es wirken aber nicht nur die gleichen Moleküle aufeinander ein, sondern auch die des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff, so daß, trotzdem keine chemische Einwirkung stattfindet, das Spektrum in verschiedenen Lösungsmitteln große Veränderungen erleiden kann. Wie Scheibe⁴⁷⁾ zeigte, scheinen hier auch Beziehungen zum Dipolcharakter der Moleküle zu bestehen. Auch Ionen beeinflussen ihr Spektrum gegenseitig, wie Halban und Ebert⁴⁸⁾ und später auch Scheibe⁴⁹⁾ zeigten.

Der Lösungsmiteleinfluß kann in einer Verschiebung der ganzen Bande im Spektrum bis 25 m μ und auch in einer beträchtlichen Veränderung der Höhe bestehen⁴⁷⁾ (100% und mehr).

Die Verschiebungen der Absorptionsbanden durch Lösungsmittel scheinen auch Beziehungen zum Gleichgewicht tautomerer Substanzen zu zeigen⁴⁷⁾. Die Veränderung des Spektrums im kurzwelligen Ultrarot durch Lösungsmittel wurde ebenfalls mit der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit in den betreffenden Lösungsmitteln in Zusammenhang gebracht⁵⁰⁾.

Auch bei festen Salzen ist eine gegenseitige Beeinflussung der Ionen im Absorptionsspektrum nachweisbar. Bei Praseodymsalzen, deren Kation sehr schmale, genau zu messende Absorptionsbanden hat, wurde von Ephraim und Bloch⁵¹⁾ der Einfluß verschiedener Anionen genau studiert und Beziehungen zum Volumen der Anionen festgestellt.

Eine große Zahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Aufdeckung der Gesetzmäßigkeiten zwischen Veränderung des Moleküls und Veränderung des Spektrums, also der Konstitutionsaufklärung auf Grund des Absorptionsspektrums. Über diese Untersuchungen wird später berichtet werden. [A. 41.]

²⁹⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 23, 41 [1924]. ³⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2616 [1926].

³¹⁾ Ebenda 59, 2606 [1926].

³²⁾ Proceed. Roy. Soc., London, 116, 153 [1927].

³³⁾ Pharmaz. Ztg. 71, 716 [1926]. ³⁴⁾ Ebenda 72, 672 [1927].

³⁵⁾ Zum Beispiel V. Brustier, Bull. Soc. chim. France 39, 1527 [1926]. Ältere Messungen siehe Chem. Ztrbl., ferner P. Steiner, Étude Spectrographique des Alcaloides Végétaux, Lons-le-Saunier [1924] u. H. Fischer, Die ultravioletten Absorptionsspektren der Chinaalkaloide, Zürich [1925].

³⁶⁾ A. Müller, Riechstoffind. 1927, 98.

³⁷⁾ N. St. Capper u. I. K. Marth, Journ. chem. Soc. London 1926, 724.

³⁸⁾ G. Scheibe u. R. Pummerer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2163 [1927].

³⁹⁾ R. Pohe, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 1926, 142, 185; Naturwiss. 15, 433 [1927].

⁴⁰⁾ R. A. Morton u. A. H. Tipping, Journ. chem. Soc. London 1925, 2514; 1927, 1398.

⁴¹⁾ W. Stenström u. M. Reinhard, Journ. physical. Chem. 29, 1477 [1925]. W. Stenström u. N. Goldsmith, ebenda 30, 1683 [1926].

⁴²⁾ H. C. Ramsperger u. C. W. Porter, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1267. L. Harris, Nature 118, 482 [1926].

⁴³⁾ P. Job, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 632, 1621.

⁴⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 117, 461 [1925].

⁴⁵⁾ H. v. Halban u. L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 112, 321 [1924]. H. v. Halban u. I. Eisenbrand, ebenda 122, 337 [1926].

⁴⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 586 [1925].

⁴⁷⁾ Ebenda 58, 586 [1925]; 59, 2617 [1926]; 60, 1406 [1927].

⁴⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 112, 321 [1924].

⁴⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1321 [1926].

⁵⁰⁾ F. Daniels, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2656 [1925].

⁵¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2692 [1926]; 61, 65, 72, 80 [1928].