

0.1897 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 746 mm Hg von 20°). — 0.2089 g Sbst.: 0.2369 g AgBr.

C_4H_8ONBr . Ber. N 8.44, Br 48.15.

Gef. » 8.54, » 48.26.

Unter gewöhnlichem Druck kann der Äther nicht unverändert überdestilliert werden. Neben einem flüssigen Destillat erhält man Krystalle.

Der Bromyl-acetimino-äther zeichnet sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Er reagiert nicht nur mit Silbernitrit, sondern auch mit Natrium-azid und wird nach beiden Richtungen untersucht.

Jodyl-acetimino-äthyläther, $CH_3.C(:N.J).OC_2H_5$.

Trotz seiner großen Zersetzlichkeit läßt sich auch dieser Äther gewinnen, wenn man 13 ccm 30-prozentiger Natronlauge (= 5 g NaOH) mit 100 ccm Wasser verdünnt, die Lösung in einer braunen Stöpselflasche mit Eis-Kochsalz abgekühlt, allmählich 5 g Acetimino-ätherchlorhydrat zufügt, gründlich schüttelt und sodann eine eiskalte Lösung von 5.3 g Jod in Jodkalium enthaltenden 50 ccm Wasser hinzugibt. Man äthert mit äthylperoxyd-freiem Äther aus, trocknet mit geglühtem Kaliumcarbonat und erhält beim vorsichtigen Abdunsten des Äthers die Jodylverbindung als schweres gelbes, ungemein reaktives Öl. Auf eine Analyse wurde verzichtet.

463. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Ketone und Aldehyde der Fettreihe. IV.

(Eingegangen am 25. August 1913.)

I. Allgemeine methodische Vorbemerkungen.

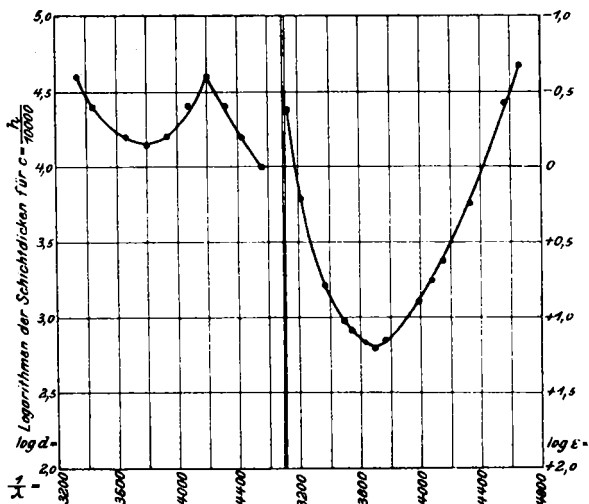
Die Bestimmung der verschiedenen physikalischen Konstanten hat eine ganz besondere Bedeutung für die Körper, in denen eine oder mehrere Carbonylgruppen enthalten sind. Die Gegenwart dieser Gruppe in den Molekeln bewirkt nämlich eine Fülle chemischer Eigenschaften und gibt Anlaß bei gewissen Bedingungen zu intramolekularen Umlagerungen, die unter den Namen Tautomerie, Desmotropie, Allelotropie usw. bekannt sind. Deswegen findet man auch in der Literatur sehr viele Arbeiten über die verschiedenen optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser Körper, die in der Hoffnung unternommen worden sind, aus den erhaltenen Daten einen Aufschluß über ihre chemische Konstitution und Variabilität zu erreichen.

Was die Absorption der ultravioletten Strahlen durch carbonylhaltige Körper betrifft, so sind besonders zu erwähnen die Arbeiten von Baly und Desch¹⁾, Baly, Krulla und Rice²⁾; Stewart und Baly³⁾, Crymble, Stewart, Wright und Rea⁴⁾, Macbeth, Stewart und Wright⁵⁾, Brannigan, Macbeth und Stewart⁶⁾, Purvis und McClelland⁷⁾, Hantzsch⁸⁾ und Gelbke⁹⁾. Bei allen diesen Untersuchungen wurde immer die qualitative Hartleysche Methode angewandt. Es ist aber gerade für diese Körper von großer Wichtigkeit, die Absorption quantitativ zu erforschen.

Beim Studium der in der Literatur vorhandenen Resultate sieht man, daß die angegebenen Durchlässigkeitskurven in vielen Fällen unvollständig und teilweise unrichtig dargestellt sind. Das betrifft besonders das äußerste ultraviolette Spektrum von $\lambda = 2381$ ab, also $\frac{1}{\lambda} > 4200$. Zwei Beispiele mögen es näher erläutern.

Fig. I.

Fig. II.



Durchlässigkeitskurve Richtiges Durchlässigkeits-
des Acetons nach Baly kurve des Acetons.
und Desch.

¹⁾ Soc. 85, 1029 [1904]; 87, 766 [1905]. Ph. Ch. 55, 485 [1906].

²⁾ Soc. 101, 1469, 1475 [1912]; 103, 91 [1913].

³⁾ Soc. 89, 493 [1906].

⁴⁾ Soc. 99, 1262 [1911].

⁵⁾ Soc. 101, 599 [1912].

⁶⁾ Soc. 103, 406 [1913].

⁷⁾ Soc. 101, 1810 [1912]; 103, 433 [1913].

⁸⁾ B. 44, 1771 [1911].

⁹⁾ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10, 1 [1913]. Phys. Ztschr. 13, 584 [1912].

Die in den Arbeiten von Baly und Desch, Stewart, Gelbke u. a. dargestellte Durchlässigkeitskurve des Acetons (Fig. I) zeigt: 1. ein Minimum der Durchlässigkeit, d. h. ein Maximum der Absorption bei ungefähr $\frac{1}{\lambda} = 3800$; 2. ein Maximum der Durchlässigkeit, d. h. ein Minimum der Absorption bei $\frac{1}{\lambda} = 4200$ und dann ein Sinken der Kurve für höhere Oszillationsfrequenzen.

Wenn man nun die Absorption des Acetons quantitativ bestimmt und zwar bis zu $\lambda = 2144$, d. h. $\frac{1}{\lambda} = 4664$, und dann die Werte der Logarithmen der Absorptionskonstanten ($\log \epsilon$) von oben nach unten auf der Ordinate einträgt, was auf dasselbe herauskommt, wenn man die \log der Schichtendicken als Ordinaten von unten nach oben einträgt, so erhält man die richtige Durchlässigkeitskurve des Acetons (Fig. II). Diese Kurve ist von derjenigen von Baly und Desch ganz verschieden. Sie zeigt ein Minimum bei $\frac{1}{\lambda} = 3700$. Das Band ist viel ausgesprochener, als es von Baly und Desch gezeichnet wurde. Es gibt kein Maximum der Durchlässigkeit bei $\frac{1}{\lambda} = 4200$, sondern die Kurve steigt ganz regelmäßig bis zur Schwingungszahl 4664.

Woher kommt nun dieser große Unterschied? Die Bestimmung der Absorptionsspektren nach der Hartleyschen qualitativen Methode wird gewöhnlich mit Eisenfunken oder Eisenbogen ausgeführt, d. h. mit einer Lichtquelle, die von der Schwingungszahl 4300 ab sehr schwache Linien enthält. Andererseits wird die Dicke der Schicht oft zu groß genommen, so daß gerade das schwache, ultraviolette Ende des Spektrums durch das Lösungsmittel allein noch mehr abgeschwächt wird; es erfolgt daraus eine Täuschung, als ob die Absorption am Ende des Spektrums stärker wäre, wo sie im Gegenteil immer mehr und mehr sinkt.

Als zweites Beispiel möge uns der Äthyl-acetessigester in Äthylalkohol dienen. Hantzsch gibt folgende Durchlässigkeitskurve ohne Band (Fig. III) an¹⁾.

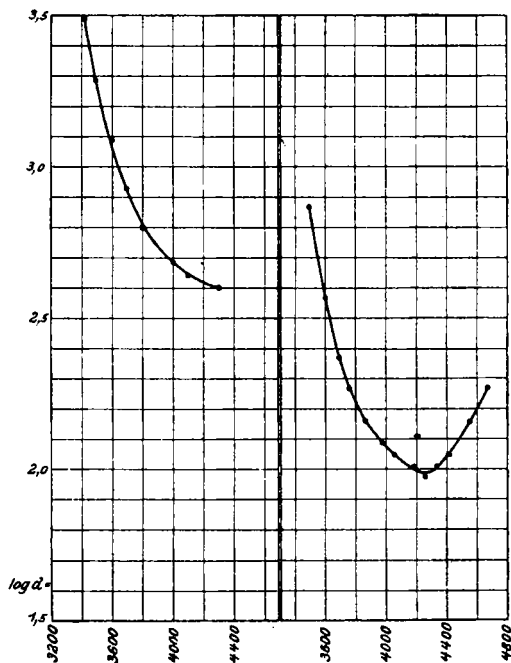
Die nach unseren quantitativen Messungen gezeichnete Kurve ist in der Fig. IV dargestellt. Wie man sieht, ist sie von derjenigen von Hantzsch verschieden. Sie zeigt nämlich ein ganz ausgesprochenes Band bei $\frac{1}{\lambda} = 4259$. Die Existenz eines Absorptionsbandes in diesem äußersten Gebiete des ultravioletten Spektrums konnte leicht

¹⁾ B. 43, 3074, Tafel XI [1910].

den oben erwähnten Forschern entgehen, denn sie beschränken sich gewöhnlich auf die Messungen der Absorption bis zu $\frac{1}{\lambda} = 4300$, d. h. $\lambda = 2325$. Das Maximum der Absorption befindet sich aber gerade

Fig. III.

Fig. IV.



Durchlässigkeitskurve
des Äthyl-acetessig-
esters nach Hantzsch.

Richtige Durchlässig-
keitskurve des Äthyl-
acetessigesters.

in diesem Falle ganz am Ende des beobachteten Spektrums und kann bei der qualitativen Methode sehr leicht übersehen werden. Die quantitative Absorptionsmethode dagegen gibt nicht nur genau die Lage des Maximums, sondern sie erlaubt auch die ganze Kurve richtig und vollständig darzustellen.

Im Falle der die Carbonylgruppe enthaltenden Körper im besonderen hat man oft mit Absorptionsbändern zu tun, die ganz weit im Ultraviolett liegen; so liegt z. B. bei Diäthyl-acetessigester das Maximum der Absorption in alkoholischer Lösung bei $\lambda = 2280$ oder $\frac{1}{\lambda} = 4386$, d. h. außerhalb des Gebietes, welches von Hantzsch und anderen Forschern untersucht wurde.

Um die Resultate der Absorption graphisch darzustellen, hat bekanntlich Hartley vorgeschlagen, die Logarithmen der Schichtendicken als Ordinaten und die Werte von $\frac{1}{\lambda}$ als Abszissen einzutragen.

Bei der theoretischen Bearbeitung der Probleme der Absorption und der photochemischen Wirkungen hat man aber immer entweder mit den Werten von λ oder mit denjenigen von ν zu rechnen. Es ist folglich von großer Wichtigkeit, die sämtlichen Absorptionskurven und Messungen nach den Bedürfnissen der physikalischen Bearbeitung darzustellen.

Wir schlagen darum vor, weiterhin die Werte der molekularen Absorptionskonstanten ϵ nach der Formel $J_0 = J \cdot 10^{\epsilon c d}$ zu berechnen, und in den Tabellen die Werte der Wellenlängen λ und der Frequenzen ν , d. h. der Zahl der Schwingungen in der Sekunde, anzugeben. Zur Darstellung der Absorptionskurven werden als Ordinaten die Logarithmen der molekularen Absorptionskonstanten und als Abszissen die Frequenzen ν eingetragen.

Diese graphische Darstellungsweise erlaubt erstens, die Absorptionskurven der Körper, die sehr verschieden von einander absorbieren, auf derselben Figur zu vergleichen; zweitens, da die Absorptionskonstante ϵ aus einem Produkte mehrerer Faktoren besteht, wie wir es in unserer vorigen Abhandlung gezeigt haben, so ist deren Logarithmus gleich einer Summe und die logarithmische Darstellungsweise erlaubt die Zerlegung einer Absorptionskurve in einzelne Bestandteile; endlich in praktischer Hinsicht kann aus der logarithmischen Absorptionskurve sofort geschlossen werden, bei welcher Konzentration eine Lösung von 1 cm Schichtdicke $\frac{9}{10}$ des einfallenden Lichtes irgend einer Wellenlänge absorbiert.

Es ist nämlich nach der allgemein bekannten Formel:

$$\frac{J_0}{J} = 10^{\epsilon c d},$$

bei $\epsilon c d = 1$, ist die Intensität des austretenden Lichtes gleich $\frac{1}{10}$ derjenigen des einfallenden. Wird $d = 1$ genommen, so ist $\epsilon c = 1$ und $\log \epsilon = -\log c$.

Den Werten der Ordinaten

$$\log \epsilon = -1, 0, +1, +2, +3, +4 \dots\dots$$

entsprechen die Werte der Konzentration:

$$c = 10n, \quad \frac{n}{1}, \quad \frac{n}{10}, \quad \frac{n}{100}, \quad \frac{n}{1000}, \quad \frac{n}{10000} \dots\dots$$

So z. B. aus der Fig. VI sehen wir, daß für den Punkt *a* bei der Frequenz $\nu = 1045 \cdot 10^{12}$ der $\log \varepsilon = +1,0$ ist; das bedeutet, daß eine Lösung von Aceton von der Konzentration $c = \frac{n}{10}$ bei 1 cm Schichtdicke $\frac{9}{10}$ des einfallenden Lichtes von der Schwingungszahl $1045 \cdot 10^{12}$, d. h. von der Wellenlänge $\lambda = 2871$, absorbiert.

Selbstverständlich kann man auch die Konzentration konstant halten und die Schichtdicken, welche $\frac{9}{10}$ des einfallenden Lichtes absorbieren, berechnen; dies ist z. B. in der Fig. V angegeben, wo auf der rechten Seite die Schichtdicken einer normalen Lösung des Acetons aufgeschrieben sind.

Es ist nützlich, eine kleine Tabelle hier zu geben, in welcher die entsprechenden Werte der Wellenlängen λ , der Schwingungszahl pro mm und der Schwingungszahl pro Sekunde zusammengestellt sind:

λ . . .	4000	3800	3600	3500	3400	3300	3200	3100	3000	2900
$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$.	2500	2631	2778	2857	2941	3030	3125	3226	3333	3448
$\nu \cdot 10^{-12}$.	750	789	833	857	882	909	937	968	1000	1034
λ . . .	2800	2700	2600	2500	2400	2300	2250	2200	2150	2100
$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$.	3571	3704	3846	4000	4167	4348	4444	4545	4651	4762
$\nu \cdot 10^{-12}$.	1071	1111	1154	1200	1250	1304	1333	1364	1395	1429

In den chemischen Arbeiten drückt man die Schwingungszahlen aus, indem man die Zahl der Schwingungen in 1 mm berechnet; wenn also λ in Ångström ausgedrückt ist, so ist die Schwingungszahl $= \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$. In den physikalischen Arbeiten bezieht man die Schwingungszahl auf 1 cm, was richtiger ist, dann ist sie gleich $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$. Die Schwingungszahl pro Sekunde ist bei λ in Ångström gleich $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{18}}{\lambda}$; um zu vermeiden, immer einen zu hohen Koeffizienten schreiben zu müssen, ist es bequemer, in den Tabellen die Werte von $\nu \cdot 10^{-12}$ einzutragen.

Auf allen unseren künftigen Kurventafeln werden wir als Abszissen die Schwingungszahlen pro Sekunde $\nu \cdot 10^{-12}$ benutzen, denn in den theoretischen Arbeiten über die Strahlung und die Photochemie wird immer mit den Werten von ν gerechnet.

Experimenteller Teil.

II. Absorption ultravioletter Strahlen durch Aceton.

Beim Aceton, dem einfachsten Repräsentanten der Ketone, kommt die absorptive Wirkung der chromophoren Carbonylgruppe am deut-

lichsten zum Vorschein. Wir haben darum die Absorption des Acetons sowohl in reinem, flüssigem Zustande, wie auch in wäßriger und alkoholischer Lösung näher bearbeitet. Es wurde das aus der Natriumbisulfit-Verbindung erhaltene Aceton mehrmals destilliert und nur die Fraktion von 56.3—56.5° benutzt. Für das reine, flüssige Aceton wurde die Absorption bei Schichtendicken von 2—750 mm in 3 cm breiten, mit Quarzplatten verschlossenen Glasröhren bestimmt. Die wäßrigen, $\frac{1}{20}$ Mol.-Gr pro Liter enthaltenden Lösungen wurden in Schichtendicken von 2—100 mm angewandt. Die alkoholischen Lösungen enthielten $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{2}$ Mol.-Gr pro Liter und die Schichtendicken betragen 2—25 mm.

Die Werte der molekularen Absorptionskonstanten (ϵ) für das reine Aceton und seine Lösungen sind in der folgenden Tabelle I (S. 3634) zusammengestellt:

Die Fig. V gibt die Absorptionskurve im ultravioletten Spektrum zwischen den Schwingungszahlen

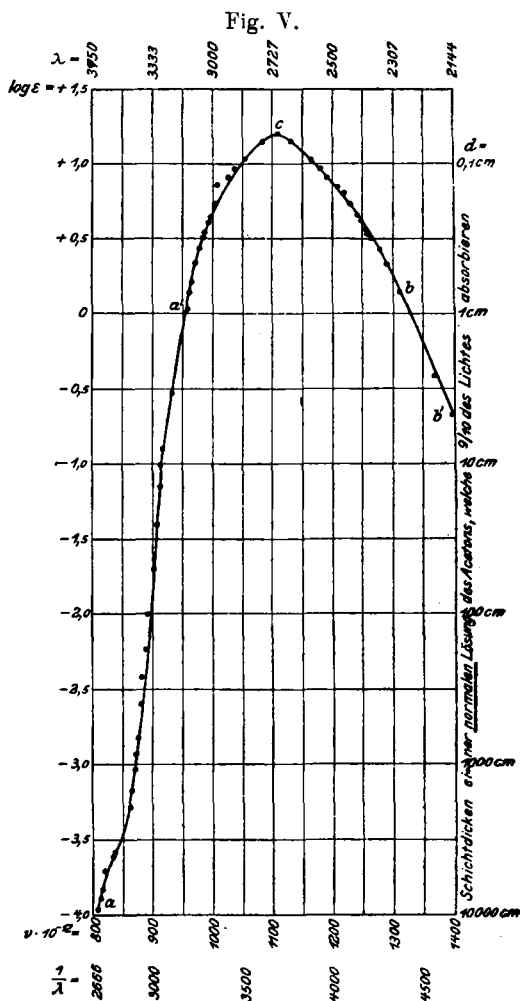
$$\nu \cdot 10^{-12} = 809.5$$

($\lambda = 3706$) und 1399

($\lambda = 2144$). Die Teile

aa' und bb' entsprechen dem reinen, flüssigen Aceton, und der Teil a'cb zeigt die Absorption der alkoholischen Lösung.

Wie man sieht, schließen sich die beiden



Absorptionskurve des Acetons.

aa' und bb' für reines Aceton, a'cb für die alkoholische Lösung.

Tabelle I. Molekulare Absorptionskonstanten des reinen Acetons und seiner Lösungen in Alkohol und Wasser.

Reines, flüssiges Aceton				Lösung des Acetons in Alkohol				Lösung des Acetons in Wasser			
λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$
2144	13.9	0.212	-0.67	2144	1399	< 0.54	< -0.27	2144	1399	< 0.54	< -0.27
2195	1367	0.383	-0.42	2195	1367	< 1.08	< 0.03	2195	1367	< 1.08	< 0.03
				2288	1311	1.4	0.15	2240	1339	> 1.62	> 0.21
				2331	1287	2.16	0.33	2265	1324	2.16	0.33
				2348	1278	2.7	0.43	2288	1311	> 2.8	> 0.45
3226	930	0.295	-0.53	2375	1243	3.2	0.51	2307	1300	3.2	0.51
3271	917	0.127	-0.90	2382	1259	3.5	0.54	2327	1289	3.6	0.56
3285	913	0.098	-1.01	2390	1255	3.6	0.56	2352	1275	4.6	0.66
3297	910	0.071	-1.15	2405	1247	4.2	0.62	2370	1266	5.4	0.73
3306	907	0.039	-1.41	2418	1241	4.6	0.66	2375	1263	5.6	0.75
3329	901	0.020	-1.70	2444	1237	5.5	0.74	2392	1254	6.4	0.81
3367	891	0.010	-2.00	2460	1219	6.4	0.81	2398	1251	7.0	0.85
3383	887	0.0059	-2.23	2488	1206	7.0	0.85	2424	1238	8.1	0.91
3404	881	0.0039	-2.41	2520	1190	8.1	0.91	2444	1227	9.4	0.97
3408	880	0.00257	-2.59	2549	1177	9.4	0.97	2468	1216	10.8	1.03
3427	875	0.00152	-2.82	2581	1162	10.8	1.03	2539	1182	14	1.15
3441	872	0.00120	-2.92	2648	1133	14.0	1.15	2575	1165	16.2	1.21
3452	869	0.00094	-3.03	2706	1109	15.8 max.	1.20	2648	1133	17.8 max.	1.26
3470	864	0.00068	-3.17	2770	1083	14.0	1.15	2705	1109	16.2	1.21
3475	863	0.00053	-3.28	2845	1054	10.8	1.03	2744	1093	14	1.15
3565	841	0.00026	-3.59	2892	1037	9.4	0.97	2815	1066	10.8	1.03
3570	840	0.00025	-3.61	2918	1028	8.1	0.91	2828	1061	9.4	0.97
3648	822	0.000 0	-3.70	2944	1019	7.2	0.86	2852	1052	8.1	0.91
3670	817	0.00015	-3.82	2981	1006	5.5	0.74	2868	1046	7.2	0.86
3687	814	0.00013	-3.89	3005	998	4.4	0.64	2872	1045	7.0	0.85
3706	809	0.00011	-3.96	3020	993	4.04	0.61	2881	1041	6.4	0.81
				3042	986	3.5	0.54	2892	1037	5.5	0.74
				3047	985	3.2	0.51	2928	1025	4.04	0.61
				3062	980	2.7	0.43	2935	1022	3.6	0.56
				3079	974	2.16	0.33	2960	1013	2.7	0.43
				3105	966	1.62	0.21	2981	1006	2.16	0.33
				3120	961	1.4	0.15	3001	1000	1.62	0.21
				3132	958	1.08	0.03	3020	993	1.4	0.15
				3280	915	0.054	1.27	3040	987	1.08	0.03

Teile sehr gut an einander. Das Aceton besitzt also nur ein einziges Absorptionsband, dessen Maximum bei $\lambda = 2706$ im Alkohol und bei $\lambda = 2648$ im Wasser liegt. Die Absorption sinkt regelmäßig bis zu $\lambda = 3706$. Es gibt kein zweites Band im weniger brechbaren Gebiete, wie Gelbke es bei $\lambda = 3650$ gefunden zu haben glaubte; die Absorption für kürzere Wellenlängen wird ebenfalls immer kleiner und kleiner, was mit den Angaben sowohl von Stewart und Baly, wie mit denen von Gelbke nicht übereinstimmt. Aus der Gegenwart eines Wendepunktes in der Absorptionskurve bei $\nu = 850 \cdot 10^{12}$ glauben wir nicht mit Stark schließen zu können, daß hier ein Absorptionsband sich befindet.

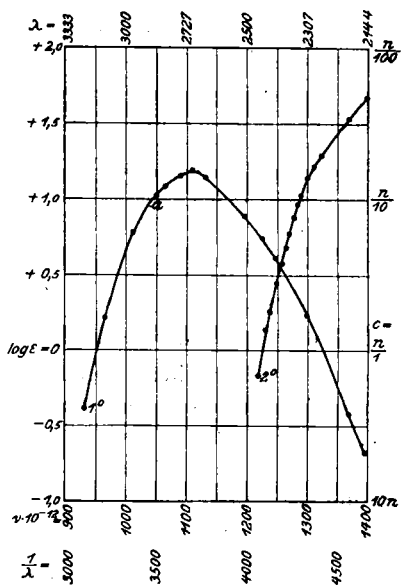
Die Absorption im Maximum entspricht einem Werte von $\epsilon = 15.8$ in Alkohol und 17.8 in Wasser, sie ist also von derselben Größenordnung wie die Absorption einbasischer Fettsäuren für kürzere Wellenlängen.

Vergleicht man die Absorptionskurven der Essigsäure und des Acetons mit einander (Fig. VI), so sieht man, daß die Substitution von OH durch CH_3 eine vollständige Veränderung der Absorptionskurve bewirkt. Wir wissen andererseits aus dem Vergleich der Säuren und ihrer Oxy-säuren, daß die OH-Gruppe in diesen letzten nur eine geringe Erhöhung der Absorption verursacht. Es erscheint also, daß die gebräuchlichen Formeln der Essigsäure und des Acetons,

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, nicht ausreichend sind, um den Unter-

schied zwischen diesen Körpern auszudrücken; die einfache Substitution der OH durch CH_3 erlaubt nicht die Entstehung des Absorptionsbandes zu erklären. Es muß noch etwas in den Formeln ausgedrückt werden, was diesen Unterschied bewirkt. Vielleicht könnte man mit Lowry und Southgate¹⁾ annehmen, daß der Unterschied zwischen diesen

Fig. VI.



1. Aceton. 2. Essigsäure.

¹⁾ Soc. 97, 905 [1910].

zwei Gruppen der Körper durch verschiedene Betätigung der Nebenvalenzen des Sauerstoffs verursacht wird: in den Säuren sind die zwei Nebenvalenzen des Carbonylsauerstoffs mit dem Sauerstoff des Hydroxyls verkettet, was zu der folgenden Formel der Säuren führen

würde: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \vdots \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$; in den Ketonen dagegen sind die zwei Nebenvalenzen des Sauerstoffs frei beweglich, die ganze Molekel trägt einen ungesättigten Charakter, was durch die folgende Formel ausgedrückt werden kann: $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$
 $\quad \quad \quad \parallel$
 $\quad \quad \quad \text{O} \cdots \cdots$

Wenn man die Kurven des Acetons und der Essigsäure näher betrachtet und die Differenzen der Schwingungszahlen $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ berechnet, welche denselben Absorptionskonstanten entsprechen, so findet man, daß für ein ziemlich großes Gebiet diese Differenzen konstante Werte behalten, wie es die Tabelle II zeigt:

Absorptionskonstanten ϵ	0.69	1.4	1.8	2.8	3.8	5.0	6.0	7.8	9.4	10.8
Aceton ν_1	949	961	969	981	990	1003	1011	1026	1037	1054
Essigsäure ν_2	1219	1229	1238	1247	1256	1263	1268	1278	1283	1288
Differenzen $\Delta\nu$	270	268	269	266	266	260	257	252	246	234

Der aufsteigende Teil der Absorptionskurve des Acetons ist also parallel der Kurve der Essigsäure.

In unserer zweiten Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, daß man für die Essigsäure ein Absorptionsband annehmen muß, dessen Maximum im äußersten Ultraviolett, irgendwo unterhalb 2144 liegt. In unserer theoretischen Arbeit über die Absorption²⁾ haben wir gezeigt, daß die Absorptionskurve durch eine Exponentialformel ausgedrückt werden kann, und zwar

$$\epsilon = \alpha \cdot \nu \cdot e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}$$

in welcher α und β zwei Konstanten und ν_0 die Schwingungszahl im Maximum bedeuten.

Für die Essigsäure berechnet man aus den Absorptionsmessungen

$$\alpha = 6.4 \cdot 10^{-2}, \beta = 8.45 \cdot 10^{-5} \text{ und } \nu_0 = 1485, \text{ d. h. } \lambda_0 = 2020.$$

Die mit diesen Werten berechneten Absorptionskonstanten stimmen sehr gut mit den beobachteten überein, wie es die Tabelle III zeigt:

¹⁾ B. 46, 1304 [1913].

²⁾ Ph. Ch. 14, 516 [1913].

Tabelle III.

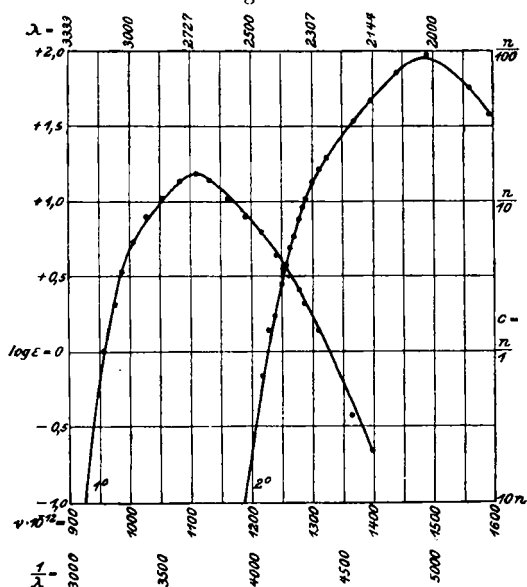
Beobachtete und berechnete Absorptionskonstanten
der Essigsäure.

λ	ϵ beobachtet	ϵ berechnet	λ	ϵ beobachtet	ϵ berechnet
2195	27	27	2348	2.16	2.19
2265	9.3	9.5	2366	1.62	1.52
2313	4.2	4.2	2375	1.4	1.26
2329	3.2	3.11	2382	1.08	1.08
2338	2.8	2.62	2405	0.54	0.68

Für das Absorptionsmaximum berechnet man nach der obigen Formel für die Essigsäure $\epsilon_{\max} = \alpha \cdot \nu_0 = 6.4 \cdot 10^{-2} \cdot 1485 = 95$.

Auf der Fig. VII haben wir neben der Aceton-Kurve die vollständige Absorptionskurve der Essigsäure aufgezeichnet.

Fig. VII.



1. Aceton. 2. Essigsäure berechnete Kurve.

Man kann also aus dem Vergleich dieser Kurven schließen, daß beim Übergang von der Molekularstruktur (I) zur Mole-



kularstruktur (II) das Absorptionsband nach dem roten Ende um etwa 700 Ångström-Einheiten verschoben wird und die Höhe des Maximums fünfmal kleiner gemacht wird; die Breite des Absorptionsbandes bleibt aber dabei relativ unverändert.

III. Absorption ultravioletter Strahlen durch Homologe des Acetons.

Alle zur Untersuchung gelangten Ketone wurden von Kahlbaum (Berlin) oder Poulenc (Paris) bezogen und immer durch ein- oder mehrmalige Destillation gereinigt. Wir geben die Siedepunkte der von uns angewandten Fraktionen an. In Klammern stehen die in der Literatur gefundenen Werte.

Methyl-äthyl-keton 79—79.6° (80.6°; 81°).

Methyl-butyl-keton 125—126° (127°).

Methyl-isobutyl-keton 115.5° (115.5°).

Pinakolin 104—104.7° (106° i. D.).

Methyl-hexyl-keton 171.5—172° (171—171.5°; 172.6—173.1°; 172.3—172.6°).

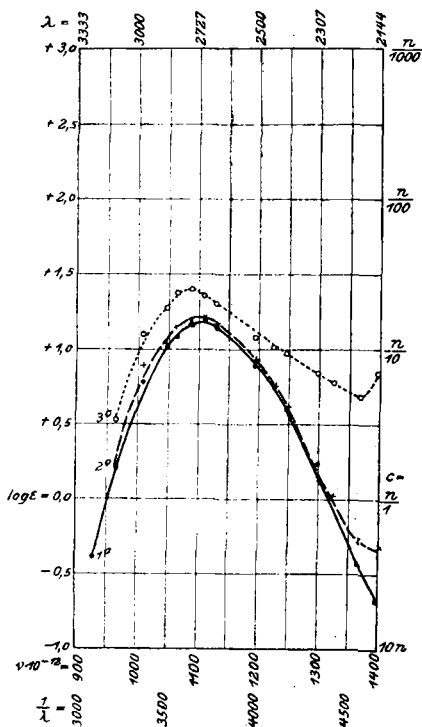
Diäthylketon 101—102° (102.7°).

Äthyl-propyl-keton 122—122.8° (122—124°).

Dipropylketon 141—142° (144°; 141—142.5°).

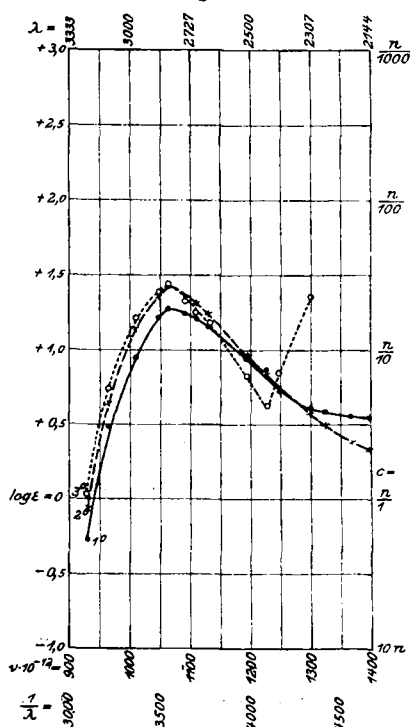
Die molekularen Absorptionskonstanten dieser Ketone sind in der Tabelle IV und die Absorptionskurven in der logarithmischen Darstellungsweise in den Fig. VIII, IX und X angegeben.

Fig. VIII.



1. Aceton. 2. Methyl-äthyl-keton.
3. Methyl-hexyl-keton.

Fig. IX.

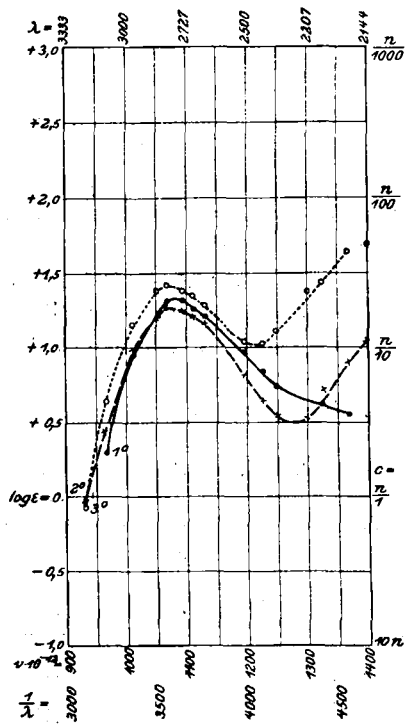


1. Methyl-butyl-keton. 2. Methyl-isobutyl-keton. 3. Pinakolin.

Tabelle IV. Molekulare Absorptionskonstanten der Ketone in Alkohol.

	2144	2195	2265	2307	2405	2446	2510	2652	2703	2749	2858	2970	3105	3226	Lage des Maxi- mums	ϵ im Maxi- mum
Aceton	<0.54	<1.08	1.32	1.73	4.2	5.61	7.76	14.1	15.7	14.6	10.4	6.01	1.62	0.42	2706	15.8
Methyl-äthyl-keton	<0.54	0.54	1.07	1.4	4.2	5.6	8.62	14.5	16.2	15.3	10.8	7.8	1.62	—	2703	16.2
Methyl-butyl-keton	>3.2	3.7	3.96	4.1	5.44	7.7	9.07	15.06	16.75	17.86	16.88	9.04	3.1	0.54	2813	19.4
Methyl-isobutyl-keton	2.16	2.48	3.18	3.86	5.5	7.0	9.47	17.9	21.15	23.6	23.48	14	4.4	0.89	2813	27
Pinakolin	—	23.2	<27	23.48	7.2	4.2	6.9	14.87	17.7	21.5	23.98	16.5	5.6	1.08	2813	27
Methyl-hexyl-keton	—	4.9	6.2	7.24	9.64	10.66	12.84	19.6	22.6	25.3	19.2	12.77	3.44	—	2778	27
Diäthylketon	—	>4.2	4.2	—	5.6	7.03	9.35	16.37	18.57	<27	15.4	9.0	2.03	—	2748	23.2
Äthyl-propyl-keton	—	5.08	4.2	—	3.51	4.4	6.58	14.64	16.2	17.5	16.03	9.95	2.8	0.51	2813	19.4
Dipropylketon	48.4	44	27.9	24.2	13.07	10.8	11.29	19.9	22.2	24.27	23.5	14.35	4.4	0.87	2810	27

Fig. X.

1. Diäthylketon. 2. Äthyl-propyl-keton.
3. Dipropylketon.

Wie wir sehen, besitzen alle diese Ketone ein Absorptionsband, dessen Maximum zwischen $\lambda=2703$ und $\lambda=2813$ liegt.

Die Höhe der Absorption verändert sich wenig ebensowohl mit dem steigenden Molekulargewicht (Fig. VIII und X), wie auch mit der Verzweigung eines der Radikale der isomeren Ketone (Fig. IX).

Die Absorption der einfachsten Ketone sinkt immer mehr und mehr vom Maximum ab bis zu $\lambda=2144$; bei den komplizierteren Ketonen dagegen beobachtet man ein Minimum der Absorption bei ungefähr

$\lambda = 2400$ und dann ein Steigen derselben. Dieses Steigen steht im Zusammenhang mit der zunehmenden Zahl der Methylengruppen.

IV. Diketone.

Eins der untersuchten Diketone — das Acetyl-aceton — wird wegen seiner Tautomerie-Erscheinungen in der nächsten Abhandlung näher besprochen. Hier wollen wir nur über das Diacetyl und das Acetonyl-aceton berichten. Es wurden folgende Fraktionen dieser Körper angewandt:

Diacetyl 87.5—88.5° (statt 87.5—88°).

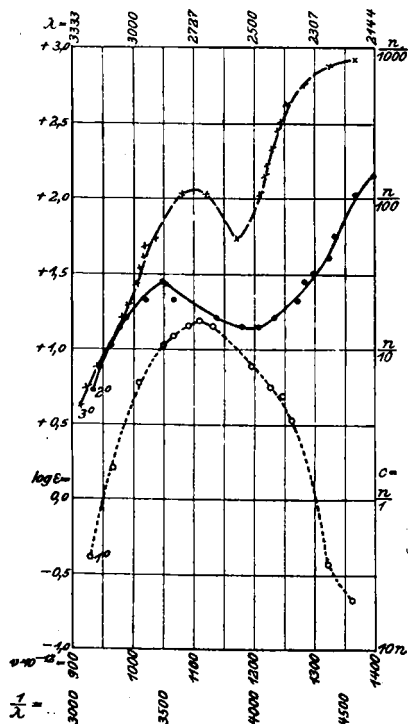
Acetonyl-aceton 190—191° (statt 194° i. D. bei 754 mm).

Die Tabelle V gibt die molekularen Absorptionskonstanten der alkoholischen Lösungen und die Absorptionskurven sind in der Fig. XI dargestellt.

Tabelle V. Molekulare Absorptionskonstanten der alkoholischen Lösungen von

Diacetyl				Acetonyl-aceton			
λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$
2144	1399	140	2.15	2195	1367	≥ 780	≥ 2.89
2195	1367	108	2.03	2265	1324	780	2.89
2248	1334	56	1.75	2344	1280	560	2.75
2267	1323	42	1.62	2392	1254	420	2.62
2313	1297	32	1.51	2411	1244	320	2.51
2338	1283	28	1.45	2428	1236	280	2.45
2360	1271	21.6	1.33	2437	1231	216	2.33
2430	1234	16.2	1.21	2458	1220	162	2.21
2488	1206	14	1.15	2466	1217	140	2.15
2503	1199	> 10.8 min.	> 1.03	2480	1210	108	2.03
2539	1182	14	1.15	2549	1177	54	1.73
2631	1140	16.2	1.21	2556	1174	52 min.	1.71
2813	1066	21.6	1.33	2563	1170	54	1.73
2852	1052	< 28	< 1.45	2631	1140	108	2.03
2862	1048	≤ 28 max.	≤ 1.45 max.	2708	1108	124 max.	2.09
2881	1041	< 28	< 1.45	2785	1077	108	2.03
2935	1022	21.6	1.33	2895	1036	54	1.73
3040	987	16.2	1.21	2940	1020	48.4	1.68
3070	977	14	1.15	2954	1016	40.4	1.61
3120	961	10.8	1.03	2968	1011	35	1.54
3215	933	5.4	0.73	2980	1007	27	1.43
				3020	993	19.4	1.29
				3047	985	16.2	1.21
				3055	982	14	1.15
				3186	942	7.8	0.89
				3250	923	5.6	0.75
				3283	914	4.2	0.62

Fig. XI.



1. Aceton. 2. Diacetyl. 3. Acetonyl-aceton.

im Maximum zu gering, sie entspricht nicht dem Multiplikationsgesetze, das wir in unserer vorigen Abhandlung auseinandergesetzt haben. Wir hatten dort nachgewiesen, daß die molekulare Absorptionskonstante bei dem Vorhandensein zweier chromophoren Gruppen in der Molekel ausgedrückt wird nicht als Summe, sondern als Produkt gewisser Faktoren, die den Chromophoren und den Bindungen entsprechen. Obwohl im Diacetyl zwei chromophore Carbonylgruppen in Nachbarstellung enthalten sind, ist die Absorptionskonstante im Maximum viel kleiner, als diejenige, die dem doppelten Aceton entsprechen sollte. Dieses anormale Verhalten der Absorption könnte vielleicht durch eine Hypothese erklärt werden, daß im Diacetyl die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome nicht ganz unabhängig von einander sind, sondern daß ihre freien Nebenvalezen sich gegenseitig ab-sättigen. Die folgende Formel des Diacetyls würde uns diesen Zu-

stand verdeutlichen:
$$\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$$

$$\quad \quad \quad \parallel \quad \parallel$$

$$\quad \quad \quad \text{O} \cdots \text{O}$$

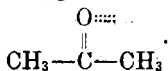
Das Diacetyl besitzt ein Absorptionsband, dessen Lage des Maximums bei $\lambda = 2862$ nicht derjenigen des Acetons entspricht; das Acetonyl-aceton dagegen hat ein Band in derselben Stellung bei $\lambda = 2708$ wie das Aceton, aber mit einem viel höheren Maximum ($\epsilon = 124$, während bei Aceton $\epsilon_{\text{max}} = 15.8$).

Für kürzere Wellenlängen finden wir bei Diacetyl ein Minimum bei $\lambda = 2503$ und dann ein Steigen der Absorption; beim Acetonyl-aceton ein Minimum bei 2556 und dann ein sehr starkes Ansteigen der Kurve. Dieses Verhalten der beiden Diketone erscheint etwas abweichend von den allgemeinen Regeln der Absorption zu sein und muß näher besprochen werden.

Was das Diacetyl betrifft, so erscheint seine Absorption

. Diese Darstellungsweise würde

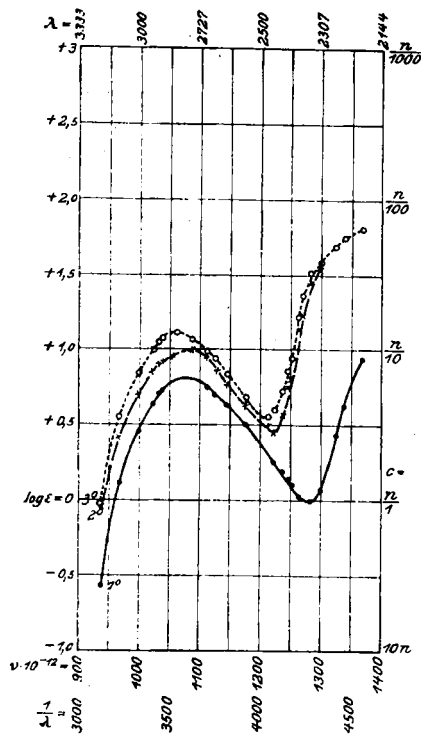
auch im Einklang sein mit der schon oben für das Aceton angenommenen:



Im Falle des Acetonyl-acetons dagegen ist die Absorptionskonstante im Maximum etwa achtmal größer als für das Aceton, was mit dem Multiplikationsgesetz gut im Einklang steht; die beiden Carbonyle verstärken sich gegenseitig in der Absorption, ohne wegen ihrer Entfernung abgesättigt sein zu können. Die sehr starke Absorption des Acetonyl-acetons für kürzere Wellenlängen wäre vielleicht nicht unmöglich zu erklären durch die Bildung einer geringen Menge einer tautomeren Form, die eine sehr starke Absorption im äußersten Ultraviolett besitzt; darüber werden wir noch in der nächsten Abhandlung Näheres angeben.

V. Absorption der gesättigten Aldehyde.

Fig. XII.



1. Acetaldehyd. 2. Propionaldehyd.
3. Butyraldehyd.

Wir haben schon im vorigen Jahre unsere ersten Resultate über die Absorption der Aldehyde veröffentlicht¹⁾ und zum ersten Male auf die Anwesenheit eines für Aldehyde charakteristischen Absorptionsbandes hingewiesen. Darauf ist eine Abhandlung von Purvis und Mc. Clelland²⁾ erschienen, in welcher ebenfalls ein Band bei $\frac{1}{\lambda} = 3500$ für den Acetaldehyd und bei $\frac{1}{\lambda} = 3470$ für den Propionaldehyd angegeben wird.

Wir wollen in der Tabelle VI die molekularen Absorptionskonstanten und in der Figur XII die logarithmischen Absorptionskurven der folgenden Aldehyde angeben:

Acetaldehyd, Sdp. 21° (20.8°).

Propionaldehyd, Sdp. 49.5–50° (statt 49.5°).

Butyraldehyd, Sdp. 75–76° (76°)

¹⁾ C. r. 155, 456 [1912]; B. 45, 2819 [1912]. ²⁾ Soc. 101, 1810 [1912].

Tabelle VI. Molekulare Absorptionskonstanten der alkoholischen Lösungen von

λ	$\mu \cdot 10^{-12}$	Acetaldehyd		Propionaldehyd		Butyraldehyd	
		ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
2195	1367	9	0.95	—	—	65	1.81
2240	1339	4.3	0.63	—	—	57	1.76
2265	1324	2.7	0.43	—	—	48.6	1.69
2307	1300	1.3	0.07	35	1.54	38	1.58
2338	1283	1.0 min.	0.0	28	1.45	32	1.51
2360	1271	—	—	17	1.23	23	1.36
2375	1263	1.08	0.03	13.5	1.13	16.5	1.22
2393	1254	1.30	0.11	6.3	0.80	9.0	0.95
2405	1247	1.4	0.15	5.7	0.76	7.2	0.86
2424	1238	1.6	0.20	3.7	0.56	5.3	0.72
2452	1223	1.8	0.26	2.8 min.	0.45	4.0	0.60
2472	1214	—	—	3.1	0.49	3.6 min.	0.56
2550	1176	3.2	0.51	4.3	0.63	4.8	0.68
2620	1145	4.3	0.63	5.8	0.76	6.9	0.84
2665	1126	5.1	0.71	7.0	0.85	9.0	0.95
2693	1114	5.6	0.75	9.0	0.95	9.8	0.99
2762	1086	> 5.6	> 0.75	9.8 max.	0.99	11.7	1.07
2825	1062	—	—	—	—	13.0 max.	1.11
2844	1055	> 5.6	> 0.75	9.0	0.95	—	—
2892	1037	5.2	0.72	8.2	0.91	11.7	1.07
2900	1034	5.1	0.71	8.0	0.90	11.2	1.05
2926	1025	4.4	0.64	7.3	0.86	9.8	0.99
3000	1000	2.8	0.45	5.0	0.70	6.9	0.84
3100	968	1.3	0.12	2.6	0.41	3.6	0.56
3200	937	0.27	-0.57	0.9	-0.05	1.08	0.03

Die Lagen des Absorptionsmaximums und die Werte der maximalen Absorptionskonstanten sind für diese drei Aldehyde die folgenden:

	Lage des Maximums	ϵ_{\max}	Lage des Minimums	ϵ_{\min}
Acetaldehyd . . .	2775	6.2	2338	1.0
Propionaldehyd . .	2762	9.8	2452	2.8
Butyraldehyd . . .	2825	13.0	2472	3.6

Wie man sieht, ist das Absorptionsbad der Aldehyde etwas mehr nach Rot im Vergleich zu dem der Ketone verschoben. Alle drei Aldehyde besitzen ein Absorptionsminimum. Die Absorption ist um so größer, je mehr Methylengruppen im Aldehyd vorhanden sind.

Wenn man die Höhe des Maximums des Acetaldehyds mit derjenigen des Acetons vergleicht, so sieht man, daß im letzteren die Absorption fast dreimal höher ist ($\epsilon_{\max} = 15.8$) als im Aldehyd. Dies veranschaulicht die Wirkung der Substitution der Methylgruppe an der Stelle des Wasserstoffatoms.

Das Vergleichen der Absorptionskurven des Acetaldehyds und der Essigsäure zeigt wieder einen sehr großen Unterschied, der gar nicht durch die gebräuchliche Schreibweise $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ erklärt werden kann. Man müßte in der Formel des Acetaldehyds die Nebenvalenzen des Sauerstoffs als freibleibend schreiben, also $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{:::}$, dagegen für die Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{::}$.

VI. Absorption ungesättigter Aldehyde und Ketone.

Wir haben nur die beiden folgenden Repräsentanten dieser Gruppen von Körpern, in $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{200}$ alkoholischer Lösung, untersucht.

Das Acrolein, in 33-prozentiger alkoholischer Lösung von Kahlbaum bezogen, und das Allyl-aceton 128—129.3° (statt 128—130°).

Tabelle VII.

Molekulare Absorptionskonstanten des Acroleins in Alkohol				Molekulare Absorptionskonstanten des Allyl-acetons in Alkohol			
λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$	λ	$\nu \cdot 10^{-12}$	ϵ	$\log \epsilon$
2195	1367	810	2.91	2195	1367	21.6	1.33
2265	1324	162	2.21	2265	1324	10.8	1.03
2288	1311	108	2.03	2350	1277	6 min.	0.78
2307	1300	81	1.91	2411	1244	8.1	0.91
2338	1283	54	1.73	2424	1238	10.8	1.03
2352	1275	40.4	1.61	2525	1188	14	1.15
2405	1247	33.4 min.	1.52	2549	1177	16.2	1.21
2448	1225	40.4	1.61	2615	1147	21.6	1.33
2520	1190	54	1.73	2778	1080	28 max.	1.45
2652	1131	67.4 max.	1.83	2892	1037	21.6	1.33
2714	1105	54	1.73	2926	1025	19.4	1.29
2747	1092	40.4	1.61	2975	1008	16.2	1.21
2813	1066	27	1.43	2988	1004	14	1.15
2837	1057	16.2	1.21	3047	985	10.8	1.03
2975	1008	4.2	0.62	3076	975	8.1	0.91
3300	909	2.5	0.40	3188	941	2.7	0.43
3460	867	2.2	0.34				

Beide Körper besitzen ein Absorptionsband in der für das Carbonyl charakteristischen Gegend. Für kürzere Wellenlängen haben beide Kurven ein Minimum, und dann steigt die Absorption immer mehr und mehr.

Das Acrolein besitzt ein Maximum bei $\lambda = 2652$ und die Absorptionskonstante im Maximum ist gleich 67.4; für kürzere Wellen-

längen hat man zunächst ein Minimum bei 2405 und dann steigt die Kurve sehr stark, so daß sie bei 2195 den Wert $\varepsilon = 810$ erreicht.

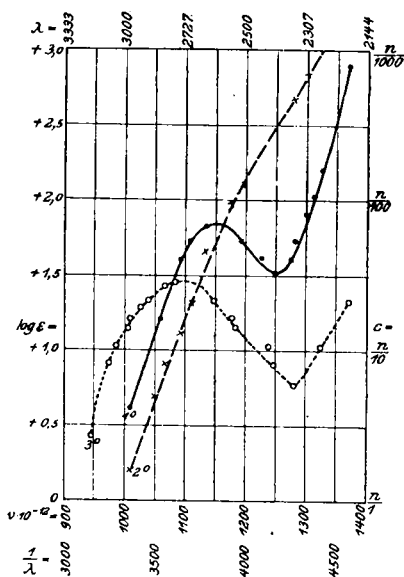
Es liegt nahe, die Absorptionskurve des Acroleins mit derjenigen der Acrylsäure zu vergleichen. Da wir nicht die Acrylsäure untersucht haben, so nehmen wir eine in Bezug auf die Absorption nächstliegende Säure, die α -Crotonsäure. Die Absorptionskonstanten der α -Crotonsäure sind folgende:

$\lambda =$	2144	2195	2265	2307	2348
$\varepsilon =$	9700	7000	1940	700	468
$\lambda =$	2405	2446	2510	2555	2652
$\varepsilon =$	188	166	127	96	43.3
$\lambda =$	2703	2749	2813	2858	2970
$\varepsilon =$	20.2	12.8	8.2	4.8	0.37

Auf der Fig. XIII haben wir auch die Absorptionskurve der α -Crotonsäure aufgezeichnet. Wie man aus der Figur leicht ersieht, verläuft die Absorptionskurve des Acroleins links vom Maximum parallel der Absorptionskurve der α -Crotonsäure; es ist hier ein ganz gleiches Verhalten wie wir es beim Vergleich der Acetonkurve mit derjenigen der Essigsäure gefunden haben.

Ebenso wie bei der α -Crotonsäure das starke Ansteigen der Absorptionskurve durch die benachbarte Stellung der Äthylenbindung zur doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Sauerstoff bedingt ist, ist auch im Falle des Acroleins die Exaltation der Absorption im Maximum und das schnelle Ansteigen der Kurve im äußersten Ultraviolett durch dieselbe benachbarte Stellung der doppelten Bindungen hervorgerufen. Um aber der Entstehung des Absorptionsbandes im Acrolein Rechenschaft zu geben, muß man in den Formeln noch die Nebenvalenzen des Sauerstoffs schreiben, dann erhalten wir für die α -Crotonsäure die Formel $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \vdots \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ und für das Acrolein $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Fig. XIII.



1. Acrolein. 2. α -Crotonsäure.
3. Allyl-aceton.

Das Allyl-aceton besitzt ein Band bei $\lambda = 2778$ mit dem Wert von $\varepsilon = 28$, bei $\lambda = 2350$ befindet sich ein Minimum, nach welchem die Absorptionskurve ansteigt. Die Höhe des Absorptionsbandes ist nur wenig größer als diejenige des Acetons, dies ist wieder ganz dem allgemeinen Verhalten der entfernten Äthylenbindung entsprechend, es liegt nämlich im Allyl-aceton die Äthylenbindung in der γ, δ -Stellung, und dadurch ruft sie eine nur schwache Exaltation der Carbonylwirkung hervor, ebenso wie wir es bei der Allyl-essigsäure gefunden haben.

VII. Allgemeine Betrachtungen und Resultate.

Aus allen unseren Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Ketone und Aldehyde ergibt sich erstens, daß alle diese Körper ein Absorptionsband in ungefähr derselben Spektralregion besitzen, und zwar bei etwa $\lambda = 2700$, also $\nu \cdot 10^{-12} = 1110$ und $\frac{1}{\lambda} = 3700$. Die Existenz eines Bandes in dieser Gegend erscheint also für die Carbonylgruppe $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{>} \end{smallmatrix}:::$ als charakteristisch.

Um nun die Größe des »Absorptionsfaktors«, der dieser Carbonylgruppe allein genommen entspricht, am besten zu erhalten, muß man die Absorptionskurven des Acetaldehyds und des Acetons näher analysieren.

Beim Acetaldehyd $\text{CH}_3\text{.C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{>} \end{smallmatrix}:::$ haben wir außer der Absorptionswirkung des Carbonyls noch diejenige des Methyls und diejenige des Wasserstoffs. Der Wasserstoff besitzt höchst wahrscheinlich keine besondere chromophore Wirkung; aber der Methylgruppe und deren nahen Anlagerung an das Carbonyl müssen wir einen gewissen Absorptions- und einen Exaltationsfaktor zuschreiben. Wir können sagen, daß für jede Wellenlänge die molekulare Absorptionskonstante des Acetaldehyds einem Produkte dreier Faktoren gleich ist $\varepsilon = a \cdot b \cdot \alpha$, wo a der Absorptionsfaktor des Carbonyls ist, b ist der Absorptionsfaktor der Methylgruppe und α ist der Exaltationsfaktor, welcher der nahen Anlagerung des Methyls und des Carbonyls entspricht.

Wenn wir die Größe dieses Exaltationsfaktors α für alle Wellenlängen als konstant annehmen, so folgt daraus, daß man die Absorptionskurve des Aldehyds in zwei Kurven zerlegen kann; diese letzten, von V. Henri und R. Wurmser¹⁾ als »elementare Absorptionskurven« genannten erhält man am einfachsten, wenn man die

¹⁾ C. r. 156, 230 [1913].

logarithmische Darstellungsweise anwendet. Wir haben in der Fig. XIV diese Zerlegung ausgeführt. Die Kurve 1 entspricht dem Carbonyl, die Kurve 2 der CH_3 -Gruppe und die Kurve 3 ist die resultierende Absorptionskurve des Acetaldehyds; dabei haben wir angenommen, daß der Wert von α gleich eins ist.

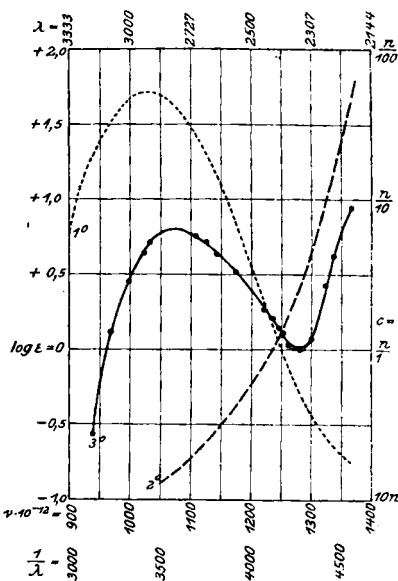
Um die Absorptionskurven der andren Aldehyde zu erhalten, muß man mit derselben elementaren Carbonylcurve (1) verschiedene elementare Kurven kombinieren, welche den Alkylen CH_3 , CH_2 -, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -, $\text{CH}_2 : \text{CH}$ -entsprechen. Da wir nun bei den Untersuchungen über die Alkohole, Säuren und Ester gesehen haben, daß die Absorptionskurve um so höher steigt, je komplizierter die Alkyle sind und bei einer Äthylenbindung noch eine starke Exaltation mitwirkt, so sieht man sofort, daß die aus der Kombination resultierenden Kurven für den Propionaldehyd, den Butyraldehyd und das Acrolein den beobachteten entsprechen werden.

Die Lage des Maximums wird dabei entweder nach links oder nach rechts von derjenigen des Acetaldehyds sich befinden; dies hängt von der Höhe der elementaren Absorptionskurven der Alkyle ab.

Wenn die elementaren Kurven der Alkyle nur wenig über derjenigen des CH_3 liegen, wie man es für C_2H_5 und C_3H_7 annehmen muß, so wird das Maximum nach links gegenüber dem des Acetaldehyds sich befinden; dies findet auch bei Propionaldehyd und bei Butyraldehyd statt. Wenn aber die elementare Kurve des Alkyls sehr hoch ist, wie man es für $\text{CH}_2 : \text{CH}$ annehmen muß, so wird das Maximum nach rechts gegenüber demjenigen des Acetaldehyds verschoben, dies ist auch beim Acrolein der Fall.

Man erhält also durch diese Zerlegung der Absorptionskurve eine Erklärung der Form der Kurve, der Höhe des Maximums und deren Lage.

Fig. XIV.



1. Elementare Absorptionskurve des Carbonyls.
2. Elementare Absorptionskurve des Alkyls CH_3 .
3. Vollständige Absorptionskurve des Acetaldehyds.

Diese Zerlegung einer Absorptionskurve in elementare Bestandteile wird aber nicht nur durch die Messungen der Absorption gefördert; sie erfolgt ebenfalls mit derselben Notwendigkeit aus rein photochemischen Untersuchungen. Es wurde nämlich von V. Henri und R. Wurmser gefunden, daß die chemische Wirkung verschiedener ultravioletter Strahlen auf den Acetaldehyd in wäßriger Lösung nicht der Absorptionskurve folgt. Die Strahlen von $\lambda = 2800$, welche im Absorptionsbande liegen, wirken zwar sehr stark, dagegen die Strahlen von $\lambda = 2300$, welche vom Acetaldehyd noch stärker absorbiert werden als die vorigen, sehr schwach. Es scheint, als ob diese verschiedenen Strahlen nicht von denselben Atomgruppen absorbiert werden. Da nun die chemische Wirkung in einer Bildung von Säure besteht, so hat sie in der Carbonylgruppe ihren Sitz, das Alkyl wird dabei nicht berührt, und man kommt so auf rein chemischem Wege zum Schlusse, daß die Strahlen von $\lambda = 2800$ vom Carbonyl, dagegen die Strahlen von $\lambda = 2300$ vom Alkyl absorbiert sind. Es ist dies gerade das, was aus unseren Absorptionsmessungen hervorgeht.

Es ist selbstverständlich, daß man für die Ketone dieselbe Zerlegung der Absorptionskurve in »elementare Absorptionskurven« ausführen muß; die Bearbeitung des Materials ist aber hier komplizierter, denn es kommen zwei Alkyle in Betracht; aber dabei muß immer noch dieselbe elementare Kurve für das Carbonyl angenommen werden, welche bei den Aldehyden gefunden wurde, also die Kurve 1 auf der Figur XIV.

Zusammenfassung.

1. Die Absorptionskurven der Ketone und der Aldehyde der Fettreihe sind durch ein Absorptionsband in der spektralen Gegend zwischen 2800 und 2700 charakterisiert.

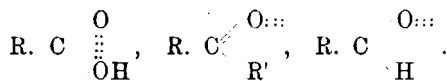
2. Die Höhe des Maximums hängt von den Alkylen ab. Bei den einfachsten Aldehyden ist die Höhe des Bandes am geringsten. Sie steigt regelmäßig mit der Zahl der CH_2 -Gruppen.

3. Bei den ungesättigten Ketonen und Aldehyden bewirkt die Äthylenbindung eine um so stärkere Exaltation, je näher sie dem Carbonyl gelegen ist.

4. Für kürzere Wellenlängen, rechts von der Lage des Maximums, besitzt das Aceton kein Minimum bis zu $\lambda = 2144$; die Aldehyde und komplizierteren Ketone besitzen ein Minimum und die Absorptionskurve steigt dann um so höher, je komplizierter die Alkyle sind.

5. Aus dem Vergleich der Absorptionskurve der Säuren mit derjenigen der Ketone und Aldehyde läßt sich schließen, daß das Sauerstoffatom im Carbonyl seine Nebervalenzen frei hat, dagegen

sind im Carboxyl die Nebenvalezen der Sauerstoffatome mit einander verbunden. Die allgemeinen Formeln der Säuren, Ketone und Aldehyde müssen also geschrieben werden:



6. Die Absorptionskurve des Acetons verläuft parallel derjenigen der Essigsäure, es kann also die Absorptionskurve des Acetons als aus der Verschiebung nach Rot um 700 Ångström und aus der fünf-fachen Verringerung der Absorptionskurve der Essigsäure entstanden aufgefaßt werden.

7. Im Diacetyl neutralisieren sich gegenseitig die Nebenvalezen der Sauerstoffatome der beiden Carbonyle, so daß die Absorptionskurve nur wenig über derjenigen der Monoketone liegt. Im Acetonyl-aceton dagegen findet eine Multiplikationswirkung der beiden Carbonyle aufeinander statt.

8. Als allgemeines Resultat aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Absorptionskurven der Aldehyde und Ketone in einzelne **»elementare Absorptionskurven«** zerlegt werden können. Bei den Aldehyden kann eine Zerlegung in zwei elementare Kurven ausgeführt werden, deren eine dem Carbonyl, die andere dem Alkyl entspricht. Bei den Ketonen muß man drei elementare Kurven nehmen, nämlich dieselbe elementare Kurve des Carbonyls und zwei Kurven, die den beiden Alkylen entsprechen.

Diese Zerlegung der Absorptionskurve in elementare Bestandteile wird auch durch rein photochemische Untersuchungen gefördert. Bei der Absorption der Strahlen verschiedener Wellenlängen kommen also in Betracht die Elektronen bald der einen Atomgruppe, bald der anderen; die Absorption wird nur durch einen Teil der ganzen Molekel bewirkt, und dieser Teil ändert sich mit der Wellenlänge.

Paris, Sorbonne, August 1913.