

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXII.\*)

## Lichtabsorption und chemische Konstitution.

Von Dr. ALEXANDER SMAKULA,

Erstes Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln  
(Eingeg. 14. Juni 1934.)

Das Absorptionsspektrum eines einatomigen Gases besteht aus scharfen Linien, deren Abstände und Intensität nach kurzen Wellen hin abnehmen. Jeder Absorptionslinie schreiben wir einen Elektronenübergang von einem energieärmeren in einen energiereicheren Zustand zu. Schon bei zweiatomigen Gasen ist das Absorptionsspektrum wesentlich komplizierter. An Stelle einzelner Absorptionslinien treten bei zweiatomigen Molekülen ganze Serien von Linien auf, die wir als Banden bezeichnen. Die absorbierte Lichtenergie kann außer zur Elektronenanregung auch zur Schwingungsanregung und zur Rotation verwendet werden. Bei den mehratomigen Molekülen werden die Absorptionsspektren noch komplizierter. Jedes Valenzelektron hat sein Absorptionsspektrum, dem sich alle möglichen Schwingungen der Atome bzw. Atomgruppen und Rotationen überlagern. Wird die Absorption statt in der Gasform in der Lösung untersucht, so verschmelzen die einzelnen Linien zu breiten Banden. Dadurch wird die Deutung der Absorptionsspektren noch mehr erschwert. Aus diesem Grunde wurden bis jetzt von der physikalischen Seite vorwiegend niederatomige Moleküle untersucht.

Den Chemiker interessieren aber in der letzten Zeit hauptsächlich hochatomare Verbindungen (Vitamine, Hormone, Farbstoffe), und bei deren Untersuchung leistet die Kenntnis des Absorptionsspektrums oft wertvolle Hilfe<sup>1)</sup>. Bei den bisherigen Absorptionsuntersuchungen mehratomiger Verbindungen hat man sich meistens auf rein qualitative Vergleiche beschränkt. Es wurde die Lage und die Form der Absorptionsbanden verschiedener Verbindungen miteinander verglichen und daraus der Schluß auf ihre Konstitution gezogen. Man stützte sich dabei auf eine empirische Regel, daß ähnlich gebaute Verbindungen ähnliche Absorptionsspektren besitzen. Einen quantitativen Zusammenhang zwischen den Absorptionsspektren und der chemischen Konstitution hat man bis jetzt nicht gefunden. Es ist deshalb wichtig, auch von der physikalischen Seite her eine systematische Untersuchung der Absorption komplizierter Verbindungen zu versuchen. Man muß dabei zuerst auf Feinheiten verzichten und nur nach groben Gesetzmäßigkeiten suchen<sup>2)</sup>.

Die Absorptionsspektren der gelösten Substanzen wurden lichtelektrisch mit doppelter spektraler Zerlegung

\* ) Aufstellung der Beiträge dieser Reihe I—XVI s. diese Ztschr. 44, 145 [1931], XVII—XXI 47, 305 [1934].

<sup>1)</sup> Vgl. Handbuch der Physik Bd. 21, Berlin 1929. Artikel von H. Ley: Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Konstitution. Da auch ausführliche Literaturangaben.

<sup>2)</sup> Die Untersuchungen wurden in den Jahren 1930 bis 1933 im Kaiser Wilhelm-Institut in Heidelberg ausgeführt. Die meisten Substanzen wurden mir von Prof. R. Kuhn zur Verfügung gestellt, dem ich auch für viele wertvolle Diskussionen herzlich danke. Über einen Teil dieser Arbeiten hat Prof. K. W. Haesser am 12. November 1932 im Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut in Heidelberg vorgetragen. Der Vortrag wurde von Frau Dr. J. Haesser in der Ztschr. techn. Physik 15, 1 [1934] veröffentlicht.

ausgemessen. Dazu dienten zwei Doppelmonochromatoren für das sichtbare und das ultraviolette Gebiet. Als Lichtquelle wurden eine Quecksilberlampe und Funkenstrecken aus Cadmium, Gold, Aluminium und Magnesium benutzt. Die molaren Absorptionskonstanten  $\alpha$  wurden nach der Formel

$$\alpha = \frac{1}{cd} \log \frac{I_0}{I} \text{ in } \text{cm}^{-1}$$

berechnet, wobei  $c$  = Konzentration in Mol/Liter,  $d$  = Dicke der Küvette in Zentimeter,  $I_0$  = die auf die Küvette auffallende Lichtintensität und  $I$  = die durchgelassene Lichtintensität bedeuten.

Da die leicht zugänglichen Glieder der Paraffinreihe im gewöhnlichen Ultraviolettbereich (oberhalb 186 m $\mu$ ) keine selektive Absorption besitzen, wurde die Absorption einiger ungesättigter Verbindungen untersucht.

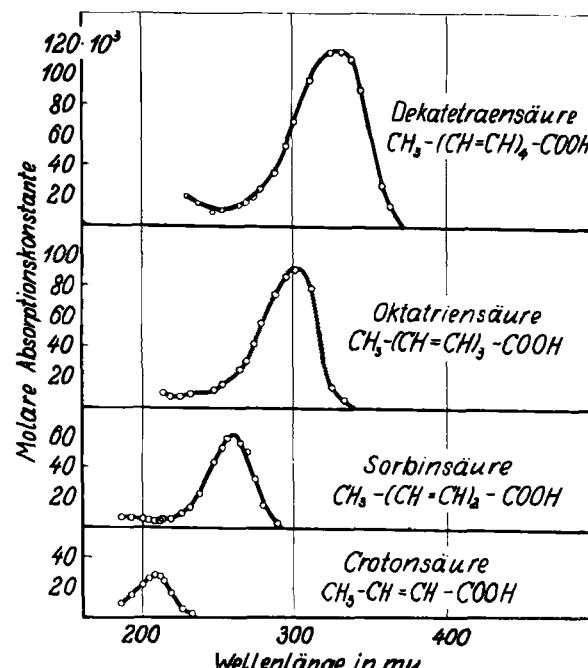


Abb. 1. Absorptionsspektren der Polyencarboxylic acids in Hexan.

Abb. 1 zeigt die Absorption der Polyencarboxylic acids  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ). Dabei wird zweierlei deutlich:

1. die Lage der Banden verschiebt sich mit wachsender Anzahl der Doppelbindungen nach langen Wellen und
2. die Höhe der Banden nimmt bei jedem Glied der Reihe um rund  $30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  zu.

Genau dieselbe Absorption zeigen die Polyen-aldehyde  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Die Höhe und die Verschiebung der Banden sind dieselben wie bei den entsprechenden Säuren.

Der Unterschied zwischen den Säuren und den Aldehyden zeigt sich nur im Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Banden. Wenn man statt Hexan Alkohol

als Lösungsmittel verwendet, so verschieben sich die Absorptionsbanden der Säuren nach kurzen Wellen, die der Aldehyde nach langen Wellen.

Durch welche Eigenschaften des Moleküls werden nun die Höhe und die Lage der Absorptionsbande bestimmt? Butadien, Isopren und Dimethylbutadien<sup>3)</sup>

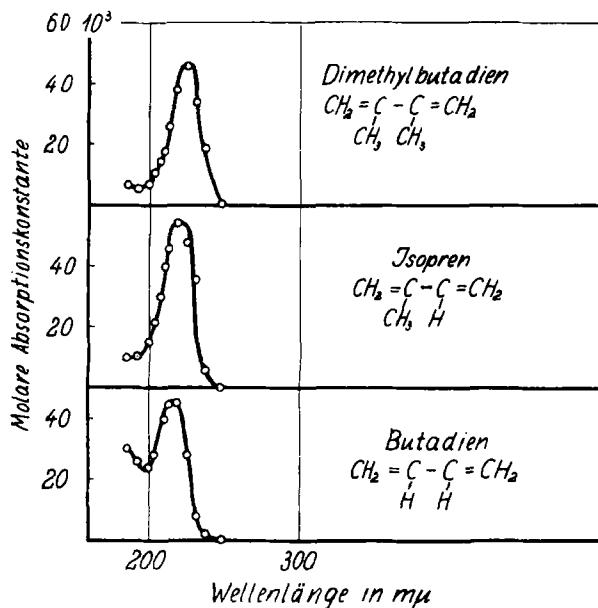


Abb. 2. Absorptionsspektren des Butadiens, Isoprens und Dimethylbutadiens in Hexan.

(Abb. 2) haben mit den Polyensäuren nur eine gemeinsame Eigenschaft, nämlich die zwei konjugierten C=C-Bindungen. Ihre Banden sind ungefähr so hoch wie die der Sorbinsäure  $47-55 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , die Lage ist aber etwas kurzwelliger. Das Absorptionsspektrum des Äthylenacetons hat eine Höhe von  $24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  und liegt bei

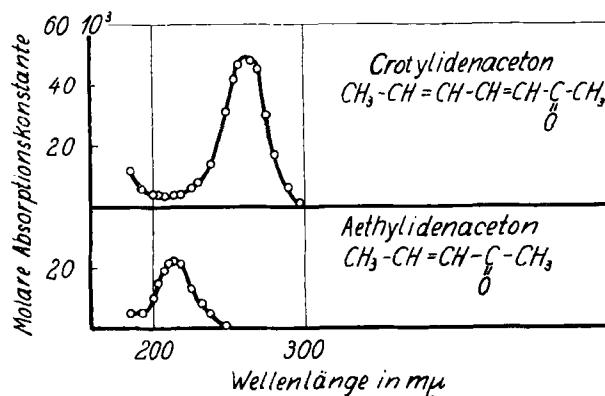


Abb. 3. Absorptionsspektren des Äthylenacetons und Crotylidienacetons in Hexan.

$215 \text{ m}\mu$  (Abb. 3); die Absorptionsbande des Crotylidienacetons hat dieselbe Höhe wie die des Butadiens  $48 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , aber die Lage ist wesentlich langwelliger. Sie stimmt mit der Bande der Sorbinsäure überein.

Die Höhe (= Intensität) der Absorptionsbanden ist direkt proportional der Zahl der Äthylenbindungen, die im Molekül vorhanden sind. Dieses experimentelle Ergebnis läßt sich am einfachsten so deuten, daß

1. die Absorptionsbanden den Äthylenbindungen angehören und
2. die Absorptionswahrscheinlichkeit jeder einzelnen Äthylenbindung in erster Näherung konstant, d. h. von den anderen Bindungen unabhängig ist. Die Höhe der Ab-

sorptionsbande einer Verbindung mit n Äthylenbindungen ist genau so groß wie die Absorptionsbande einer Verbindung mit nur einer Äthylenbindung, aber bei n-facher Konzentration. Die Additivität der Intensität der Absorptionsbanden erlaubt uns, die Zahl der Äthylenbindungen im Molekül anzugeben.

Für die Lage der Absorptionsbanden sind

1. die Anzahl der konjugierten Äthylenbindungen und
2. auch andere Gruppen von Einfluß, insbesondere die Gruppe C=O.

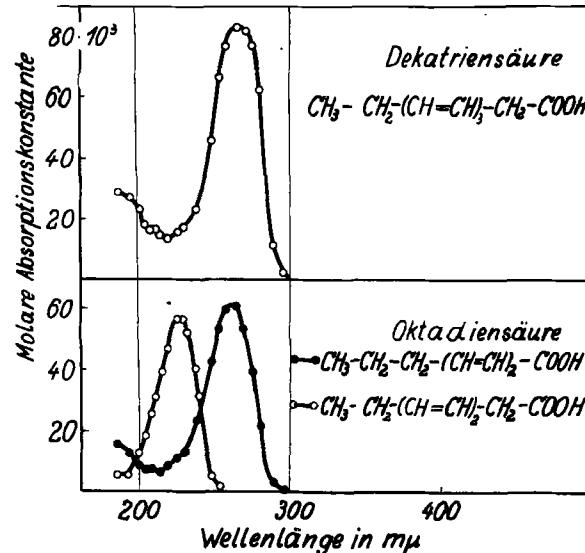


Abb. 4. Absorptionsspektren der Oktatriensäure und der Dekatriensäure in Hexan.

Die Gruppe CO hat aber nur dann einen starken Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden, wenn sie zu den Äthylenbindungen konjugiert ist (Abb. 4). Die Oktatriensäure  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{COOH}$  hat die Absorptionsbande bei  $303 \text{ m}\mu$  mit einer Höhe von  $3 \cdot 30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Durch Hydrieren kann man zwei Produkte herstellen: 1. CO steht konjugiert zu C=C; 2. die Konjugation ist durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe unterbrochen. In beiden Fällen sind die Höhen der Banden gleich, nur die Lagen sind verschieden. Bei Dekatriensäure ergibt sich aus der Lage der Bande, daß die Konjugation zu CO unterbrochen ist.

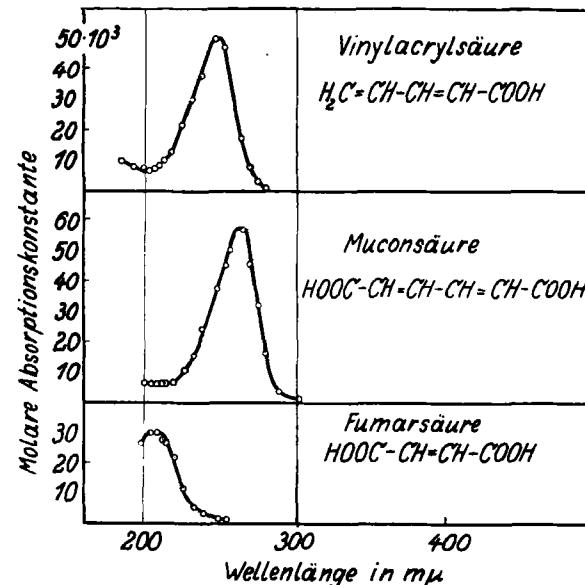


Abb. 5. Absorptionsspektren der Fumarsäure in Alkohol, Muconsäure in Alkohol und Vinylacrylsäure in Hexan.

<sup>3)</sup> G. Scheibe u. R. Pummerer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2163 [1927].

Ist die Konjugation der CO-Gruppe zu den Äthylenbindungen unterbrochen, so ist das Lösungsmittel (Hexan bzw. Alkohol) ohne Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima. Das Lösungsmittel hat scheinbar keinen direkten Einfluß auf die Absorption der Äthylenbindungen, sondern nur auf die COOH-Gruppe.

Die Einführung einer zweiten COOH-Gruppe, die auch konjugiert zur C=C-Bindung steht, übt praktisch keinen Einfluß mehr auf die Lage der Banden aus. Fumarsäure (Abb. 5) absorbiert an derselben Stelle wie Crotonsäure, und Muconsäure an derselben Stelle wie Sorbinsäure. Aus dem Vergleich des Absorptionsspektrums der Vinylacrylsäure mit dem der Sorbinsäure kann

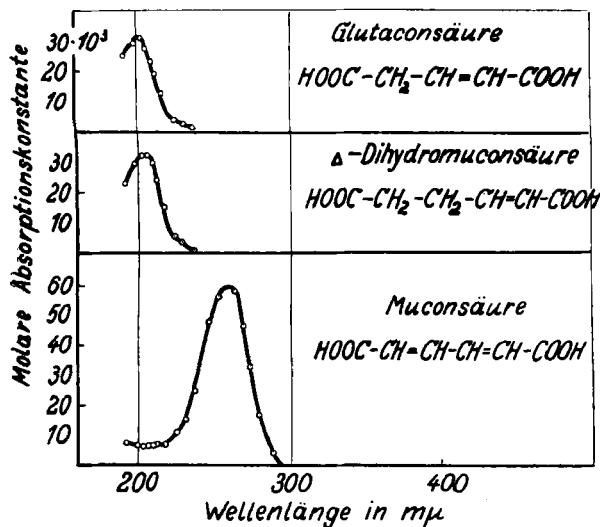


Abb. 6. Absorptionsspektren der Muconsäure,  $\Delta$ -Dihydromuconsäure und Glutaconsäure in Alkohol.

man den Einfluß der CH<sub>3</sub>-Gruppe entnehmen. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe bewirkt eine schwache Verschiebung nach langen Wellen. Glutaconsäure und  $\Delta$ -Dihydromuconsäure absorbieren an derselben Stelle wie Fumarsäure (Abb. 6). Dihydromuconsäure, bei der die C=C-Bindung isoliert zu den beiden COOH-Gruppen steht, zeigt kein Absorptionsmaximum oberhalb 186 mμ.

Die Einführung einer seitenständigen Methylgruppe bewirkt eine Erniedrigung der Absorptionsbande (Abb. 7), z. B.:  $\beta$ -Methyl-sorbinsäure und  $\beta$ -Methyl-oktatriensäure.

Bisher wurden nur Verbindungen mit konjugierten Äthylenbindungen behandelt. Abb. 8 dagegen zeigt die Absorption des Citrals mit zwei C=C-Bindungen, die

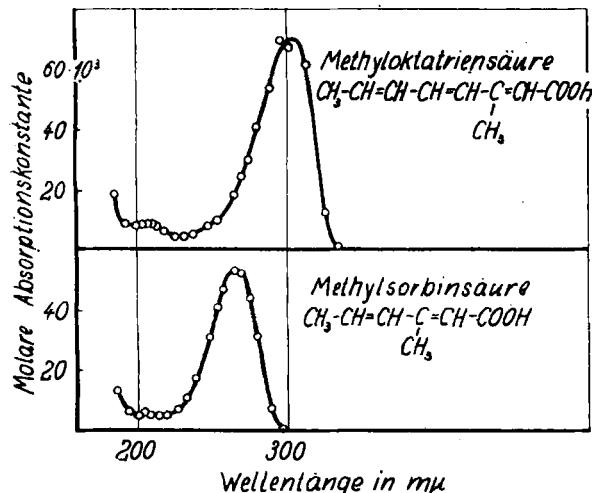


Abb. 7. Absorptionsspektren der Methylsorbinsäure und der Methyloktatriensäure in Hexan.

nicht miteinander konjugiert sind; es treten zwei getrennte Absorptionsbanden auf mit der Höhe von  $30 \cdot 10^3$  cm $^{-1}$ . Bei Pseudojonon sind drei C=C-Bindungen vorhanden, von denen nur zwei konjugiert sind. Hier

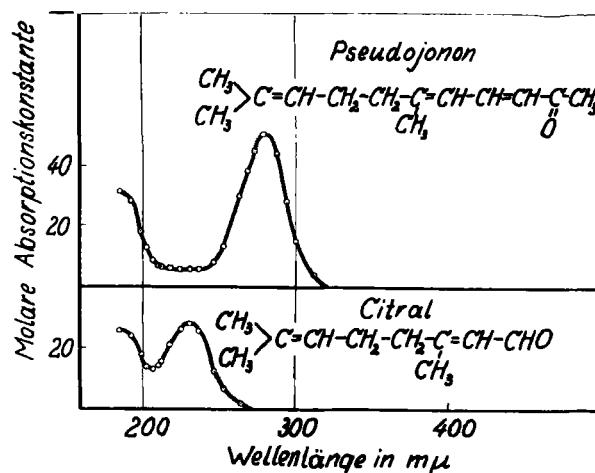


Abb. 8. Absorptionsspektren des Citrals und des Pseudojonons in Hexan.

treten auch zwei Banden auf, eine kurzwellige mit der Höhe  $30 \cdot 10^3$  cm $^{-1}$  und eine langwellige mit einer Höhe  $60 \cdot 10^3$  cm $^{-1}$ . Sind also n C=C-Bindungen konjugiert, so tritt eine einzige Bande auf, deren Höhe in erster Näherung gleich  $n \cdot 30 \cdot 10^3$  cm $^{-1}$  ist; isolierte C=C-Bindungen haben getrennte Absorptionsbanden.

Abb. 9 zeigt an einer anderen Gruppe, den Furancarbonsäuren<sup>4)</sup> -(CH=CH)<sub>n</sub>-COOH ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), dieselbe Gesetzmäßigkeit wie bei den Polyensäuren und

<sup>4)</sup> Absorption der Brenzsleimsäure siehe S. Menczel, Ztschr. physikal. Chem. (A) 125, 161 [1927].

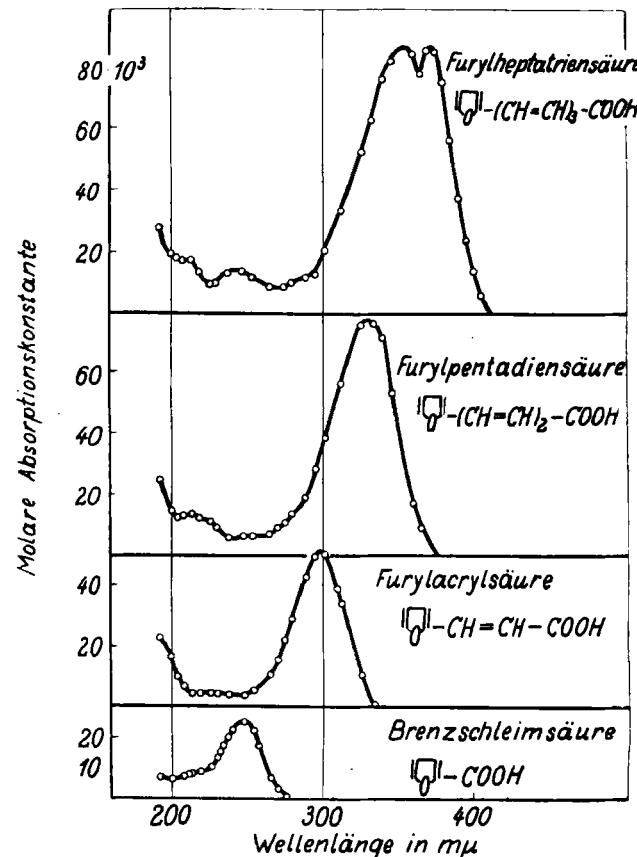


Abb. 9. Absorptionsspektren der Furancarbonsäuren in Hexan.

Polyenaldehyden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Höhe der Absorptionsbande der beiden C=C-Bindungen im Furankern nur so groß ist wie die Höhe der Absorptionsbande einer einzigen C=C-Bindung der Polyensäuren.

In Abb. 10 sind die Absorptionskurven der Furyl- $\Delta^{3,7}$ -pentensäure und der Furylheptadiensäure wiedergegeben. Das Absorptionsmaximum der Furyl- $\Delta^{3,7}$

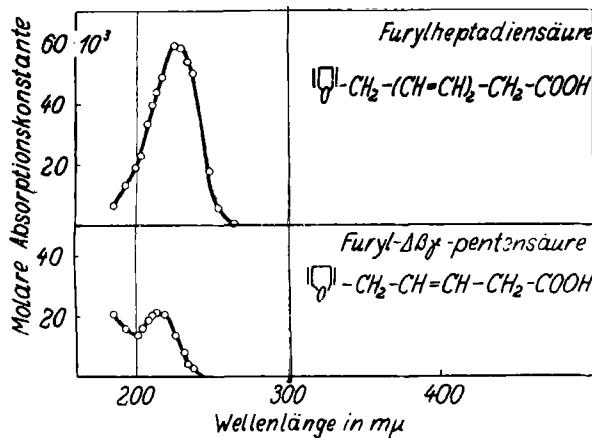


Abb. 10. Absorptionsspektren der Furyl- $\Delta^{3,7}$ -pentensäure und Furylheptadiensäure in Hexan.

pentensäure bei 215 m $\mu$  gehört sicherlich zum Furankern. Der kurzwellige Anstieg der Absorption ist der isolierten C=C-Bindung zuzuschreiben. Bei der Furylheptadiensäure überlagern sich die Absorptionsbanden des Furankerns und der zwei Äthylenbindungen, die konjugiert sind.

In Abb. 11 sind die Absorptionsspektren der Phenylcarbonsäuren  $C_6H_5-(CH=CH)_n-COOH$  ( $n = 1, 2, 3$ ) zu-

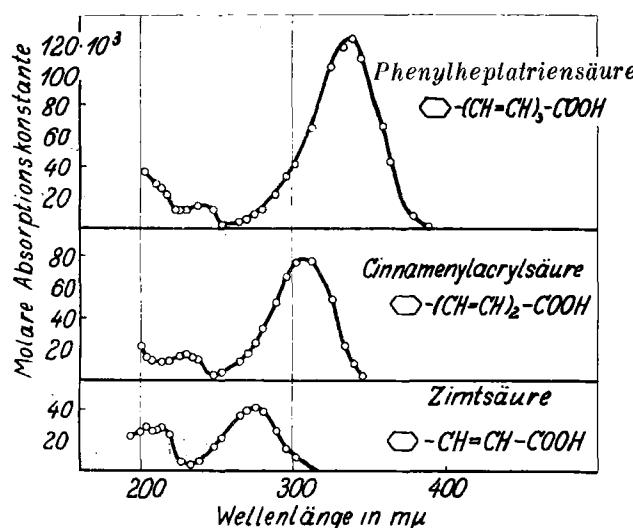


Abb. 11. Absorptionsspektren der Phenylcarbonsäuren in Alkohol.

sammengestellt. Die Höhe der Absorptionsbande einer C=C-Bindung ist hier  $40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Die niedrigste Säure absorbiert schon bei 275 m $\mu$ . Durch Anhängen des Phenylrestes verschiebt sich die Absorptionsbande von 210 m $\mu$  (Crotonsäure) um 65 m $\mu$  nach langen Wellen. Gleichzeitig wird auch die Höhe der Bande etwas größer.

Die Zimtsäure tritt in cis- und trans-Form auf<sup>5)</sup>. Die Isonierieunterschiede machen sich bei allen bisher untersuchten Verbindungen auch in der Absorption bemerkbar. Die Absorptionsbanden der trans-Verbindungen sind höher und liegen etwas langwelliger als die der cis-Verbindungen.

<sup>5)</sup> cis- und trans-Zimtsäure siehe A. Smakula u. A. Wassermann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 155, 353 [1931].

Abb. 12 enthält die Absorptionsspektren der Diphenylpolyene<sup>6,7)</sup>  $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ), von denen die ersten sieben Glieder untersucht wurden. Auch hier nimmt die Höhe und die Verschiebung der Absorptionsbanden nach langen Wellen mit der Zahl der Doppelbindungen zu. Außerdem tritt noch etwas Neues hinzu. Die Banden sind aufgespalten in mehrere Teilbanden, die um so scharfer werden, je größer die Zahl

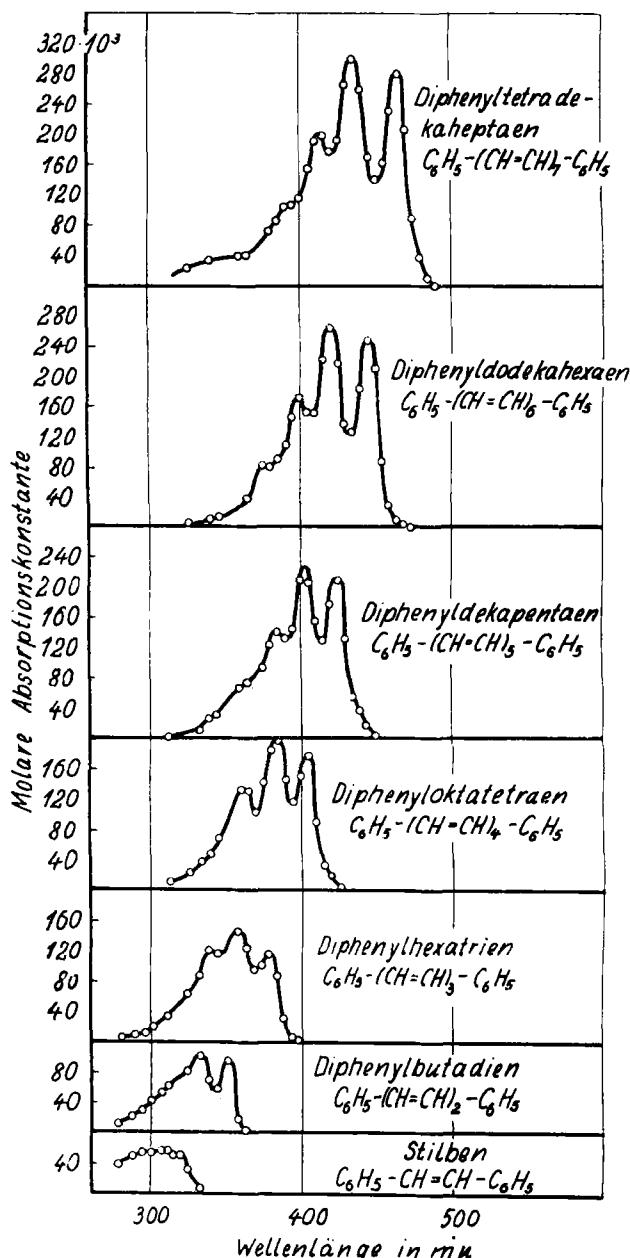


Abb. 12. Absorptionsspektren der Diphenylpolyene in Benzol.

der C=C-Bindungen ist. Wie sind diese Teilbanden zu deuten?

Die Abstände der Teilbanden, gemessen in Wellenzahlen  $\nu' = \frac{1}{\lambda}$  sind bei allen Diphenylpolyenen gleich und betragen rund  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Annähernd denselben Wert ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen die Raman-Spektren aller Verbindungen, die C=C-Bindungen enthalten<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 [1928], und 12, 899 [1929].

<sup>7)</sup> D. Radulescu u. F. Barbulescu, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2225 [1931].

<sup>8)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1931.

Die Aufspaltung der Absorptionsbanden der Diphenylpolyene und die annähernde Übereinstimmung<sup>a)</sup> der Abstände der Teilbanden mit der stärksten Raman-Frequenz der Äthylenbindung geben uns einen Aufschluß über das Zustandekommen der Absorptionsbanden. Die langwelligste Teilbande entspricht einem Übergang der Elektronen, die an der Äthylenbindung beteiligt sind, vom tiefsten in den nächst höheren Zustand. Die nächsten Banden kommen dadurch zustande, daß sich der Elektronenanregung eine, zwei, drei bzw. vier Schwingungen der beiden Kohlenstoffatome ( $C=C$ ) überlagern. Diese Schwingung von  $1500 \text{ cm}^{-1}$  besteht in Wirklichkeit aus zwei Schwingungen  $1570 \text{ cm}^{-1}$  und  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , wie das G. Seitz durch die Untersuchung bei tiefer Temperatur gezeigt hat.

Warum tritt nun diese Struktur der Banden bei den in den Abb. 1–11 gezeigten Verbindungen nicht auf? Diese Frage läßt sich leicht beantworten. Das Fehlen der Bandenstruktur erklärt sich durch den Einfluß des Lösungsmittels, der sich besonders stark bei den Verbindungen mit CO-Gruppen äußert. Durch Abkühlung einer Lösung der Dekatetraensäure auf die Temperatur der flüssigen Luft erhält man genau dieselbe Aufspaltung wie bei den Diphenylpolyenen bei Zimmertemperatur. Dieser Befund ist sehr wichtig. Man darf aus der kontinuierlichen Absorption nicht immer auf die Ionisierung bzw. Dissoziation eines Moleküls schließen.

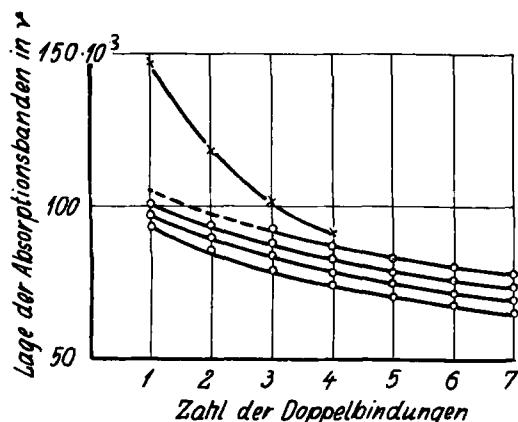


Abb. 13. Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden von der Zahl der  $C=C$ -Bindungen.  $\times-\times$  Phenylcarbonsäuren in Hexan,  $\circ-\circ$  Diphenylpolyene in Benzol.

Neben der Erhöhung der Absorptionsbanden mit der Zahl der konjugierten Doppelbindungen ist die Verschiebung sehr charakteristisch. In Abb. 13 sind die Lagen der Absorptionsbanden der Polyensäuren und der Diphenylpolyene in ihrer Abhängigkeit von der Zahl der konjugierten Doppelbindungen aufgetragen. Als Ordinaten sind nicht die Wellenlängen, sondern die Frequenzen der Banden (Energiemaß) angegeben. Aus dem Bild sieht man, daß bei der Zunahme einer  $C=C$ -Bindung die Verschiebung bei den kurzen Wellen viel größer ist als bei den langen Wellen. Der Abfall der Kurven bei den Säuren ist viel stärker als bei den Diphenylpolyenen, deren Absorption oberhalb  $300 \text{ m}\mu$  liegt. Die Oktatetraensäure absorbiert ungefähr an derselben Stelle wie Stilben, d. h. der Ersatz der endständigen Gruppen  $CH_3$  und  $COOH$  durch zwei Phenylreste bewirkt eine genau so starke Verschiebung der Absorptionsbanden wie drei konju-

<sup>a)</sup> Die in der Absorption gefundenen Schwingungen brauchen nicht genau mit den Raman-Frequenzen übereinzustimmen. Im ersten Fall handelt es sich um Schwingungen im angeregten, im zweiten um solche im normalen Elektronenzustand. Im allgemeinen sind die Schwingungen im angeregten Elektronenzustand etwas kleiner als die im normalen.

gierte Äthylenbindungen. Unter Berücksichtigung des Einflusses verschiedener Gruppen gibt Abb. 14 die Lage der Absorptionsbanden in ihrer Abhängigkeit von der Zahl der Doppelbindungen wieder.

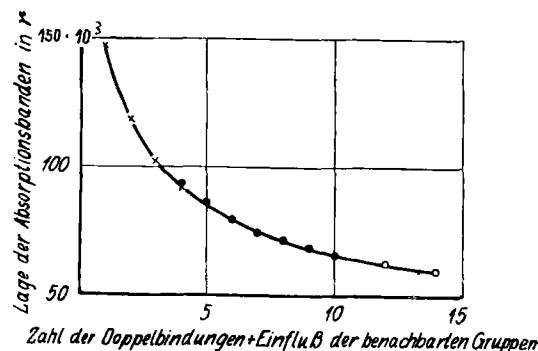


Abb. 14. Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden von der Zahl der Doppelbindungen unter Berücksichtigung des Einflusses benachbarter Gruppen.

Durch die Bestimmung der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden eines Moleküls lassen sich also die Zahl und die Verteilung der Doppelbindungen ermitteln.

Im kurzwäilligen Gebiet zeigen die Diphenylpolyene noch zwei Banden, die bei allen Gliedern der Reihe gleich hoch bleiben und sich nur wenig nach langen Wellen verschieben. Diese Banden gehören den Phenylresten an.

In Abb. 15 sind die Absorptionsspektren der Dibenzylpolyene  $C_6H_5-CH_2-(CH=CH)_n-CH_2-C_6H_5$  ( $n = 1, 2, 3$ ) zusammengestellt. Die Unterbrechung der Konjugation zu den Phenylresten wirkt sich genau so aus wie bei den COOH-Gruppen. Die Absorption des Dibenzylbutadiens ist nur um  $10 \text{ m}\mu$  langwelliger als die des Dimethylbutadiens. Die große Höhe der Absorptionsbande ist durch die Überlagerung der kurzwäilligen Bande bedingt.

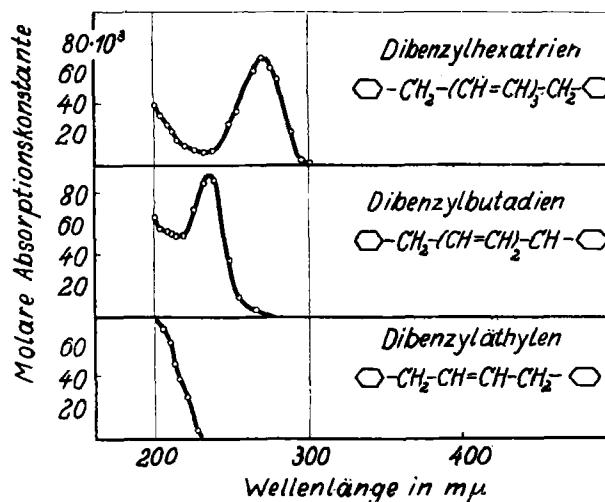


Abb. 15. Absorptionsspektren der Dibenzylpolyene in Hexan.

Zur Konstitutionsbestimmung diene folgendes Beispiel: Zwei Verbindungen enthalten Äthylenbindungen und Phenylreste, deren Lage im Molekül nicht bekannt ist. Die eine Verbindung zeigt eine Absorptionsbande bei  $256 \text{ m}\mu$ , die andere bei  $240 \text{ m}\mu$  (Abb. 16). Die Höhen der Banden entsprechen zwei  $C=C$ -Bindungen. Werden die beiden Äthylenbindungen hydriert, so verschwindet die langwellige Absorptionsbande. Die Verbindung mit der Absorptionsbande bei  $256 \text{ m}\mu$  können wir mit dem Styrol, die andere mit dem Butadien vergleichen. Demnach liegen im ersten Fall die Äthylenbindungen konjugiert zu den Phenylresten (Hydrocinnamoin). Im zweiten Falle sind

sie nur untereinander konjugiert (Isohydrocinnamoin). Es lassen sich viele andere Beispiele anführen, wo man mit Hilfe der Absorption die Konstitution leicht aufklären kann.

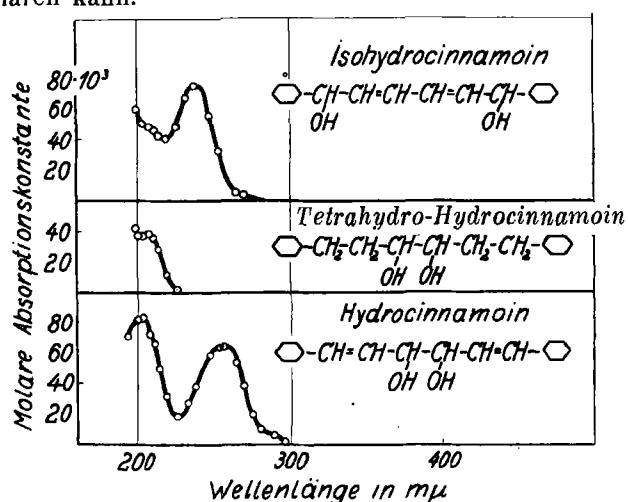


Abb. 16. Absorptionsspektren der Hydrocinnamoine in Alkohol.

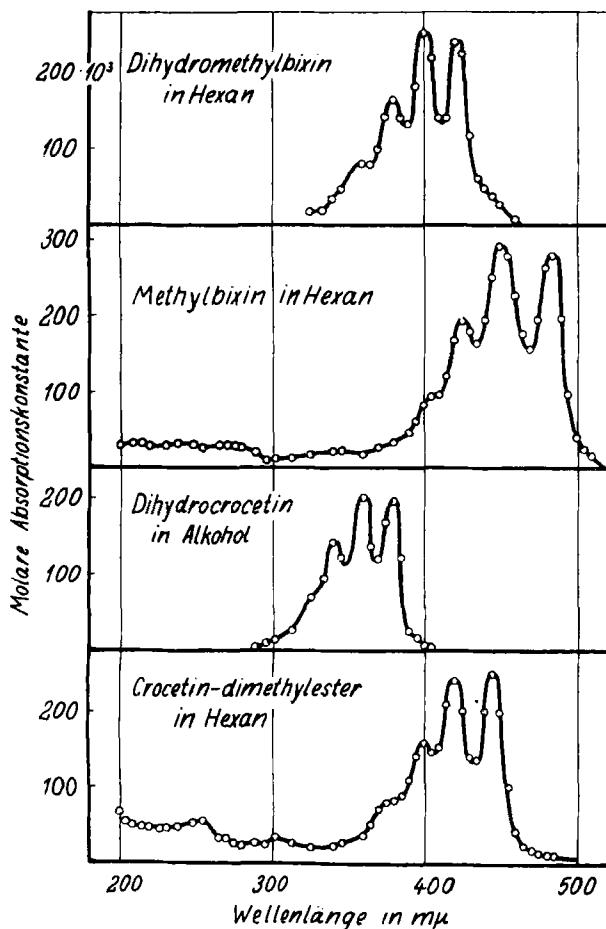


Abb. 17. Absorptionsspektren des Crocetins, Dihydrocrocetins, Methylbixin und Dihydromethylbixin in Hexan.

Die Abb. 17—20 enthalten die Absorptionsspektren einiger natürlicher Farbstoffe: Crocetin<sup>10)</sup> (Farbstoff des Safrans), Methylbixin,  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin (Farbstoff der Karotten), Lutein<sup>11)</sup>, Zeaxanthin<sup>11)</sup>, Lycopin (Farbstoff der Tomaten) u. a. Diese komplizierten Verbindungen zeigen gleiche Absorptionsspektren wie Diphenylpolyene.

<sup>10)</sup> D. Radulescu, V. Alexa u. F. Barbulescu, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 365 [1930].

<sup>11)</sup> R. Kuhn u. A. Smakula, Ztschr. physiol. Chem. 197, 161 [1931].

Tabelle 1.

Substanz	Lösungsmittel	Lage der Absorptionsbanden $\lambda$ in m $\mu$	Höhe $\times 10^3$ in cm $^{-1}$
1. Crotonsäure . . . . .	Hexan	208	28
	Alkohol	204	26
2. Sorbinsäure . . . . .	Hexan	261	58
	Alkohol	254	57
3. Oktatriensäure . . . . .	Hexan	302	84
	Alkohol	296	84
4. Dekatetraensäure . . . . .	Hexan	330	113
	Alkohol	328	112
5. Crotonaldehyd . . . . .	Hexan	205	37
	Alkohol	218	36
6. Sorbinaldehyd . . . . .	Hexan	262	63
	Alkohol	270	61
7. Oktatrienaldehyd . . . . .	Hexan	306	84
	Alkohol	314	85
8. Butadien . . . . .	Hexan	217	48
9. Isopren . . . . .	Hexan	220	55
10. Dimethylbutadien . . . . .	Hexan	225	47
11. Äthylidenaceton . . . . .	Hexan	215	23
	Alkohol	220	24
12. Crotylidienaceton . . . . .	Hexan	264	48
	Alkohol	271	52
13. Oktadiensäure . . . . .	Hexan	228	56
	Alkohol	226	66
14. Oktadiensäure . . . . .	Hexan	260	61
15. Dekatriensäure . . . . .	Hexan	265	99
	Alkohol	265	96
16. Muconsäure . . . . .	Alkohol	265	58
17. Dihydromuconsäure . . . . .	Alkohol	205	32
18. Vinylacrylsäure . . . . .	Hexan	248	51
19. Glutaconsäure . . . . .	Alkohol	204	31
20. Methylsorbinsäure . . . . .	Hexan	266	53
	Alkohol	259	46
21. Methyloktatriensäure . . . . .	Hexan	296	70
	Alkohol	296	64
22. Citral . . . . .	Hexan	232 u. 185	26 u. 26
23. Pseudojonon . . . . .	Hexan	282 u. 185	50 u. 30
24. Brenzschleimsäure . . . . .	Hexan	254	27
	Alkohol	248	26
25. Furylacrylsäure . . . . .	Hexan	306	50
	Alkohol	300	50
26. Furylpentadiensäure . . . . .	Hexan	337	72
	Alkohol	330	77
27. Furylheptatriensäure . . . . .	Hexan	377 u. 357	90
	Alkohol	373 u. 353	90
28. Furyl- $\Delta^{3\cdot7}$ -penten-säure . . . . .	Hexan	215	21
	Alkohol	215	20
29. Furylheptadiensäure . . . . .	Hexan	226	60
30. Cinnamarylacrylsäure . . . . .	Hexan	314	80
	Alkohol	308	80
31. Phenylheptatriensäure . . . . .	Alkohol	340	122
32. Dibenzyläthylen . . . . .	Hexan	200	70
33. Dibenzylbutadien . . . . .	Hexan	235	60
34. Dibenzylhexatrien . . . . .	Hexan	270	70
35. Hydrocinnamoin . . . . .	Alkohol	256	64
36. Isohydrocinnamoin . . . . .	Alkohol	240	76
37. Tetrahydrohydrocinnamoin . . . . .	Alkohol	207	38
38. Styrol . . . . .	Hexan	245	35
	Alkohol	245	33
39. Phenylbutadien . . . . .	Hexan	280	56
	Alkohol	280	55
40. Styrylcrotonsäure . . . . .	Hexan	311	68
	Alkohol	305	68
41. Phenylmethylheptatriensäure . . . . .	Alkohol	335	88
42. $\alpha$ -Vinylzimtsäure . . . . .	Alkohol	270	13
43. Cinnamalma'onsäure . . . . .	Alkohol	330	54

Tabelle 2.

Substanz	Lösungsmittel	Lage der Absorptionsbanden					Höhe				
		1	2	λ in mμ	4	5	1	2	3	4	5
1. Stilben . . . . .	Benzol	322	310	294			48	55	52		
2. Diphenylbutadien . . . . .	Benzol	352	334	316			92	100	64		
3. Diphenylhexatrien . . . . .	Benzol	383	358	343			116	144	120		
4. Diphenyloktatetraen . . . . .	Benzol	405	384	362			176	196	130		
5. Diphenyldekapentaen . . . . .	Benzol	424	403	387	365		210	210	140	70	
6. Diphenyldodekahexaen . . . . .	Benzol	445	420	400	377		250	260	180	82	
7. Diphenyltetradekaheptaen . . . . .	Benzol	465	435	413	394		280	300	196	105	
8. Crocetin . . . . .	Hexan	445	420	400	375	254	250	245	155	81	55
	CS <sub>2</sub>	476	447	425	400		240	240	150	80	
9. Dihydrocrocetin . . . . .	Alkohol	379	360	340			200	200	140		
10. Methylbixin . . . . .	Hexan	484	450	425	405		280	290	195	95	
	CS <sub>2</sub>	520	485	457			280	290	200		
11. Dihydromethylbixin . . . . .	Hexan	422	402	380	360		240	250	160	80	
12. Isomethylbixin . . . . .	Hexan	490	455	430	405	277	280	300	210	110	65
	CS <sub>2</sub>	525	490	462	437		270	270	160	80	
13. Dihydroisomethylbixin . . . . .	Hexan	422	400	380	360	247	260	280	200	100	55
14. Methylazafrin . . . . .	Hexan	442	417	400		240	190	220	160		40
	CS <sub>2</sub>	470	444	420			200	220	160		
15. Lutein . . . . .	Alkohol	475	445	420	400	267	260	290	190	90	56
	CS <sub>2</sub>	507	476	445			240	270	160		
16. Zeaxanthin . . . . .	Alkohol	480	450	425	405	273	270	310	220	110	62
	CS <sub>2</sub>	515	483	455			240	260	160		
17. Physalien . . . . .	CS <sub>2</sub>	510	477	450			245	275	195		
18. α-Carotin . . . . .	Hexan	475	445	420	395	270	305	335	230	100	60
	CS <sub>2</sub>	506	475	450			260	270	195		
19. β-Carotin . . . . .	Hexan	477	450	425	400	270	305	340	240	110	60
	CS <sub>2</sub>	511	482	455			270	300	220		
20. Isocarotin . . . . .	CS <sub>2</sub>	537	502	475			260	320	260		
21. Violaxanthin . . . . .	Alkohol	471	440	417	395	265	270	295	215	110	60
	CS <sub>2</sub>	500	467	443			280	300	200		
22. Taraxanthin . . . . .	Alkohol	471	440	417	395	265	270	290	210	100	80
	CS <sub>2</sub>	500	468	442			270	280	180		
23. Lycopin . . . . .	Hexan	504	472	443	420	296	295	320	220	100	80
	CS <sub>2</sub>	545	507	478	450		250	270	190	110	
24. Carotinon . . . . .	Hexan	470	443	420			270	280	190		

Entsprechend der größeren Zahl der konjugierten Äthylenbindungen (7, 9 und 11) sind die Banden viel höher und liegen schon weit im sichtbaren Gebiet. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen gehen Hand in Hand mit ihrer chemischen Konstitution. Bei diesen natürlichen Farbstoffen sind die Abstände der Teilbanden gleich denen der Diphenylpolyene. Auch hier gehören die Absorptionsbanden den Äthylenbindungen an.

In Abb. 21 ist die Absorption des Styrols und des Phenylbutadiens wiedergegeben. Styrol ist insofern interessant, als sich von ihm die hochmolekularen Polystyrole ableiten, die in letzter Zeit von *Staudinger* synthetisiert wurden<sup>12)</sup>. Die Molekulargewichte dieser Verbindungen lassen sich auf normalem Wege wegen ihrer großen Empfindlichkeit nicht bestimmen. Da die Intensität der Absorptionsbanden nur von der Zahl der im Molekül vorhandenen Bindungen abhängig ist, kann man aus der Intensität der Absorption das Molekulargewicht bestimmen<sup>13)</sup>. Bei den Molekülen bis zu dem Molekulargewicht von 5000 sind die auf optischem Wege bestimmten Molekulargewichte gleich denen, die durch Viscositätsmessungen erhalten wurden.

Die Einführung einer seitenständigen Methylgruppe bei den Phenylpolyencarbonsäuren bewirkt eine schwache Erniedrigung der Absorptionsbanden, wie man in Abb. 22

<sup>12)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

<sup>13)</sup> Herr Prof. Staudinger war so liebenswürdig, mir einige seiner Verbindungen zur Verfügung zu stellen. Die im Gang befindliche Untersuchung erscheint demnächst.

am Beispiel der Styrylcrotonsäure und der Phenylmethylhexatriensäure sieht. Eine zweite endständige COOH-Gruppe bewirkt auch nur eine schwache Erniedrigung der Absorptionsbanden (siehe Cinnamalmalonsäure). Eine seitenständige COOH-Gruppe (bzw. CH=CH<sub>2</sub>) dagegen drückt die Absorptionsbande auf ein Viertel herunter (α-Vinylzimtsäure).

Die Absorptionsuntersuchungen sind aber auch für andere Probleme von Wichtigkeit, von denen ich zwei kurz erwähnen möchte. Durch die Intensität und die Lage der Absorptionsbanden ist die Molrefraktion bestimmt. Den Zusammenhang gibt uns die Dispersionsformel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{Le^2/m}{3\pi} \sum i \frac{f_i}{v_{oi}^2 - v^2}$$

(n = Brechungsindex, M = Molekulargewicht, ρ = Dichte, L = Loschmidt'sche Zahl, e = Ladung, m = Masse des Elektrons, f = Oszillatorenstärke, v<sub>o</sub> = die Eigenfrequenz). Die Oszillatorenstärke f ist der Intensität der Absorptionsbanden proportional. Aus der Formel sieht man, daß die Molrefraktion den Intensitäten der Banden direkt und der Differenz v<sub>o</sub><sup>2</sup> - v<sup>2</sup> umgekehrt proportional ist. Für die langwelligsten Absorptionsbanden ist die Differenz v<sub>o</sub><sup>2</sup> - v<sup>2</sup> am kleinsten. Deshalb haben diese Absorptionsbanden auf die Molrefraktion den größten Einfluß, vorausgesetzt, daß ihre Intensität nicht sehr klein ist. Die Additivität der Refraktionsäquivalente einzelner Bindungen ist nur dann erlaubt, wenn v<sub>o</sub> und v sehr weit voneinander liegen. Die in der Molrefraktion eingeführten

Inkrementen und Exaltationen sind durch starke Verschiebungen der Absorptionsbanden nach langen Wellen verursacht.

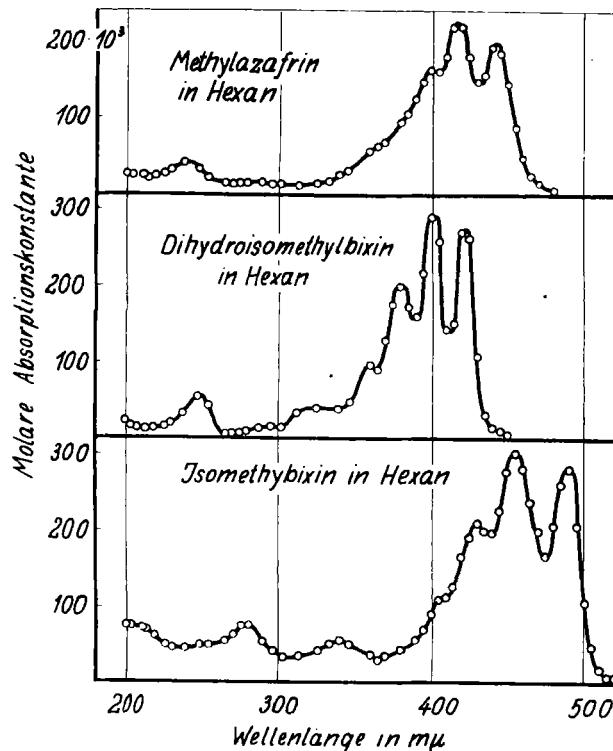


Abb. 18. Absorptionsspektren des Isomethylbixins, des Dihydroisomethylbixin und des Methylazafrins in Hexan.

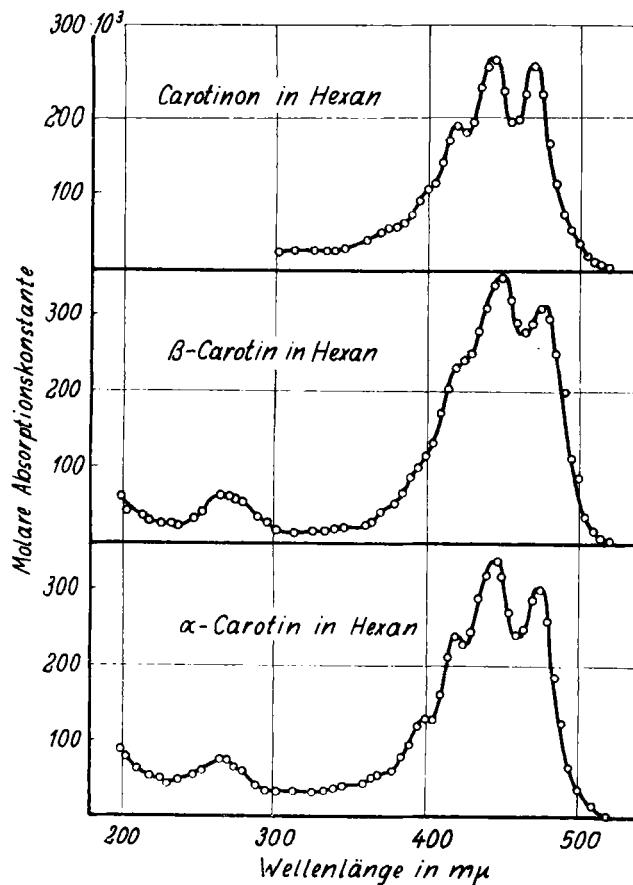


Abb. 19. Absorptionsspektren des  $\alpha$ -Carotins,  $\beta$ -Carotins und Carotinons in Hexan.

In Abb. 23 sind die Lagen der Absorptionsbanden der Polyensäuren und der Diphenylpolyene in Abhängigkeit von ihren Schmelzpunkten aufgetragen; ein linearer Zusammenhang ist deutlich. Die molekularen Kräfte, die

nach der älteren Theorie in der gegenseitigen Polarisation und Orientierung der Moleküle oder nach der wellenmechanischen Theorie in kurzperiodischen Schwingungen

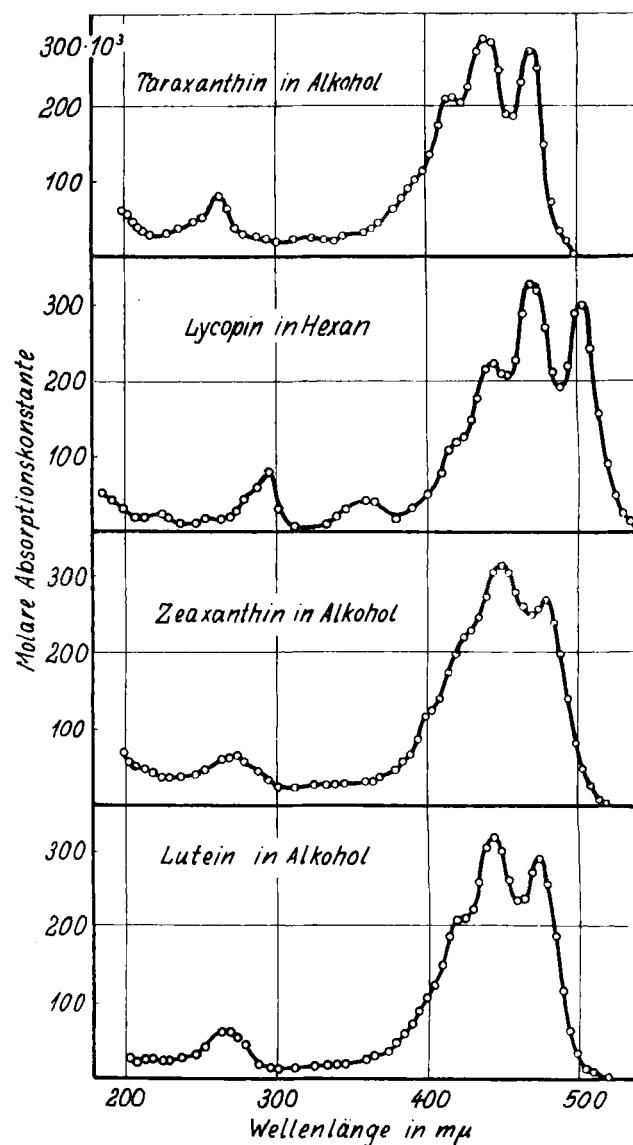


Abb. 20. Absorptionsspektren des Luteins, Zeaxanthins und Taraxanthins in Alkohol und des Lycopins in Hexan.

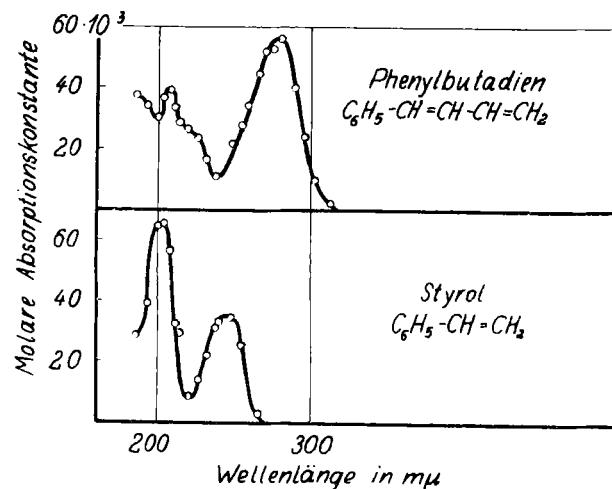


Abb. 21. Absorptionsspektren des Styrols und Phenylbutadiens in Hexan  
der Elektronen bestehen, hängen mit den Energieverhältnissen der Elektronen zusammen. Je kleiner die Anregungsenergie der Elektronen ist, um so größer sind die molekularen Kräfte. Die bei den Polyensäuren und Di-

phenylpolyenen gefundene Abhängigkeit ist durchaus nicht nur auf diese Verbindungen beschränkt.

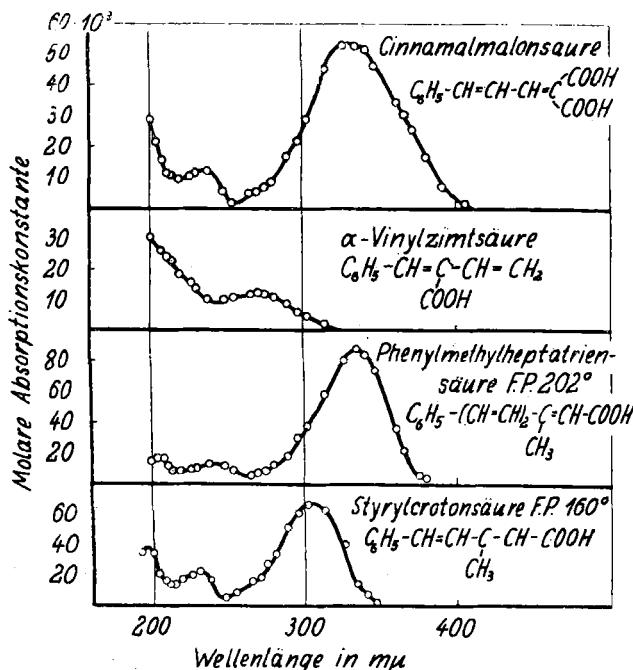


Abb. 22. Absorptionsspektren der Styrylcrotonsäure, Phenylmethylheptatriensäure,  $\alpha$ -Vinylzimtsäure und Cinnamalmalonsäure in Alkohol.

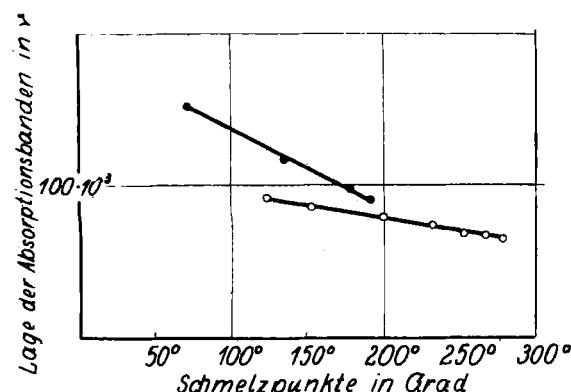


Abb. 23. Zusammenhang zwischen Lage der Absorptionsbanden und den Schmelzpunkten.  
●—● Polyensäuren. ○—○ Diphenylpolyene.

**Zusammenfassung.** Die Untersuchungen an ungesättigten organischen Verbindungen zeigen, daß die Absorptionsspektren auch bei diesen komplizierten Molekülen

verhältnismäßig einfach gebaut sind. Die langwelligen Absorptionsbanden gehören den Elektronen an, die an den Äthylenbindungen beteiligt sind.

Die Höhe der Absorptionsbanden ist in erster Näherung der Zahl der Äthylenbindungen proportional.

Die Lage der Absorptionsbanden ist von der Konjugation der Äthylenbindungen und von den benachbarten polaren Gruppen abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsbanden und der Zahl der konjugierten Äthylenbindungen läßt sich durch eine hyperbelähnliche Kurve wiedergeben.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbanden hängt von der Art und der Stellung der polaren Gruppen ab.

Die Struktur der Absorptionsbanden zeigt, daß es sich um Elektronenschwingungsspektren handelt. Aus den Abständen der Einzelbanden ergibt sich, daß die Schwingungen, die in der Absorption auftreten, annähernd gleich den stärksten Raman-Schwingungen der C=C-Bindungen sind.

Durch die Bestimmung der Lage, Intensität und evtl. Struktur der Absorptionsbanden sind wir in der Lage, nicht nur das Vorhandensein von Äthylenbindungen in einer Verbindung festzustellen, sondern auch ihre Verteilung im Molekül und ihre Anzahl anzugeben. Die quantitativen Absorptionsmessungen können besonders bei kovalenten Verbindungen dem Chemiker bei der Konstitutionsaufklärung eine wertvolle Hilfe leisten.

Auch die Änderung der Molrefraktion läßt sich aus der Intensität und der Lage der langwelligen Absorptionsbanden ablesen. Die Molrefraktion wird zwar erst durch die Gesamtzahl der Absorptionsbanden (sowohl ultraviolette wie ultrarote) bestimmt. Aber den größten Einfluß auf die Molrefraktion haben die Absorptionsbanden, die der Wellenlänge, für die die Molrefraktion bestimmt wird, am nächsten liegen. Eine Erhöhung der Molrefraktion kann durch eine Verschiebung der Absorptionsbande nach langen Wellen oder durch eine Intensitätserhöhung der Absorptionsbande hervorgerufen werden.

Zwischen der Lage der Absorptionsbanden der Verbindungen, die einer homologen Reihe angehören, und ihren Schmelzpunkten besteht ein linearer Zusammenhang. Je höher der Schmelzpunkt ist, um so langwelliger liegt die Absorptionsbande.

An den hier angeführten Beispielen sollte gezeigt werden, welche quantitativen Zusammenhänge zwischen den Absorptionsspektren und den anderen Moleküleigenschaften bestehen.

[A. 86.]

## Der Anteil der Pigmente an den Anstrichschäden.

Von Prof. Dr. HANS WAGNER, Stuttgart.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.  
(Eingeg. 28. Juli 1934.)

Es ist in der Anstrichtechnik fast zur landläufigen Anschauung geworden, daß im Anstrichfilm das Pigment der beständige und die Bindemittelschicht der unbeständige Teil sei, und damit pflegt man auch die Bevorzugung des pigmentierten Anstrichs gegenüber dem Klarlacküberzug zu begründen. Dieser Auffassung liegt die Vorstellung zugrunde, daß das Pigment-Bindemittel-System seine Eigenschaften aus den Einzeleigenschaften des Pigments und des Bindemittels additiv zusammensetzt, wobei nur der Seifenbildung eine allgemein anerkannte Ausnahme zugebilligt wird<sup>1)</sup>. Daß das aber nicht allgemein der Fall ist, hat eine ausgedehnte, im Auftrag des

Fachausschusses für Anstrichtechnik ausgeführte Versuchsreihe bewiesen, die nun, nach nahezu vierjähriger Bewitterung eine Auswertung zuläßt. Der Überblick über das gesamte so gewonnene Material muß einer späteren umfassenden Darstellung vorbehalten bleiben. Hier mögen nur einige besonders auffallende Erscheinungen im System Pigment-Bindemittel besprochen sein, mit Pigmenten, die anorganischer Herkunft und als Fassadenfarben gebräuchlich sind.

Die bei Bewitterung von Anstrichschichten auftretenden rein optischen Veränderungen zeigen sich in Glanznachlaß, d. h. Übergang spiegelnder in zerstreut zurückwerfende Flächen, in Helligkeitsänderung und Änderung des Farbtöns. Der Glanz des frischen Auf-

<sup>1)</sup> Vgl. auch H. Wagner, diese Ztschr. 46, 437 [1933].