

Über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Extinktionskurve des 1-2, 5-6 Dibenzanthracens.

Von I. HEGEDÜS und M. RICHTER.

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Die in idealem Gaszustand gemessene Extinktionskurve eines neutralen Moleküls wird bei höherem Druck, noch eher in flüssigem Zustand durch zwischenmolekulare Kräfte geändert (1). Der Lösungsmiteleinfluss wurde von Scheibe (1, 2) eingehend untersucht. Haben so das Lösungsmittel, wie auch das gelöste Molekül ein Dipolmoment, so werden die Banden der in idealem Gaszustande aufgenommenen Extinktionskurven verschoben, bzw. verwischt. Sonst ist der Lösungsmiteleinfluss schwach. Die Bandenverschiebung ist allgemein proportional mit dem Dipolmoment des Lösungsmittels, hängt aber spezifisch von der Konfiguration des gelösten Moleküls ab. Scheibe und Lederle (3) haben diese Wirkungen mit einer theoretisch begründeten Gleichung in Rechnung getragen (4). Die bei dipollosen Molekülen erhaltenen Versuchsdaten (5) haben die Folgerungen von Scheibe nicht bestätigt. Um dieser Frage näher zu kommen, wurde der Einfluss von Hexan, Aethyl-, Propyl-, Butylalkohol, Aethylacetat, Eisessig, Benzol, Tetrachlormethan und Pyridin als Lösungsmittel auf die Extinktionskurve des dipollosen 1-2, 5-6 Dibenzanthracens untersucht. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

Die experimentelle Einrichtung.

Die experimentelle Einrichtung und Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (6). Die Extinktionskurven wurden mit dem Quarzprisma eines Spektrographen

für Chemiker der Firma Zeiss aufgenommen. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen Wolframelektroden, bzw. eine Quarzwendellampe. Die mit der Quarzwendellampe gemachten Aufnahmen wurden mit einem Zeisschen lichtelektrischen Fotometer ausregistriert.

Der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) bei einer Wellenlänge (λ) wurde nach der Formel

$$\log J_0/J = \epsilon cd \dots \dots \dots 1.$$

berechnet. Hier sind (J_0), bzw. (J) die Intensitäten des ungeschwächten, bzw. des geschwächten Lichtes, (c) die Konzentration des Dibenzanthracens in Grammol pro liter, (d) die Schichtdicke der Lösung in cm. Zur Eliminierung der Extinktion des Lösungsmittels wurde die gleich lange Küvette bei der Aufnahme der Vergleichspektren mit dem Lösungsmittel gefüllt.

Das Dibenzanthracen von Schuchardt konnte ohne vorherige Reinigung benützt werden. Die Lösungsmitteln wurden nach bekannten Methoden gereinigt.

Besprechung der Versuchsdaten.

Bei der Besprechung der Versuchsdaten dient in Hexan als Lösungsmittel aufgenommene Extinktionskurve als Bezugskurve. Da in allen untersuchten Lösungsmitteln der Verlauf der Kurven der gleiche ist, so wurden in der Fig. 1. nur in Hexan, Butylalkohol und Benzol gemessene Extinktionskurve wiedergegeben. In der Tabelle 1. sind die Bandenmaxima in $m\mu$ und die $\log \epsilon$ Werte an der Wellenlänge der Maxima zusammengestellt.

Der in Hexan gemessene Teil der Extinktionskurve besteht aus zehn scharfen Banden, die sich mit ihren Füßen zu einen gemeinsamen breiten Bande verschmelzen. An der breiten Bande sind noch drei Nebenmaxima zu beobachtet. Die feinere Struktur der Teilbanden konnte mit unserer Versuchseinrichtung nicht ausgemessen werden. In dieser Richtung sind Versuche im Gange. Der weitere Verlauf der Extinktionskurve konnte wegen der schwachen Löslichkeit des Dibenzanthracens in Hexan nicht aufgenommen werden. In anderen Lösungs-

mitteln störte wieder die starke Eigenabsorption des Lösungsmittels. Die Bande bei $363,5 \text{ m}\mu$ ist in Butylalkohol,

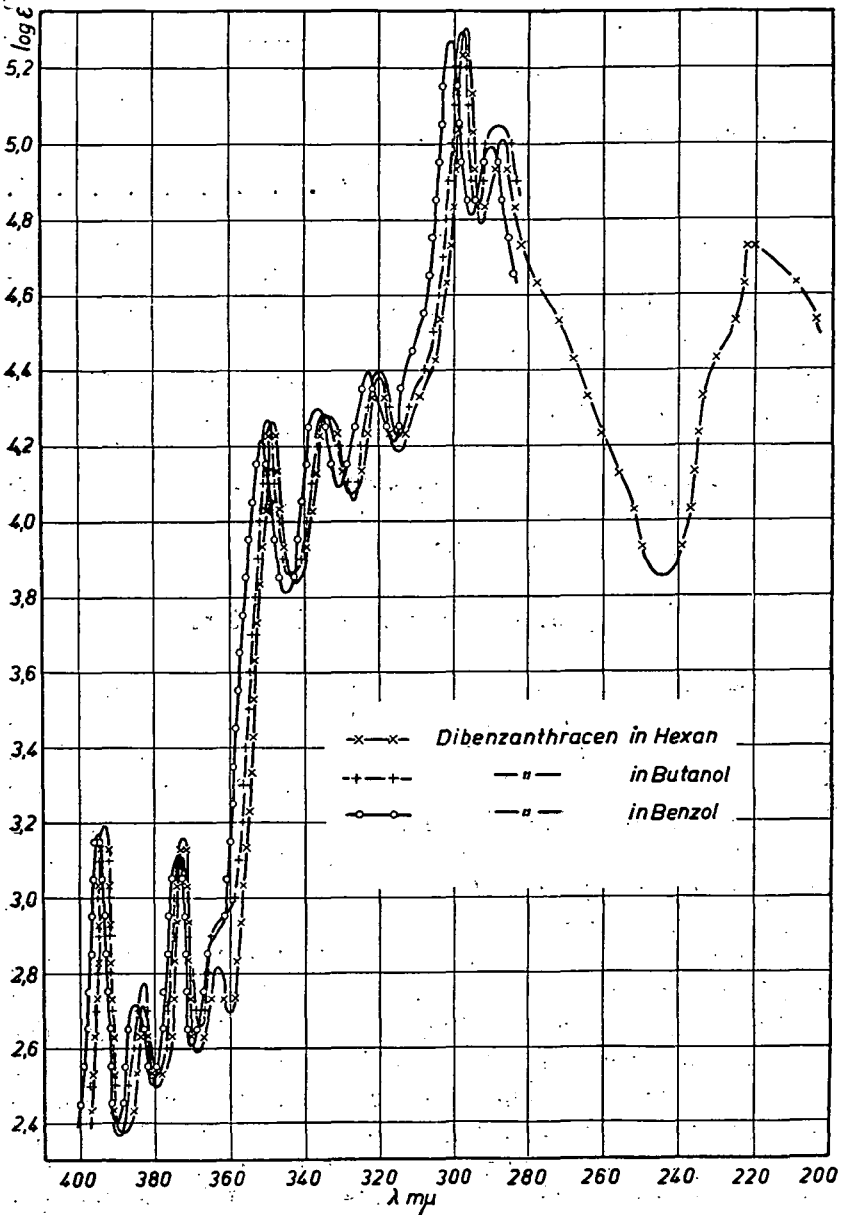


Fig. 1.

Tabelle 1.

1.	393,5	383,5	372,5	364,0	349,0	334,0	319,5	296,5	287,0	220,0
	3,18	2,74	3,14	2,82	4,26	4,28	4,38	5,30	5,02	4,74
2.	393,8	383,5	373,0	364,0	349,0	334,0	319,5	296,5	286,0	—
	3,16	2,73	3,14	2,84	4,24	4,26	4,36	5,24	4,96	—
3.	393,5	383,0	372,5	363,5	349,0	334,0	319,5	297,0	287,0	—
	3,18	2,76	3,12	2,96	4,24	4,28	4,36	5,26	4,98	—
4.	393,5	383,2	373,0	364,0	349,0	334,0	319,0	297,0	287,0	—
	3,16	2,74	3,14	2,95	4,26	4,24	4,36	5,30	5,05	—
5.	393,5	383,8	372,5	363,0	349,0	333,5	319,0	297,0	287,0	—
	3,17	2,72	3,10	2,90	4,28	4,28	4,38	5,20	4,90	—
6.	394,2	383,8	373,8	—	350,0	334,8	320,5	297,5	288,0	—
	3,17	2,77	3,10	—	4,27	4,28	4,38	5,30	5,07	—
7.	395,5	385,8	374,8	—	352,0	337,0	323,0	301,0	290,0	—
	3,17	2,78	3,12	—	4,24	4,28	4,40	5,06	4,92	—
8.	395,5	385,8	375,0	—	352,0	357,0	323,5	301,0	290,0	—
	3,16	2,72	3,12	—	4,23	4,29	4,40	5,26	4,98	—
9.	396,0	383,5	375,0	—	353,5	336,5	325,2	300,0	—	—
	3,18	2,74	3,12	—	4,24	4,27	4,37	5,16	—	—

1. Hexan, 2. Eisessig, 3. Aethylacetat, 4. Aethanol, 5. Propanol 6. Butanol, 7. Tetrachlormethan, 8. Benzol, 9. Pyridin, als Lösungsmittel.

Erste Reihe: λ in $m\mu$, zweite Reihe: $\log \epsilon$.

Tetrachlormethan, Benzol und Pyridin wegen Verschmelzung mit der Nachbarbande kaum zu beobachten. Die Maxima der Extinktionskurven haben die gleiche Lage in Hexan, Aethyl- und Propylalkohol, Eisessig und Aethylacetat. In Butylalkohol, bzw. in Pyridin, Benzol und Tetrachlormethan wird die ganze Kurve mit cca. 10, bzw. 30 \AA -nach rot verschoben. Die Verschiebung ist zwischen 290—340 $m\mu$ grösser, als dieselbe zwischen 360—450 $m\mu$, die erwähnten Verschiebungswerte sind also nur Mittelwerte. Die Änderung der relativen Lage, bzw. der Breite der Bande überschreitet kaum die Verschlussfehler (2—4%). Unlängst hat Seshnan (7) unter anderen auch die Extinktionskurve des Dibenzanthracens ausgemessen. Leider ist uns seine Arbeit nur in Referat bekannt (7a). In allen Lösungen, CCl_4 ausgenommen, fluoresziert das Dibenzanthracen — im filtrierte ultravioletten Licht einer Haitingerlampe (8) qualitativ beobachtet — mit heller violetter Farbe.

Über dem Lösungsmiteleinfluss.

Im Sinne der älteren Theorien entsprechen die Banden der Extinktionskurve den Elektronenübergängen des Dibenzanthracens. Dafür spricht z. B. die starke Eigenfluoreszenz. Die Bande bei 220μ kann einer Prädissoziation auch entsprechen (9). Die Unempfindlichkeit der Extinktionskurve gegenüber Dipolmomentdifferenzen des Lösungsmittels (10) (Tab. 2) spricht für einen dipollosen (2) Aufbau des Dibenzanthracen-Moleküls.

Die feine Struktur der Extinktionskurve sollte sich nach Seshnan (7) mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ändern. Nach unseren Versuchsdaten besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (10) (Tabelle 2) und Lage der Maxima.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Dipolmoment	Dielektrizitätskonstant
Hexan	0	1,85
Eisessig	$1,40 \cdot 10^{-18}$	9,7
Aethylacetat	$1,81 \cdot 10^{-18}$	6,11
Aethanol	$1,70 \cdot 10^{-18}$	26,8
Propanol	$1,65 \cdot 10^{-18}$	22,5
Butanol	$1,65 \cdot 10^{-18}$	19,2
Tetrachlormethan	0	2,25
Benzol	0	2,29
Pyridin	$2,23 \cdot 10^{-18}$	12,4

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen kann der Lösungsmiteleinfluss durch gegenseitige Orientierung der Moleküle des Lösungsmittels, bzw. des gelösten Stoffes verursacht werden (11). Dies ist wieder abhängig von der Grösse, bzw. von der Asymmetrie der Polarisierbarkeit derselben (12). Nach der Theorie von Silberstein (13) ist die Polarisierbarkeit des Dibenzanthracens stark asymmetrisch. Polarisierend können die wellenmechanischen Dispersionskräfte wirken (14).

Die Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem gibt die Formel an (15):

$$P = \frac{\sqrt{\gamma_1^3 \gamma_2^3 m_1 m_2}}{r_1^3 r_2^3} \dots \dots \dots 2.$$

Hier bedeuten γ_1 , r_1 und m_1 , bzw. γ_2 , r_2 und m_2 die Polarisier-

barkeit, mittleren Wirkungsradius und Anzahl der Valenz- oder Bindungselektronen bei dem gelösten Stoff, bzw. bei dem Lösungsmittel. Sind die genannten Grössen bei Dibenzanthracen von den Lösungsmittel angenähert unabhängig, so vereinfacht sich die Formel:

$$P = k' \frac{\sqrt[4]{\gamma_2^3 m_2}}{r_2^3} \dots \dots \dots 3.$$

Nach Modellrechnungen besteht die Beziehung:

$$\frac{4\pi}{3} N\gamma = R \dots \dots \dots 4.$$

Hier sind (N) die Zahl von Avogadro und (R) die Molrefraktion. γ_2 nach der Formel 4. berechnet und in die Gleichung 3. eingesetzt erhält man:

$$P = k' \frac{\left(\frac{3R}{4\pi N}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot m_2^{\frac{1}{4}}}{r_2^3} = k \frac{\sqrt[4]{R^3 \cdot m_2}}{r_2^3} = k P' \dots \dots 5.$$

Da sich die Lösungsmittelmoleküle mit der Richtung der grössten Polarisierbarkeit parallel assoziieren, so kann (r) als Radius der zylinderförmigen Moleküle betrachtet werden. Die (R) Werte der Tabelle 3. Wurden aus Landolt-Tabellen (10) entnommen, (r) wurde nach der Formel

$$r = \sqrt{\frac{B}{\pi}}$$

aus den experimentellen Daten von Kosakevitch und Uschakowa (16) berechnet. Hier bedeutet (B) die aktive Fläche der adsorbierten Moleküle. Da bei der Ableitung der Formel 5. mehrere, kaum zulässige Vernachlässigungen gemacht worden sind, kann sie nur eine angenäherte Gültigkeit haben.

Wie aus den Daten der Tabelle 3. ersichtlich, versagt die Gleichung 5. vollständig. Dies sollte bedeuten, dass die Extinktionsänderungen nicht parallel mit der Assoziation der Lösungsmittelmoleküle gehen. Eine wahrscheinliche Ursache dessen wäre, dass sich im flüssigen Zustand die aliphatischen Moleküle mit permanenten Dipol in einem Orientationsgleichgewicht befinden (17), welches nur durch starke Kräfte gestört wird (18).

Tabelle 3.

Lösungsmittel	r Angström	m	R _D	P'	Δλ — Mittelwert
Pyridin	2,88	30	24,07	1,065	30 A°
Aethanol	2,11	20	12,78	1,522	0 "
Benzol	2,52	30	26,18	1,689	30 "
Aethylacetat	2,26	36	22,25	2,174	0 "
Propanol	2,46	26	17,52	2,819	0 "
Butanol	2,46	32	22,13	3,741	10 "

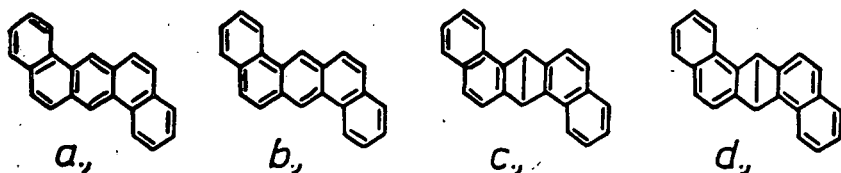
Tabelle 4.

Lösungsmittel	20 n _D	$\frac{n_D^2 + 2}{3}$	Δλ — Mittelwert
Aethanol	1,362	1,285	0 A°
Eisessig	1,372	1,294	0 "
Aethylacetat	1,373	1,295	0 "
Hexan	1,375	1,297	0 "
Propanol	1,385	1,306	0 "
Butanol	1,399	1,319	10 "
Tetrachlormethan	1,461	1,378	30 "
Benzol	1,501	1,418	30 "
Pyridin	1,509	1,426	30 "

In solchen Lösungsmitteln werden die gelösten unpolaren Moleküle nur bei grösserer Konzentration derselben deformiert, d. h. wenn das Orientierungsgleichgewicht der Lösungsmittelmoleküle durch dem gelösten Stoff sterisch gestört wird.

Nach den neuesten Theorien können die Lösungsmittel-einflüsse folgender weise gedeutet werden.

Auf Grunde der Kekulé-schen Formulierung aromatischer Systeme kann das 1-2, 5-6. Dibenzanthracen in vier Formen geschrieben werden:



Der Energiegehalt all dieser Gebilde (Formel a--d) grösser, als der der sogenannten „mesomeren“ Form (Formel m) (19). Im Grundzustand verteilen sich die mit + bezeichneten π Elektronen gleichmässig in dem ganzen Molekül. Bei der Anregung der π Elektronen entstehen verschiedene „elektromere“ Modifi-

kationen des Moleküls. So kann das symmetrische Molekül auch polare Struktur annehmen (Zwitterionen, Biradikale, usw.) (20).

Bei der Lichtabsorption wird das absorbierende Molekül durch das elektrische Feld des Lichtvektors angeregt. Zwischen wirkender Feldstärke des Vakuums (E_{vac}) und des Mediums (E_{med}) besteht die Beziehung (21):

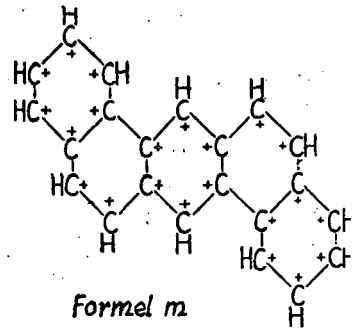
$$E_{vac} \frac{D+2}{3} = E_{med} \dots \dots \dots 6.$$

Da in isotropen Medium, bei idealer Anordnung der Moleküle die Beziehung

$$D = n^2 \dots \dots \dots 7.$$

(n = Brechungsindex und D = Dielektrizitätskonstant des Mediums) besteht, so kann die Formel 6. auch geschrieben werden:

$$E_{med} = \frac{n^2 + 2}{3} E_{vac} \dots \dots \dots 8.$$



Nimmt man an, dass zur Anregung der einzelnen Banden des Absorptionsspektrums die gleiche innere Feldstärke nötig ist, so wird mit wachsendem Brechungsindex des Lösungsmittels die ganze Extinktionskurve, beim Behalten ihrer Form, nach den langen Wellen verschoben. Nach den Daten der Tabelle 4. trifft dies angenähert zu. Eine bessere Übereinstimmung kann man nicht erwarten, da die der Gleichungen (6) und (7) zugrunde liegenden Annahmen bei realen Lösungsmitteln nur angenähert zustimmen. Im Sinne des oben Gesagten kann bei Dibenzanthracen sicher nicht entschieden werden, ob die Änderungen der Extinktionskurve durch orientierte Assoziation, oder durch innere Feldwirkungen des Lösungsmittels verursacht werden, doch ist der letzte Fall wahrscheinlicher. Zur Klarlegung dessen wurden weitere Versuche in Gang gesetzt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Extinktionskurve des 1-2, 5-6 Dibenzanthracens in Hexan, Aethyl-, Propyl-, Butylalkohol, Aethylacetat, Eisessig, Benzol, Tetrachlormethan und Pyridin als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur aufgenommen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt, dass die Änderungen der Extinktionskurve nicht parallel mit der Assoziation des Lösungsmittels gehen.

Die Rotverschiebung der ganzen Extinktionskurve ist angenähert proportional mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels.

Die beobachteten Änderungen der Extinktionskurve können durch innere Feldwirkungen des Lösungsmittels verursacht werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Einen Teil der Extinktionskurven hat Richter für andere Zwecke auf Bitte des Herrn Prof. Purjesz aufgenommen. Als eine Fortsetzung dieser Arbeit ist der vorstehende Artikel entstanden. Wir danken herzlich Herrn Prof. Purjesz für die Überlassung des Präparates. Herrn Prof. Kiss danken wir für die Überlassung der Mittel seines Institutes und für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Szeged, Juni 1939.

Literatur.

1. J. Stark: Verh. Deutsch. Phys. Ges. 8 (1906) 109; G. Scheibe und W. Frömmel: Molekülspektren von Lösungen und Flüssigkeiten, Hand- u. Jahrb. chem. Physik Bd. 9/IV. Akad. Verlagsg. Leipzig (1937) 174—181.
2. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 57 (1924) 1330, 58 (1925) 586, 59 (1926) 1321, 2617, 60 (1927) 1406; Z. Elektrochem. 34 (1928) 497; H. Mohler: Lösungsspektren, G. Fischer, Jena (1937) 13, 17—19.
3. G. Scheibe und E. Lederle: Z. physik. Chem. (B) 6 (1929) 247.
4. K. L. Wolf: Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 39; K. L. Wolf und W. Herold: Z. physik. Chem. (B) 13 (1931) 201; E. Wolf: Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 46.
5. B. Briegleb: Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 97; K. Lauer und M. Horio: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 69 (1936) 130; K. S. Seshnan: Proc. Ind. Acad. Sci. (A) 3 (1936) 148; Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 689.
6. Kiss Á. und Gerendás M.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934—1935) 272, 5 (1936—1937) 153.
7. K. S. Seshnan: Proc. Ind. Acad. Sci. (A) 3 (1936) 148.
- 7^a. Chem. Abstr. 30 (1936) 4089, Chem. Zentr. 107 (1936, II) 3290.
8. M. Haitinger: Pharm. Monatsh. 12 (1931) 80; Mikrochemie 9 (1931) 430; Min. Petrograph. Mitt. 45 (1934) 463.
9. K. F. Bonhoeffer und P. Harteck: Grundlagen der Photochemie. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1933) 51, 169.

10. Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. J. Springer, Berlin (1936) Hw. I., II., III. Eg. Bd.
11. G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Samml. chem. chem.-tech. Vorträge, Heft 37, F. Enke, Stuttgart (1937) 50, 152—157.
12. G. Briegleb: Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 249.
13. L. Silberstein: Philos. Mag. (6) 33 (1917) 92, 215, 521; R. Kremann und M. Pestemer: Zusammenhänge zwischen phys. Eigenschaften u. chem. Konstitution. Wiss. Forschungsberichte Bd. 41 Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1937) 93—95.
14. O. Fuchs und K. L. Wolf: Dielektrische Polarisation, Hand- u. Jarh. chem. Physik Bd. 6/I. Akad. Verlags. Ges. Leipzig (1935) 417.
15. G. Berger: Z. physik. Chem. (B) 28 (1934) 95.
16. P. P. Kosakewitsch und E. S. Uschakowa: Z. physik. Chem. (A) 157 (1931) 188.
17. G. Kortüm: Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 1.
18. R. Suhrmann und F. Breyer: Z. physik. Chem. (B) 29 (1932) 17, 23 (1933) 193.
19. B. Eistert: Angew. Chem. 52 (1939) 353.
20. B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, Samml. chem. chem. techn. Vorträge Heft 40 F. Enke Stuttgart (1938) 76, 173—179.
21. W. Kuhn und K. Freudenberg: Drehung d. Polarisationssebene d. Lichtes, Hand- u. Jahrb. chem. Physik 8/III. Akad. Verlagsg. Leipzig (1936) 24; P. K. Seshnan: Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 689.

A Magyar Kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézete, Szeged.

Igazgató: DR. KISS ÁRPÁD ny. r. tanár.

Azofestékek elnyelési szinképéről.

Irta: BAKOS ANNA.

Bevezetés.

Az azofestékek elnyelési szinképe és szerkezete közötti összefüggésre vonatkozólag több dolgozat található az irodalomban (1—9). Az elnyelési szinkép szerkezete és az abszorbeáló chromophorok összetétele közötti összefüggést több azofestéknél tisztázták (3, 10).

Kísérleteim eredeti célja annak az eldöntése volt, hogy