

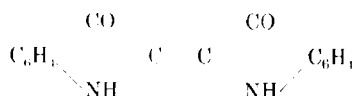
Über Indigo.

Von W. MADELUNG, Freiburg i. Br.

(Vortrag, gehalten in der Freiburger Chemischen Gesellschaft, am 21. Juli 1921.)

(Eingeg. 8.8. 1921.)

Die klassische Indigoformel A. v. Baeyers erscheint zweifellos als der einfachste Ausdruck der im Indigomolekül anzunehmenden Atomverknüpfung.



Es gibt wohl wenige hinsichtlich der Kompliziertheit des Aufbaus mit Indigo vergleichbare Verbindungen, bei denen so zahlreiche, zum Teil sehr elegante und durchsichtige Ab- und Aufbauverfahren bekanntgeworden sind, die alle für die Baeyersche Indigoformel als beweisend gelten können. Ich selber habe ja durch den Aufbau des Indigo über seine Stammsubstanz, das Diindolyl, hinweg an der Ausgestaltung der Indigochemie in dieser Richtung mitgewirkt, glaube nun aber auch aus meiner mehrjährigen Beschäftigung mit der Chemie des Indigo die Berechtigung ziehen zu dürfen, Kritik an der anscheinend so festbegründeten Formel zu üben.

Diese Kritik soll nun wohlverstanden sich nicht darauf erstrecken, ob die Baeyersche Formel richtig ist. Daran ist, wie gesagt, nicht zu zweifeln, wenn man sich darauf beschränkt, den Aufbau einer Verbindung nach den üblichen Prinzipien der organischen Chemie festzulegen. Etwas anderes ist es aber, wenn es gilt, die Funktionen der einzelnen Gruppen zu kennzeichnen, eine Verbindung durch ihre Formulierung so zu charakterisieren, daß man aus der Anwesenheit bestimmter Atomkombinationen und Gruppen auch auf die Eigenschaften der Verbindung, d. h. auf bestimmte Reaktionen schließen kann. Fragen wir uns, wie es von diesem Gesichtspunkte aus gesehen mit der Baeyerschen Indigoformel steht, so müssen wir gestehen, daß sie durchaus kein so richtiges Bild von den Eigenschaften des Indigo gibt, wie man wohl erwarten möchte, und daß den tatsächlich hervorgetretenen Bestrebungen, die alte Baeyersche Formel umzuformen oder durch Nebenvaleanzandeutung zu ergänzen, eine gewisse Berechtigung nicht zu bestreiten ist.

Wir müssen uns nun zwar darüber klar sein, daß fast jede Formel nur einen Teil der in einer Verbindung vorhandenen Affinitätsbeziehungen ausdrückt und daß es verkehrt wäre, wenn man immer alles das, was man etwa als Nebenvaleenzen bezeichnen könnte, auch in der Formel zum Ausdruck bringen wollte, da hier die Grenzen für das, was wesentlich und unwesentlich ist, völlig zerfließen. Andererseits ist nicht abzuleugnen, daß es oft sehr ausgesprochene Affinitätsbeziehungen gibt, deren völlige Nichtbeachtung auch wieder ein Fehler wäre, insofern, als eine solche Nichtbeachtung bisher nicht dargestellter aber sicher vorhandener Beziehungen dazu verleitet, aus der Analogie der formelmäßigen Darstellung auf eine gleiche Analogie im Verhalten zu demjenigen solcher Verbindungen zu schließen, bei denen solche Beziehungen nicht vorhanden sind.

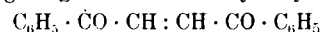
Wenn ich also heute auf Grund dessen, was über den Indigo von alters her bekannt ist, wie auch auf Grund neuer Tatsachen etwa neue Formeln aufstelle, so will ich damit nicht sagen, daß die alte Formulierung nicht richtig ist, noch auch, daß es nicht möglich wäre, das, was ich ausdrücken will, noch vollkommener darzustellen, sondern nur, daß es möglich ist, neue allgemeine Gesichtspunkte für die Auffassung des Indigo, die übrigen Indigoide und überhaupt für die Küpenfarbstoffe von indigoartigem Verhalten aufzustellen.

Diese Bemerkungen wollte ich vorausschicken, um nachher richtig verstanden zu werden und gehe nun zur Kritik der bestehenden Indigoformel über. Wir können uns fragen: 1. Inwiefern ist die Baeyersche Formel ein richtiger Ausdruck für das chemische Verhalten des Indigo? 2. Inwiefern entspricht sie den physikalischen Eigenschaften? und 3. Inwiefern entspricht sie denjenigen Vorstellungen, die man sich über die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution gemacht hat?

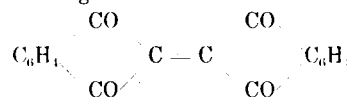
Mir scheint, daß die Gesichtspunkte, unter denen man das Problem betrachten kann, in der angeführten Reihenfolge an Wichtigkeit abnehmen. Ich will aber auf die zuletzt angeführten zuerst eingehen deshalb, weil bisher wesentlich aus farbentheoretischen Gründen an der Baeyerschen Formel Kritik geführt worden ist, und weil aus farbentheoretischen Gründen heraus der Versuch zur Verbesserung der Indigoformel gemacht worden ist. Ich werde es Ihnen überlassen, ob Sie einen dieser Versuche, ich meine besonders die von Claasz¹⁾ und von Lifschitz und Lourié²⁾ aufgestellten Formelbilder, tatsächlich für einen besseren Ausdruck halten wollen.

Claasz geht von der Ansicht aus, daß der Gruppe $\text{CO} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{CO}$, die man bisher als chromophore Gruppe des Indigo betrachtet hat,

diese Eigenschaft nicht zukommen könne. Er weist darauf hin, daß Verbindungen mit dieser Gruppierung meist nur schwache, oft keine Eigenfarbe haben, wie das in seiner cis-Form farblose, in der trans-Form nur schwach gelb gefärbte Dibenzoyläthylen

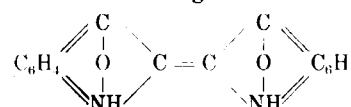


und der rot gefärbte Indigo



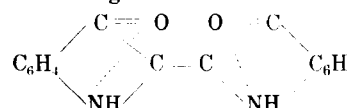
und spricht die Meinung aus, es müsse die tiefe Farbe, besonders aber die Farbstoffnatur auf die Anwesenheit eines stärkeren Chromophors, nämlich des chinoiden, zurückgeführt werden. Einen Beweis für diese Annahme sieht er in dem Umstande, daß der von ihm dargestellte Thionylindigo, in dem Thionylgruppen SO die Carbonylgruppen vertreten, eine dem Indigoblau in Farbton und Eigenschaften ähnliche Verbindung darstellt, trotzdem den Thionylgruppen sonst keine chromophoren Eigenschaften zukommen.

Er stellt daher die Hypothese auf, daß dem Indigoblau nicht die Baeyersche Formel mit zwei Carbonylgruppen, sondern die Formel einer betainartigen Verbindung mit zwei orthochinoiden Ringen zukomme, in der sich die zwei neuen Hydroxylgruppen mit den nunmehr tertiär gebundenen Stickstoffatomen zu einer Ammoniumverbindung nach Art der Phenolbetaine vereinigen.



Gegen diese Hypothese sprechen sich Lifschitz und Lourié³⁾ aus.

Sie weisen darauf hin, daß der Absorptionscharakter einer Verbindung durchaus kein Zeichen von An- oder Abwesenheit chinoider Bindung ist. In dieser Hinsicht sind die halochromen Verbindungen den als chinoid angenommenen Farbstoffen völlig analog. Die Verschiedenheit der Absorption des Indigo in solchen Lösungen, die Halochromie verursachen, wie konzentrierter Schwefelsäure und Zinn-tetrachlorid-Chloroform ist typisch ähnlich derjenigen bei halochromen Ketonen. Die Verschiedenheiten der Indigolösungen, z. B. in Schwefelsäure und Anilin, sollen demnach nach Lifschitz und Lourié, auch denen eines und desselben ungesättigten Ketons in Schwefelsäure und Chloroform-Zinnchlorid vergleichbar sein. Auch im Indigomolekül selbst soll eine Nebenvaleanzbeanspruchung des Carbonylsauerstoffs zur Ausbildung einatomiger Chromophore führen im Sinne der von Lifschitz und Lourié aufgestellten Formel.



Die Indigofarbstoffe erscheinen demnach nach Lifschitz und Lourié als intramolekular halochrome Stoffe. Soweit Lifschitz und Lourié.

Ich glaube nun, daß man die Fragestellung nach den gegenseitigen Beziehungen von Carbonyl- und Iminogruppen im Indigoblau in zwei Teilfragen auflösen kann.

Die eine ist die: Ist eine stärkere Affinitätsbeziehung zwischen diesen Gruppen überhaupt vorhanden? Wenn ja, dann muß sie sich auch in rein chemischem Sinne auswirken und dem Chemismus des Indigoblau einen bestimmten, von ähnlich konstituierten Verbindungen ohne solche Beziehungen verschiedenen Charakter geben. Wir werden sehen, daß das tatsächlich sehr ausgesprochen der Fall ist und sich bei einer eingehenden chemischen Untersuchung recht allgemeine neue Gesichtspunkte für die Charakterisierung der Küpenfarbstoffe daraus gewinnen lassen.

Die zweite Frage ist die: Haben solche Affinitätsbeziehungen einen wesentlichen Einfluß darauf, ob überhaupt Absorption von der Intensität und Art des Indigo eintritt? Diese zweite Frage ist zu verneinen. Herr Wilhelm hat auf meine Veranlassung eine Reihe von Indigoderivaten einer eingehenden spektroskopischen Untersuchung unterworfen, bei denen an die Stelle der Carbonylgruppen Reste getreten sind, für die aus rein chemischen Gründen die Annahme stärkerer Affinitätsbeziehungen zu den Iminogruppen wegfällt. Solche Verbindungen sind die Indigoimide, Anile, Oxime, Phenylhydrazone und dergleichen. Es zeigte sich, daß die Absorption dieser Verbindungen zum mindesten bei den nächststehenden, nämlich Imiden und Anilen, weder nach Art der Lage von Absorptionsbanden noch hinsichtlich der Stärke wesentlich von der des Indigoblau abweicht.

Es geht daraus hervor, daß die theoretischen Spekulationen sowohl von Claasz als auch von Lifschitz und Lourié einerseits zu weit gehen, andererseits in ihren Deutungsversuchen zu einseitig sind.

¹⁾ B. 45, 1015 [1912]; B. 49, 2079 [1916].

²⁾ B. 50, 897 [1917].

³⁾ loc. cit.

Ich glaube, daß man vorläufig über Verbindungen stärkeren Absorptionsvermögens nichts Weiteres aussagen kann, als daß sich in ihren Molekülen Stellen höheren und niederen Energiegehalts befinden, die wir als Auxochrome und Chromophore bezeichnen können, und daß diese sich in einer solchen Lage zueinander befinden müssen, daß das ganze im Molekül befindliche Elektronensystem in mehr oder minder harmonische Schwingungen geraten kann, deren Frequenz bei farbigen Stoffen mit der Schwingungszahl physiologisch wirksamer Lichtstrahlen übereinstimmt, die absorbiert werden. Dabei gibt es allerdings zwei ausgezeichnete, wesentlich voneinander verschiedene Fälle. Der eine für einfache halochrome Verbindungen geltende Fall ist der, daß der Energieabfall oder -Zuwachs von einem zentralen Atom nach den peripheren um dieses herum angeordneten Atomgruppen hin verläuft, der zweite, besonders für chinoide Verbindungen geltende Fall der, daß zwei ausgezeichnete Atome vorliegen, in denen sich das Energie-maximum oder -Minimum konzentriert und bei denen zu den im ersten Falle bestehenden Schwingungen auch noch die Schwingungen zwischen den beiden gleichartigen Energiezentren hinzukommen. Den ersten Fall könnte man vergleichen mit einem um den Mittelpunkt pulsierenden elastischen Kugel oder Blase, den zweiten mit einem Rotationsellipsoid, bei dem zu den auch in der Kugel eintretenden Schwingungen noch diejenigen zwischen den beiden Brennpunkten hinzukommen. Im Gegensatz zu dem, was Lifschitz und Lourié mit ihrer Annahme einatomiger Chromophore zu sagen scheinen, glaube ich, daß unbedingt Indigo zu der zweiten Gruppe von farbigen Verbindungen gerechnet werden muß.

Wir gehen über zu der zweiten Frage, inwiefern die Baeyersche Formel den physikalischen Eigenschaften des Indigblau entspricht und können da feststellen, daß diese Eigenschaften wie der hohe Schmelzpunkt und Siedepunkt, die geringe Löslichkeit, allgemein gesagt, der außerordentlich große Widerstand gegen die Überführung in den molekular dispersen Zustand für ein wesentlich höheres Molekulargewicht zu sprechen scheinen, als der Baeyerschen Formel entspricht. Es ist auch schon die Ansicht ausgesprochen worden, daß Indigblau das Polymere einer Verbindung dieser Formel sein müsse. Ein französischer Forscher Maillard¹⁾ will diese Ansicht damit begründen, daß unmittelbar bei seiner Bildung durch Oxydation des Indoxyls das Vielfache dessen sich in Chloroform löst, das aus fertigem Indigblau in Lösung geht. Nun ist aber in Lösung oder als Dampf Indigo immer monomolekular. Es müssen also intermolekulare besonders starke Kräfte für den Zusammenhalt der einzelnen Moleküle zu größeren Aggregaten wirksam sein in ähnlicher Weise wie das für salzartige Verbindungen gilt, und da diese Kräfte nur von den Carbonyl- und Iminogruppen ausgehen können, ist auch auf ihre intramolekulare Wirksamkeit zu schließen. Diese müßte sich nun jedenfalls auch in rein chemischem Sinne in bezug auf Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit geltend machen. Damit gehen wir über zu unserem eigentlichen Thema, nämlich die Frage, inwiefern die chemischen Eigenschaften des Indigo in der Baeyerschen Formel einen richtigen Ausdruck finden.

Unsere Untersuchung wird dabei nicht nur rein chemische Gesichtspunkte ins Auge fassen, wie die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen, sondern auch stereochemische insofern, als das übliche Formelbild nur eine Möglichkeit der Anordnung, nämlich die in Cisstellung angedeutete, in Betracht zieht, diese aber a priori nicht größere Wahrscheinlichkeit hat, als die in Transstellung.

Wenn wir die Frage der Reaktionsfähigkeit im Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften ins Auge fassen, so können wir zunächst feststellen, daß allgemein bei indigoiden Systemen Beständigkeit und fehlende Reaktionsfähigkeit in engem Zusammenhang steht mit den physikalischen Eigenschaften der Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Während z. B. Indigo erst gegen 400° schmilzt und in allen organischen Lösungsmitteln in der Kälte nur spurweise löslich ist, schmilzt Indigodimid bei 215° und ist in Benzol reichlich löslich. Dafür zeigt Indigo aber auch eine Beständigkeit und hohe Bildungstendenz, so daß es unvermuteterweise bei allen möglichen Reaktionen entsteht, während Indigodimid sich durch große Reaktionsfähigkeit und Veränderlichkeit auszeichnet. Etwas Ähnliches gilt dann, wenn eine scheinbar geringe Änderung statt in den Carbonyl- in den Iminogruppen vorgenommen wird, denn der an Stickstoff alkylierte Indigo ist auch eine niedrig schmelzende leichtlösliche Verbindung von geringer Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien und ohne die Fähigkeit, aus der Küpe auf die Faser zu ziehen²⁾. (Schluß folgt.)

Zur Frage des Chemieunterrichtes an höheren Schulen.

Von P. W. DANKWORT.
(Eingeg. 24.8. 1921.)

Es ist in den letzten Jahren von verschiedenen maßgebenden Chemikern oft und eindringlich genug über die Notwendigkeit einer Besserung des Chemieunterrichtes an unsern höheren Schulen geschrieben worden. Zusammenfassend hat vor kurzem erst Prof. A. Gutbier bei der Übernahme des Rektorats der Technischen Hochschule in Stuttgart über Chemieunterricht gesprochen³⁾. Es könnte

¹⁾ C. r. d. l'Acad. des sciences 134, 470 [1902].

²⁾ Ettinger, O. Friedländer, B. 45, 2074 [1912].

³⁾ Chemiestudium und Chemieunterricht, von Dr. A. Gutbier, Stuttgart 1921. Verlag von K. Wittwer.

deshalb überflüssig scheinen, diesem noch etwas hinzuzufügen. Während meiner Gefangenschaft in Sibirien habe ich aber als Mitglied der Unterrichtskommission im Offiziers-Gefangenenlager Krasnojarsk manche für mich neue und interessante Erfahrungen gemacht, die die Frage der Notwendigkeit eines guten Chemieunterrichtes schon während der Schulzeit von ganz anderer Seite beleuchten.

Das Offizierslager in Krasnojarsk beherbergte im Jahre 1917 rund 3500 kriegsgefangene Offiziere, darunter etwa 350 reichsdeutsche Offiziere. Die größte Anzahl der studierten Kriegsgefangenen hatte den dringenden Wunsch, die unfreiwillige Zeit der Gefangenschaft dazu zu benutzen, sich weiterzubilden oder wenigstens nicht allzuviel zu verlieren. Es bestand daher im Lager eine allgemeine Unterrichtskommission, die sich wieder in reichsdeutsche, österreichische, ungarische und türkische Unterkommissionen teilte. Es wurde ein richtiger Hochschulbetrieb eingerichtet und es war wirklich herzerfreuend, zu sehen, mit welchem Eifer die einzelnen Lehrkurse eingerichtet und mit welcher Zähigkeit sie durchgeführt wurden.

Es ist hier nicht der Ort, über die Unterrichtstätigkeit im allgemeinen zu sprechen. Außer den aktiven Offizieren gab es wohl kaum eine Berufsklasse, die sich nicht theoretisch weiterbilden wollte. Nur das eine möchte ich erwähnen. Der Senior der philosophischen Fakultät in Breslau fragte einst bei mir an: „Sorgen die Russen bei Ihnen für geistige Kost?“ Nein, das haben sie wirklich nicht getan. Es wurde die Unterrichtstätigkeit zwar nicht verboten, aber in vieler Beziehung erschwert.

Was nun den naturwissenschaftlichen Unterricht anbetraf, so war er dadurch natürlich erschwert, daß man keine großen Experimente machen konnte. Im österreichischen Handelshochschulkursus hatte der Vortragende für Warenkunde eine kleine Drogensammlung zustande gebracht, so daß er etwas Anschauungsmaterial zeigen konnte. Für den deutschen Abiturientenunterricht hatten wir einen kleinen Experimentierkasten zusammengestellt, so daß wenigstens das Notwendigste gezeigt werden konnte. Sonst waren aber die Vorlesungen nur theoretische. Vom chemischen Unterricht hat sich wohl keiner der Fachchemiker ausgeschlossen, mochte er im Studium stehen oder sein Studium schon vollendet haben. Es wurden bei den Österreichern zwei Anfängerkollegs über Metalloide und Metalle gelesen und ein sehr eingehendes Kolleg über Farbstoffe von Herrn Dr. Rath (von den Farbenfabriken in Offenbach a. Main). Ich selbst hatte ein organisches Kolloquium für Fortgeschrittenere und eine Einführung in die anorganische Chemie eingerichtet. Besonders aus letzterem Kolleg habe ich nun Erfahrungen gesammelt, die nach meiner Meinung bei der Erörterung der Frage über die Notwendigkeit des Chemieunterrichtes an höheren Schulen sehr mitsprechen.

Hier im Gefangenenlager nahmen ja am Unterricht nicht nur diejenigen teil, die im Studium selber standen, sondern auch Herren, die schon eine Lebensstellung hatten und nun — zwar unfreiwillig — Zeit fanden, Lücken in ihrer Bildung auszufüllen. Und da war es überaus interessant, festzustellen, wie viele Berufszweige den Mangel an chemischen Kenntnissen empfanden. An meiner Einführung in die allgemeine Chemie nahmen Ingenieure, Zollbeamte, Oberlehrer, Kaufleute, Juristen, ein Seminardirektor und andere teil. Wie ernst es diesen Herren war, die ihnen notwendigen Kenntnisse in der Chemie sich anzueignen, ersieht man daraus, daß, als ich mein Kolleg nicht elementar genug für den Anfänger gestaltete, mich mehrere ältere Herren baten, an dem wesentlich leichteren Abiturientenunterricht teilnehmen zu können. Dazu kommt noch, daß die mehr populär gehaltenen chemischen Vorträge ebenfalls sehr besucht waren, so daß sie oft noch einmal wiederholt werden mußten.

Es wird selten im Leben wieder eine Gelegenheit geben, wo man Lücken in seiner Bildung so ausfüllen konnte, wie im Gefangenenlager. Um so mehr müssen die Erfahrungen, die dabei gemacht wurden, beachtet und zunutze gemacht werden. Und wenn es sich herausstellt, daß ein Fach, wie die Chemie, in die aller verschiedensten Berufskreise hineingreift, so muß dafür gesorgt werden, daß während der Schulzeit die Anfangsgründe im praktischen Unterricht erlernt werden. Denn Chemie läßt sich nicht aus Büchern lernen und deshalb steht der im Beruf Stehende meist ratlos da, wenn er später versucht, die ihm persönlich fühlbar werdende Lücke seiner Bildung selbst ausfüllen zu wollen. [A. 204.]

Tagesschau.

Zu dem Explosionsunglück in der Ammoniakfabrik Oppau teilt die Werkleitung folgendes mit: „Es ist nunmehr einwandfrei festgestellt, daß die Explosion im Oppauer Werke in einem Lager stattgefunden hat, worin 4000 Zentner Ammonsulfatsalpeter lagerten. Bevor zur Herstellung und Einlagerung dieses Produktes geschritten wurde, war es sowohl in der Fabrik, als auch anderwärts eingehend untersucht worden, so daß eine Explosionsgefahr für vollkommen ausgeschlossen galt. Über die näheren Umstände der Entstehung der Explosion ist die Untersuchung im Gange. Bisher war die Zahl der Opfer an Toten und Verletzten, da das Unglück in die Zeit des Schichtwechsels fiel, noch nicht festzustellen.“

„Leider müssen wir die Wahrnehmung machen, daß die Explosionskatastrophe, von der unser Oppauer Werk heimgesucht wurde und die ohnedies schwer genug ist, in der Presse vielfach stark übertrieben wird. Nach uns bis Mittwoch abend zugegangenen Nachrichten sind