

J. Pauer, Über die Absorptionsspektren einiger Verbindungen im dampfförmigen und flüssigen Zustand¹⁾.

Vorgelegt von E. Wiedemann.

(Vorgetragen in der Sitzung am 8. Juli 1895).

Während die Absorptionsspektren von festen und flüssigen Körpern, sowie von Lösungen vielfach untersucht worden sind, liegen über diejenigen der Dämpfe noch relativ wenig Arbeiten vor, trotzdem gerade ihre Bearbeitung manche wichtigen Aufschlüsse, so z. B. über die Beziehung zwischen Absorption und Konstitution der Verbindungen verspricht.

Um die hier auftretenden Probleme einer Lösung zuzuführen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann die Absorptionsspektren einer Reihe von Substanzen im dampfförmigen, flüssigen und gelösten Zustande untersucht.

Die betreffenden Körper sind farblos; ihre Absorptionsspektren liegen im Ultraviolett. Sie wurden daher auf photographischem Wege ermittelt, der hier leichter und sicherer zum Ziele führt, als irgend ein anderer. Dies ist zur Zeit ganz besonders der Fall, seitdem man mittelst der für das ultraviolette Gebiet achromatisierten Quarz-Flussspath-Objektive²⁾ einen sehr grossen Bereich des Ultraviolett auf ein und derselben Platte scharf aufnehmen kann.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Als Linsen eines grossen Spektralapparates³⁾ dienten achromatische Quarz-Flussspath-Objektive (32 cm Brennweite, 2 cm Öffnung), welche die Firma Carl Zeiss in Jena in bereitwilligster Weise hergestellt hatte. Die mit

1) Die vollständige Arbeit wird demnächst in Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie erscheinen.

2) Vgl. H. Simon, Wied. Ann. 53. p. 544. Zunächst hatte mir Herr Dr. Simon die dort beschriebenen Quarz-Flussspath-Achromate gütigst zur Verfügung gestellt.

3) Vgl. J. Acworth, Wied. Ann. 42. p. 371.

ihnen aufgenommenen Spektren waren ausgezeichnet scharf. Als Prisma diente ein Doppelprisma aus Quarz von 60° brechendem Winkel; es bestand nach Cornu aus je einem rechts und links drehenden rechtwinkligen Prisma von 30° . Die optische Axe stand senkrecht zu der an dem Winkel von 30° anliegenden Kathete; so wurde die Doppelbrechung in Folge der Drehung der Polarisationsebene vermieden. An Stelle des Fadenkreuzes wurde eine kleine Camera mit Schiebekassette angebracht, in der untereinander 8 Spektren von je 8 mm Breite aufgenommen werden konnten. Als Lichtquellen dienten meist die zwischen Cd-Elektroden überspringenden Funken einer grossen Leidener Flasche; dieselbe wurde von einem mittelgrossen Induktorium geladen, welches durch 3 Accumulatoren gespeist wurde. Die Flüssigkeiten befanden sich in einem Trog mit Quarzwänden; der innere Abstand derselben betrug 10 mm; durch Einsenken entsprechend dicker planparalleler Quarzkörper konnte die Schichtdicke bis auf 1 mm verringert werden. — Die Dämpfe wurden in längeren, am Ende durch Quarzplatten verschlossenen Glasröhren (bis 400 mm) untersucht. An dieselben waren seitlich zwei Glasröhren und angesetzt. Die Flüssigkeiten brachte man in eine Art von Liebigschen Kaliapparat und leitete durch sie mittelst einer Wasserstrahlluftpumpe einen Luftstrom, der bei dem einen Rohr in das Absorptionsgefäss ein-, bei dem andern aus ihm austrat. Bei einigen der untersuchten Substanzen ist bei gewöhnlicher Temperatur die Dampfspannung zu gering, als dass in der Schicht von 400 mm sich eine merkliche Absorption beobachten liesse. In diesem Falle wurde der Apparat mit der Flüssigkeit und der Absorptionsröhre in einem passenden Erwärmungsapparat auf höhere Temperaturen (bis 80°) erhitzt. Ein Thermostat hielt die Temperatur konstant. Durch Änderung der Temperatur konnte die Dampfmenge und damit die Grösse der Absorption passend verändert werden.

Zur Untersuchung gelangten: Benzol, Toluol, o, m, p Xylol, Aethylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Nitrobenzol, Amidobenzol, Schwefelkohlenstoff, Azobenzol, Amidoazobenzol. Pyridin, Thiophen, Anthracen, Naphthalin.

Die Versuche ergaben für die einzelnen Substanzen folgende Resultate:

Substanz	im flüssigen Zustand	im dampfförmigen Zustand
Benzol	4 Streifen zwischen Cd ₁₇ und Cd ₂₂ , deren Wellenlängen ungefähr 262,257, 250, 245 $\mu\mu$ sind. Verdünnung $\frac{1}{50000}$ gr mol.	Die Streifen lösen sich in Gruppen von Linien auf, die einen untereinander übereinstimmenden, charakteristischen Typus repräsentieren.
Toluol	3 Streifen zwischen Cd ₁₇ und Cd ₂₀ . Verdünnung $\frac{1}{20000}$ gr mol.	Die Streifen sind in einzelne Linien aufgelöst, die aber keine Regelmässigkeit, wie das Benzol, erkennen lassen.
o Xylol	2 verwaschene Streifen zwischen Cd ₁₇ und Cd ₁₈ . Verdünnung $\frac{1}{20000}$ gr mol.	Andeutung von zwei verwaschenen Linien.
m Xylol	2 scharfe und 2 verwaschene Streifen zwischen Cd ₁₇ und Cd ₁₈ . $\frac{1}{20000}$	Die 3 letzten Streifen werden schärfer. Der erste löst sich in 4 Linien auf.
p Xylol	5 Streifen, davon 4 deutlich, 1 schwach, in der Gegend von Cd ₁₇ bis Cd ₁₈ . $\frac{1}{20000}$	Die Streifen lösen sich in Linien auf.
Aethylbenzol	3 Streifen wie Toluol, doch gegen die Toluolstreifen schwach verschoben. $\frac{1}{20000}$	3 scharf definierte Streifen und Andeutung von Linien.
Chlorbenzol	5 ziemlich verwaschene Streifen zwischen Cd ₁₇ und Cd ₂₀ .	Die Streifen sind schärfer, zum Teil in Linien aufgelöst.
Brombenzol	5 verwaschene Streifen zwischen Cd ₁₇ und Cd ₂₀ .	Die Streifen sind zum Teil in feine Linien aufgelöst.
Jodbenzol	Verwaschene vollständige Absorption von Cd ₁₅ an.	Verwaschene Absorption von Cd ₁₅ bis Cd ₁₉ . Andeutung von 2 Linien bei Cd ₁₈ .

Substanz	im flüssigen Zustand	im dampfförmigen Zustand
Nitrobenzol	Absorption von Cd ₁₂ an.	Keine Streifen, sondern continuierliche Absorption, welche mit Erhöhung der Verdampfungstemperatur immer weiter nach dem Rot hinübergreift.
Amidobenzol	Absorption von Cd ₁₄ an.	Linienspektrum zwischen Cd ₁₅ bis Cd ₁₇ .
Schwefelkohlenstoff	Absorption von Cd ₈ an.	Linienspektrum von ungefähr 25 zum Teil sehr scharfen Linien zwischen Cd ₁₂ und Cd ₁₄ .
Azobenzol Amidoazobenzol Pyridin Thiophen	} Nur in Lösung untersucht. Sie zeigen eine sehr starke Absorption schon im Beginne des Ultraviolett.	
Anthracen		4 Streifen ungefähr um die Wellenlängen 378, 360, 343, 329 $\mu\mu$.
Naphthalin		4 Streifen ungefähr um die Wellenlängen 285, 273, 263, 255 $\mu\mu$.

Eine genaue Angabe der Wellenlängen etc. ist der vollständigen ausführlichen Abhandlung vorbehalten.

Aus diesen und einigen anderen Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

1) Alle untersuchten Substanzen zeigen im Flüssigkeitszustand und in Lösungen von geeigneter Konzentration eine Reihe von Absorptionsbanden oder -Streifen, meist in der Gegend der Cd-Linien Nr. 17 bis Nr. 20 (Mascart'scher Bezeichnung).

2) Vergleicht man die Absorptionsspektren derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln, so verschieben sich dieselben um so mehr nach dem Rot, je grösser der Brechungsindex oder die Dispersion des Lösungsmittels ist.

Es gilt also die Kundt'sche Regel. Wir haben es hier mit relativ einfachen Verhältnissen zu thun, da keine elektrolytische Dissociation der untersuchten Substanzen eintreten kann.

Untersucht ist so:

Benzol in

Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure, Amylacetat, Chloroform.

Schwefelkohlenstoff in

Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Bromoform.

Die Lösungsmittel sind geordnet nach ihrem Brechungsexponenten in zunehmender Reihe. Demnach sind die Absorptionsstreifen bei jedem folgenden weiter nach dem weniger brechbaren Ende hin verschoben, wie beim vorhergehenden. Besonders deutlich ist zu bemerken eine Verschiebung der Benzolstreifen in Chloroform, der Schwefelkohlenstoffbande in Bromoform und Benzol.

3a) Die Absorptionsspektren der Dämpfe bestehen aus einzelnen Linien oder Liniengruppen, welche beim Übergang der Körper in den flüssigen Zustand in eine oder mehrere breite Banden zusammenfliessen.

Als besonders charakteristische Beispiele für die Absorptionslinienspektren der Dämpfe seien die des Benzols, Toluols und des Schwefelkohlenstoffs erwähnt.

Als Ausgangssubstanz der später untersuchten Homologen hatte Benzol ein besonderes Interesse. Sein Absorptionsspektrum lohnte eine eingehende Untersuchung auch durch seinen ausnehmend bemerkenswerten Bau. Bei sehr grosser Verdünnung nämlich zeigt der Benzoldampf 4 ganz scharfe und einige schwächere Absorptionslinien. An jede dieser Linien reihen sich bei wachsender Konzentration des Dampfes mehr und mehr Linien nach der weniger brechbaren Seite hin an, bis sie zuletzt 4 Liniengruppen zu ungefähr 6 Linien von demselben charakteristischen, regelmässig wiederkehrenden Typus bilden. Bei noch stärkerer Konzentration tritt eine scharfe typische Linie zwischen Cd_{17} und Cd_{18} hervor, ausserdem unregelmässig verteilte scharfe Linien auf der

brechbareren Seite. Von den letzteren ist typisch eine Linie dicht vor Cd_{22} ($\lambda = 232,6 \mu\mu$).

Ähnliche Regelmässigkeiten charakteristischer Liniengruppen, wie beim Benzol, waren bei den übrigen Substanzen nicht in derselben Masse zu erkennen.

3b) Vergleicht man die Lage der Banden der flüssigen Körper mit denjenigen der ihnen im dampfförmigen Zustande entsprechenden Liniengruppen, so ergibt sich, dass der Schwerpunkt der letzteren durchgehend nach dem brechbareren Teile des Spektrums verschoben ist.

Da man jeden Körper als eine Lösung in sich selbst auffassen kann, so entspricht dies der geeignet erweiterten Kundt'schen Regel.

4) Ein durchgreifender Einfluss der Konstitution auf die Absorptionsstreifen der Benzolderivate im dampfförmigen Zustand hat sich bisher noch nicht nachweisen lassen.

Während hier einzelne Banden verschwinden, treten dort neue auf; soweit die Beobachtungen bisher gedeutet werden konnten, scheint sich der ganze Charakter der Absorption mit der Substitution einzelner H-Atome völlig zu verändern. Bei Nitrobenzol und Jodbenzol treten im gasförmigen Zustand überhaupt keine Linien auf.

Auch bei mehrfacher Ringbildung z. B. beim Naphthalin und Anthracen liess sich keine einfache Regelmässigkeit erkennen. Benzol, Naphthalin und Anthracen besitzen im gelösten Zustand je 4 Banden, welche, wie schon Hartley gezeigt hat, um so weiter nach dem Rot liegen, je grösser das Molekulargewicht ist.

Überhaupt bestätigen sich im Grossen und Ganzen auch bei den Dämpfen die von Hartley für die gelösten Substanzen gewonnenen Resultate.

Beim Pyridin ändert die Substitution des N an Stelle eines CH den Charakter des Benzolspektrums vollständig.

Auf die Einzelheiten soll in der ausführlicheren Abhandlung zurückgekommen werden.

5) Die Absorption im Benzol und den kohlenstoffreichern Substitutionsprodukten ist eine ganz ausserordentlich intensive; sie entspricht in der Grössenordnung der Metallabsorption.

Benzol z. B. zeigt seine 5 Grundlinien bis zu einem sehr hohen Grad von Verdünnung. Schon spurenweise zufällige Ver-

unreinigungen der Luft mit Benzoldämpfen machten sich durch die charakteristischen 5 Linien bemerkbar.

Beim Anthracen zeigt sich selbst bei Verdünnung auf $1:5 \cdot 10^7$ Teile in einer Schicht von 20 mm eine deutliche Absorption.

6) Das Absorptionsspektrum des Schwefelkohlenstoffdampfes liegt bei $340-300 \mu\mu$; seine kontinuierliche Absorption beginnt bei $258 \mu\mu$. Berechnet man nach der Helmholtz'schen Theorie aus den Dispersionsconstanten des Schwefelkohlenstoffs die Lage seines Absorptionsstreifens, so ergibt sich $\lambda_m = \sqrt{343,492} = 185,335 \mu\mu$, durchaus abweichend von der experimentell ermittelten Lage¹⁾.

1) Vgl. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik IV. Aufl. Bd. 2, Seite 168.