

## Sur les méthodes d'analyse des courbes d'absorption

par MM. Á. KISS et C. SÁNDORFY  
 (Arrivée VI. 1945.)

### *Introduction.*

Les courbes d'extinction des corps dissolus sont des courbes continues ayant une structure plus ou moins articulée. Elles se composent d'un certain nombre de bandes d'absorption produites par les différents chromophores de la molécule en question et par des divers phénomènes d'excitation.

Il est nécessaire à l'interprétation du mécanisme de l'absorption de la lumière que les courbes d'extinction soient analysées, c'est-à-dire que les bandes dont elles se composent, soient retrouvées.

Etant donné que de tels travaux ont été effectués dans cet Institut (1) et que d'autres sont actuellement en cours, il nous paraît utile d'en donner une vue d'ensemble.

### *La forme des bandes d'absorption.*

Pour analyser les courbes, on a généralement recours aux courbes d'extinction définies par les coefficients d'extinction moléculaires  $\epsilon$  (ou, plus fréquemment par leurs logarithmes) et par les nombres d'onde  $\nu = 1/\lambda$ .

Afin de pouvoir faire l'analyse de ces courbes, il est nécessaire que nous soyons renseignés sur la forme des bandes d'absorption, autrement dit que nous soyons en possession des formules propres à les représenter d'une façon adéquate.

Les bandes d'absorption sont des courbes de répartition typiques qui décroissent aux deux côtés plus ou moins symétriquement. Leur hauteur est définie par  $\epsilon_{\max}$  et leur position par  $\lambda$  et  $\nu$ .

D'après la physique classique,  $\epsilon$  peut être représenté par la formule suivante (2)

$$\epsilon = \epsilon_{\max.} / [1 + (\Delta\nu/h)^2] \quad 1$$

Ici  $h$  est une constante et  $\Delta\nu$  représente l'écart des valeurs de  $\nu$  correspondant respectivement à un  $\epsilon$  quelconque et à  $\epsilon_{\max.}$  en unités  $\nu = 1/\lambda$ .

La formule 1 n'est valable que dans le cas où les extinctions ne sont pas trop élevées et où l'indice de réfraction ( $n$ ) du corps absorbant ne varie pas d'une façon considérable avec le changement de la longueur d'onde (2, 3). Dans le cas d'une extinction forte, on a

$$2n\epsilon/\epsilon_{\max.}^2 = 1/[1 + (\Delta\nu/h)^2] \quad 2$$

D'après la mécanique ondulatoire, on est conduit à la formule suivante (4)

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max.} e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{h}\right)^2} \quad 3$$

Ici  $h$ , le paramètre de répartition définit la demi-largeur des bandes ( $\nu'$ ), à savoir

$$\Delta\nu' = 1,6651 h = 2\sqrt{\ln 2} h. \quad 4$$

$\Delta\nu'$  est égal à la distance entre le  $\nu$  correspondant à  $\varepsilon_{\max.}$  et entre le  $\nu$  correspondant à  $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max.}}{2}$ .

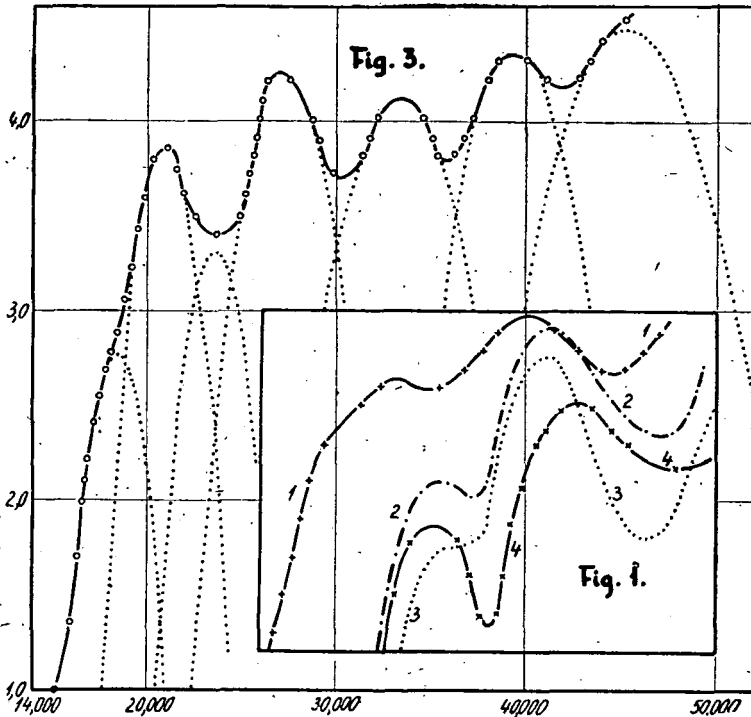


Fig. 1. Courbe d'extinction observée de la benzaldehyde (courbe 1). La même calculée (courbe 2) à partir des courbes du benzaldéhyde (courbe 3) et de l'aniline (courbe 4).

Fig. 3. Analyse univoque de la courbe d'extinction du salicylaldehyde-ortho-phénylène-diimine-nickel.

Fromherz et Menschik (4) ont démontré que les formules 1 et 3 sont identiques. Développons en série la formule 3 et interrompons le développement au deuxième membre; nous obtenons alors:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max.} e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{h}\right)^2} = \varepsilon_{\max.} / e^{\left(\frac{\Delta\nu}{h}\right)^2} = \varepsilon_{\max.} / 1 + (\Delta\nu/h)^2 \quad 5$$

ce qui est équivalent avec la formule 1.

Lowry et Hudson (5a) puis Mead (5b) ont fait usage d'une formule analogue à la formule 3:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max.} e^{-[\nu_{\max.}/\nu(\Delta\nu/h)]^2} \quad 6$$

Les bandes calculées à partir des formules 1 et 3 sont des bandes symétriques tandis que celles calculées d'après la formule 6 descendent avec une pente moins forte vers les longueurs d'ondes plus courtes. Les bandes mesurées expérimentalement (1, 2, 6) descendent aussi avec une pente moins forte en général vers les ondes plus courtes, mais pas exactement dans la mesure prévus par la formule 6.

D'après la théorie de Condon — Franck (7), la forme d'une bande d'absorption dépend de la forme et de la position relative des courbes de potentiel dans l'état de base et dans l'état excité (6, 8). Suivant que l'excitation laisse la force de la liaison inchangés, la diminue ou l'augmente, trois types principaux de courbes de potentiel sont possibles. Dans le premier cas, on obtient des bandes symétriques; dans le deuxième et dans le troisième cas, elles descendent respectivement vers les longueurs d'onde plus courtes avec une pente moins forte ou plus forte.

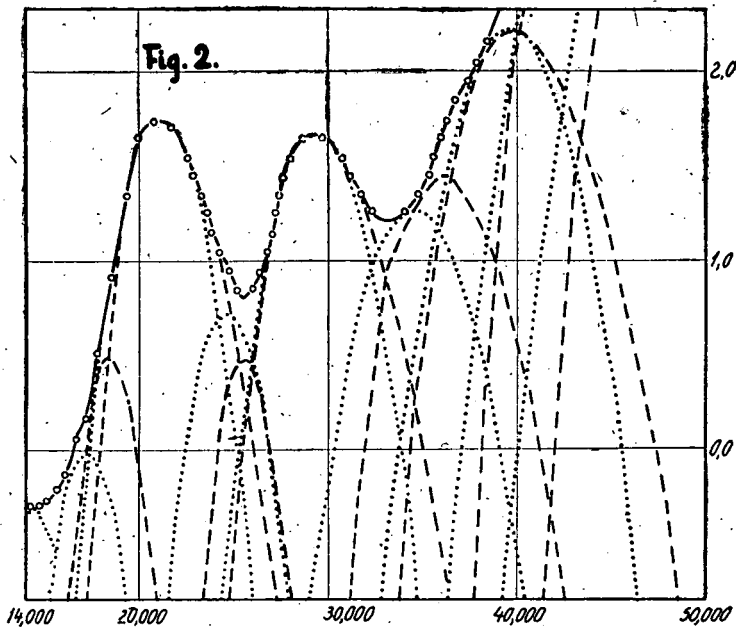


Fig. 2. Courbe d'extinction de l'ion  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  analysé d'après la formule 3 (ligne pointillée) et 6 (ligne de tirets).

Mais jusqu'à présent, la théorie de Franck — Condon n'était applicable qu'aux molécules di- et triatomiques. Aussi, nous nous contentons d'exécuter nos analyses d'après la formule 3 qui donne des bandes symétriques (9).

*Surface renfermée par les bandes.*

La surface des bandes peut être représentés par la formule (4)

$$F = \int_0^{\infty} \epsilon d\nu = \epsilon_{\max.} \int_0^{\infty} \epsilon^{-\left(\frac{\Delta\nu}{h}\right)^2} = \epsilon_{\max.} h \sqrt{\pi} = \epsilon_{\max.} \nu' 1.0645 \quad 7$$

Etant donné qu'afin de faire des études comparatives, il suffit de connaître les valeurs relatives des F, il n'est pas nécessaire de calculer le nombre des résonateurs qui figurent dans le domaine d'absorption (4, 10).

La valeur de  $F$  dépend du nombre des molécules absorbantes et des probabilités de transition. Au cas où il y aurait un nombre constant de molécules absorbantes, le changement de  $F$  peut être considéré comme la mesure du changement des probabilités de transition.

*L'exécution de l'analyse des courbes.*

Afin de rendre l'analyse aussi peu arbitraire que possible, on calcule d'abord les bandes „libres“. On choisit les valeurs de  $\varepsilon_{\max}$  et de  $\nu'$  de façon que la bande calculée épouse la forme la plus rapprochée possible de la bande expérimentale. Ensuite, on passe aux parties moins articulées de la courbe d'absorption. Finalement, on attribue les extinctions qui restent à des bandes de moindre intensité. En pratique, on adopte le principe qu'aucun point des courbes d'extinction ne doit appartenir aux champs de plus de trois bandes. Le travail peut être facilité d'une façon considérable si l'on recueille dans des tables les valeurs de  $e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{h}\right)^2}$  qui correspondent aux valeurs des  $h$  et des  $\Delta\nu$  les plus fréquents.

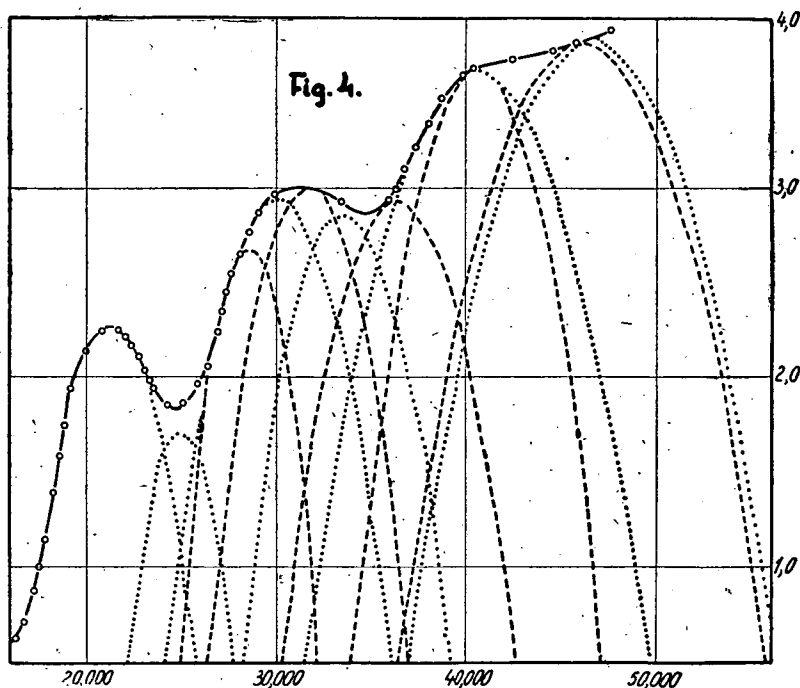


Fig. 4. Analyse non univoque de la courbe d'extinction de l'ion Cis [Co . SCN . No<sub>2</sub> . En<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (Lignes pointillées et lignes de tirés.) (En = diamine de l'éthylène.)

Si l'on veut répondre à la question : dans quelle mesure la formation des composés plus compliqués change l'absorption propre des composants, il est utile de recourir à la synthèse des courbes d'extinction (1 a, 1 b, 1 c). Les courbes peuvent en effet s'écrire selon la relation :

$$\varepsilon = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \quad 8$$

où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  représentent les coefficients d'extinction des composants,  $n_1$  et  $n_2$  le nombre respectif des molécules de ces composants qui figurent dans la molécule résultante.

La différence qui se manifeste entre les courbes observées et ainsi synthétisées prouve qu'en général, l'extinction n'est pas une propriété additive. (Fig. 1). Comme mesure du défaut d'additivité, on peut se servir de la formule

$$F = F_{\text{exp.}} - F_{\text{synt.}} \quad 9$$

qui peut être établie par intégration graphique.

La méthode inverse consiste à décomposer les courbes d'extinction observées. Selon cette méthode appliquée par Hertel (10) on soustrait l'extinction des composants de la courbe de la molécule qu'ils composent et on attribue le reste d'extinction aux nouveaux phénomènes d'absorption causés par la formation de la molécule résultante. Selon que la molécule contient ou non des composants doivent être pris en considération avec des valeurs modifiées ou inchangées. Mais ceci implique une incertitude.

#### *Critique de la méthode.*

Dans le cas des bandes qui descendent avec une pente moins forte vers les longueurs d'onde plus courtés, nous obtenons, d'après la formule 3, plus de bandes qu'il n'y en a en réalité. Dans ces cas, la formule 6 conduit à de meilleurs résultats. Son application générale se heurte tout de même à l'existence des bandes symétriques et différemment asymétriques. L'usage alternatif des deux formules donnerait des résultats difficiles à comparer, sans parler de ce que la juste forme des bandes n'est en général pas connue.

Ainsi, nous voulons la préférence à la formule 3 pour négliger les bandes de moindre intensité qui apparaîtraient aux côtés des bandes qui descendent vers les longueurs d'onde plus courtes. Les analyses selon les formules 3 et 6 donnent en général un même nombre de bandes et les différences dans la hauteur et la position de celles-ci ne sont pas assez importantes pour rendre l'analyse illusoire (Fig. 2).

L'analyse des courbes d'extinction qui se composent des bandes bien articulées conduit à des résultats univoques (Fig. 3).

L'analyse devient équivoque quand la courbe ne donne pas de points d'appui pour la fixation des demi-largeurs des bandes. Ainsi l'analyse des parties stagnantes est tout à fait incertaine. En outre, toutes les bandes dont les positions sont à moins d'une largeur de distance sont inséparables (Fig. 4).

Ici se manifestent des lacunes importantes à l'analyse des courbes.

#### *Résumé.*

Les méthodes usuelles de l'analyse des courbes sont discutées. L'efficacité et les insuffisances de ces méthodes sont démontrées sur des exemples proprement choisis.

Szeged, (Hongrie) VI. 1945.

#### *References.*

1. a) *A. Kiss u. G. Auerc*: Z. physik. Chem. A. 189 (1941) 344. b) *A. Kiss, P. Csokán u. G. Nyiri*: Z. physik. Chem. A. 190 (1942) 65. c) *A. Kiss, G. Bácskai u. P. Csokán*: J. prakt. Chem. 249 (1942) 340. d) *A. Kiss u. R. Szabó*: Z. anorg. allg. Chem. 252 (1943) 172.
2. *W. Vogt*: Elektro u. Magnetooptik, B. G. Teubner. Leipzig, (1908) S. 103—124.
3. *H. Fromherz u. W. Menschik*: Z. physik. Chem. B. (1929) 1.
4. *W. Kuhn u. E. Braun*: Z. physik. Chem. B. 8 (1930) 281. 9 (1930) 428.

5. a) T. M. Lowry u. H. Hudson: Phil. Trans. A. 232 (1933) 117. b) A. Mead: Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 1052.
6. N. Sponer: Molekülspektren u. ihre Anwendung auf chemischen Probleme. J. Springer. Berlin, 1936.
7. a) E. M. Condon: Physik. Rev. 28 (1926) 182. 32 (1928) 353. b) J. Franck: Z. physik. Chem. 120 (1926) 144.
8. A. Eucken u. K. Wolf: Hand u. Jahrb. d. chem. Physik. Akad. Verlagsges. Leipzig, 9/2 (1934) S. 207.
9. G. Herzberg u. E. Teller: Z. physik. Chem. B. 21. (1933) 410.
10. a) E. Hertel u. H. Lührmann: Z. physik. Chem. B. 44 (1939) 26. b) E. Hertel u. M. Schinzel: Z. physik. Chem. B. 48 (1941) 289.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged  
 Direktor: Prof. DR. Á. KISS

## Zur Lichtabsorption der Nitroderivate des Benzols

Von Á. KISS und J. HYROSS,  
 (Eingegangen am. 10 Juli 1948).

### Einleitung.

Die Lichtabsorption der aromatischen Nitroderivate wurde wiederholt eingehend behandelt (1). Da die Erklärung der Versuchsdaten nach einer umfassenden Theorie noch aussteht, so wurde die systematische Untersuchung dieser Frage in Begriff genommen. Die Extinktionskurven hat Hyross (2) in Aethanol bei Zimmertemperatur ausgemessen. Dabei wurden alle uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten berücksichtigt. Wegen der starken Mediumwirkung sollen alle Extinktionskurven in gleichem Lösungsmittel (in Hexan) ausgemessen werden. Dies wurde durch die schwache Löslichkeit einiger Verbindungen verhindert. Durch die Mediumwirkung wird aber die Möglichkeit einer richtigen Interpretation der Versuchsdaten nicht gefährdet. Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf eine frühere Arbeit (3). Die verwendeten Verbindungen waren teils reinste Handelspräparate, teils wurden sie nach Literaturangaben hergestellt. Sie wurden gründlichst gereinigt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen geprüft.

### Struktur der Extinktionskurven von Nitroderivaten.

Die Nitroderivate des Benzols besitzen anders strukturierte Extinktionskurven, als die übrigen Benzolderivate. Einige monohaloid Nitroderivate ausgenommen (4) fehlt die Schwingungsstruktur der Benzolbande, bedingt durch die elektrische Assymetrie der Nitrogruppe (5).

Die Entstehung der Banden der Nitroderivate wurde verschiedener Weise erklärt. Nach Förster und Wagner (4) gehört die Vor- und zweite Hauptbande des Nitrobenzols (1) dem Benzol, die erste Hauptbande der Nitrogruppe zu (Abb. 1, Kurve 2a, nachher gek. 1/2a). Dafür können die folgenden Beweise angeführt werden.