

Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf Farbe und Absorptionsspektrum des Indigo, Thioindigo und Indirubin.¹⁾

Von Prof. Dr. J. FORMANEK, Prag.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Der Zweck dieser Abhandlung ist, zu zeigen, welchen Einfluß auf die Farbe und das Absorptionsspektrum die Substitution der Halogene, der Alkyl- und Aminogruppen im Indigo, Thioindigo und Indirubin ausübt.

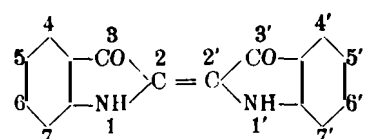
Löst man Indigo in Xylol oder Tetralin, so erhält man die violettblaue Lösung, welche, durch Spektroskop beobachtet, im Spektrum einen breiteren Absorptionsstreifen mit einem gleichmäßigen nach dem violetten Felde des Spektrums sich ziehenden Schatten gibt, welcher bei stärkerer Verdünnung der Lösung verschwindet, wobei sich der Absorptionsstreifen bedeutend verengt.

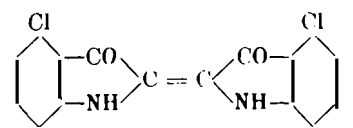
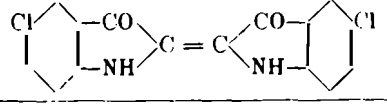
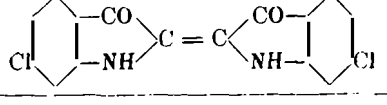
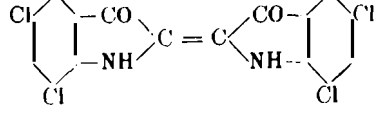
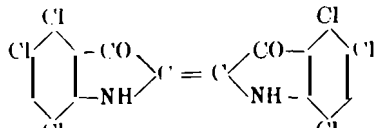
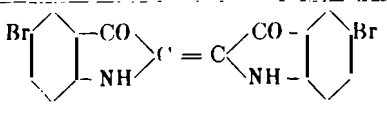
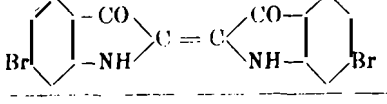
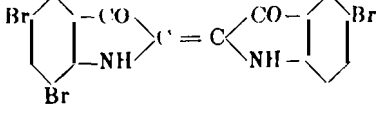
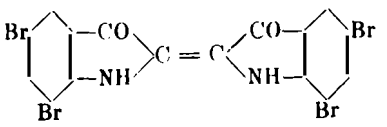
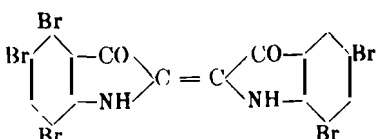
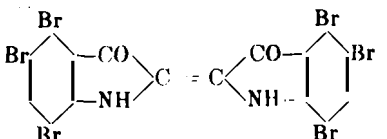
Dieselbe Form des Absorptionsspektrums geben viele grüne und blaue Farbstoffe der Malachitreihe, z. B. das Malachitgrün und Patentblau. Der Unterschied zwischen den Spektren dieser Farbstoffe beruht nur darauf, daß die Farbstoffe der Malachitreihe einen symmetrischen Absorptionsstreifen geben, wogegen der Absorptionsstreifen des Indigo teilweise unsymmetrisch ist. Wenn man in den Indigo fortschreitend Chlor- oder Bromatome einführt, so erhält man Derivate, deren farbiger Ton von Violettblau über Blau in Grünblau übergeht, je mehr Wasserstoffatome im Benzolkern durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Mit zunehmender Anzahl der Halogene im Indigo verschiebt sich das Absorptionsspektrum der neuen Derivate mehr und mehr in das rote Feld des Spektrums, wobei sich seine Lage nach der Stellung der Halogene am Benzolkern richtet.

In der beigefügten Tabelle I sind die wichtigsten Chlor-, Brom- und Alkylderivate des Indigos, Dinitroindigo, Dibenzoylindigo und Dibrom-bis- β -naphthindol-

¹⁾ Die vorliegende Arbeit bildet die Ergänzung zu meinem Buche: „Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege“, J. Springer, Berlin, 4. Lieferung, Kapitel: „Allgemeine chemische und spektroskopische Charakteristik der Küpenfarbstoffe in bezug auf ihre Konstitution.“ Zugleich werden somit die früheren Angaben über einige Küpenfarbstoffe auf Grund der weiteren spektroskopischen Untersuchungen richtiggestellt und auch deren richtigere Konstitutionsformeln angegeben.

Tabelle I.

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption in Xylol in Tetralin
Indigo		violettblau	5990 6015

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption in Xylol in Tetralin
4.4'-Dichlorindigo		blau	6000 6025
5.5'-Dichlorindigo		blau	6035 6065
6.6'-Dichlorindigo		rot	5585 5610 5185 5210
5.7.5'.7'-Tetrachlorindigo Brillantindigo BASF/B [B]		violettblau	6105 6135
4.5.7.4'.5'.7'-Hexachlorindigo		blau	6125 6155
5.5'-Dibromindigo		violettblau	6055 6090
6.6'-Dibromindigo		rot	5905 5920 5490 5500
5.5'.7-Tribromindigo		blau	6125 6155
5.7.5'.7'-Tetrabromindigo (Indigo MLB/4B) [M]		blau	6130 6160
4.5.7.5'.7'-Pentabromindigo		grünlichblau	6150 6180
4.5.7.4'.5'.7'-Hexabromindigo Indigo MLB/6B [B], [By], [M]		grünlichblau	6160 6190

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption	
			in Xylol	in Tetralin
Oktobromindigo		grünlichblau	6115	6135
4,4'-Dichlor-5,5'-dibromindigo Brillantindigo BASF/4G [B]		blau	6125	6155
5,5'-Dichlor-7,7'-dibromindigo Brillantindigo BASF/2B [B]		blau	6115	6145
5,7,5',7'-Tetra- brom-6,6'-Diamin- indigo Cibabraun R [J]		rosarot	5590 5230	5625 5260
6,6'-Dinitroindigo		blau	6355	6380
N-Monomethylindigo		grünlichblau	6355	6385
N-Dimethylindigo		grün	6420	6450
N-Diäthylindigo		grün	6500	6530
7,7'-Dimethylindigo IndigoMLB/T[M]		violettblau	6040	6065
6,6'-Dibrom-1,1'-Dimethylindigo		grün	6350	6380
Dibenzoylindigo		violettrot	5780 5340	5800 5360
Dibrom-bis-3-naphthindolindigo Cibagrün G [J]		grün	6195	6235

indigo (Cibagrün G), deren chemische Konstitution, die Farbe der Lösung und ihre Absorptionsspektren zusammengestellt. Diesen Verbindungen sind auch ihre Handelsnamen beigelegt, soweit sie im Handel vorkommen. Aus dieser Tabelle kann man entnehmen, welchen Einfluß die Substitution der Halogene und Alkyle auf den Indigo ausübt und welche gegenseitige Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der chemischen Konstitution einzelner Derivate bestehen.

Die Farbe der Xylollösung von 5,5'-Dibromindigo ist von der Farbe der Xylollösung des Indigos nur unwesentlich verschieden.

5,5',7-Tribromindigo löst sich in Xylol mit blauer Farbe, konzentriertere Xylollösungen von 5,5',7,7'-Tetrabromindigo, 4,5,7,5',7'-Pentabromindigo und 4,5,7,4',5',7'-Hexabromindigo erscheinen im auffallenden Lichte rötlich, im durchgehenden Lichte blau bis grünlichblau. Wenn man als Grundlage die Wellenlänge des Absorptionsspektrums von Indigo in Xylol nimmt, so beträgt der Unterschied zwischen dieser Wellenlänge und der Wellenlänge des Absorptionstreifens von 5,5'-Dibromindigo 65 A. E., der Unterschied in den Wellenlängen des Indigos und des 5,5',7-Tribromindigos 135 A. E., also ungefähr den doppelten Zahlwert von 5,5'-Dibromindigo. Der Unterschied der Wellenlängen zwischen dem Indigospektrum in Xylol und dem Absorptionsspektrum von 5,7,5',7'-Tetrabromindigo (Indigo MLB/4B) beträgt 140 A. E. Der Unterschied bei 4,5,7,5',7'-Pentabromindigo 160 A. E., der Unterschied bei 4,5,7,4',5',7'-Hexabromindigo (Indigo MLB/6B) 170 A. E.

Die durch die Bromatome bewirkte Verschiebung des Absorptionsspektrums ist daher um so größer, je größere Anzahl der Wasserstoffatome durch Bromatome substituiert wird, aber mit zunehmender Zahl der Bromatome nimmt die Verschiebung des Absorptionsspektrums verhältnismäßig ab.

Chloratome, welche gleiche Stellung am Benzolkern haben wie Bromatome, bewirken eine geringere Verschiebung des Absorptionsspektrums als Bromatome.

So beträgt z. B. der Unterschied zwischen den Wellenlängen der Absorptionstreifen von 5,5'-Dichlorindigo und Indigo 45 A. E., der Unterschied von 5,5'-Dibromindigo und Indigo 65 A. E., der Unterschied von 5,7,5',7'-Tetrachlorindigo (Brillantindigo BASF/B) und Indigo 115 A. E., der Unterschied bei 5,7,5',7'-Tetrabromindigo (Indigo MLB/4B) 140 A. E. Es ist daher die Verschiebung des Absorptionsspektrums der chlorierten Derivate um 20 bzw. 25 A. E. kleiner als bei dem gleich bromierten Indigo. Durch den Vergleich der Spektren von Hexachlor- und Hexabromindigo ergibt sich eine Differenz von 35 A. E.

Vergleicht man die Unterschiede in den Wellenlängen des Absorptionstreifens des Indigos, des 5,7,5',7'-Tetrachlorindigos (Brillantindigo BASF/B) und 5,5'-Dichlor-5,5'-Dibromindigo (Brillantindigo BASF/4G), so findet man, daß durch den Umtausch der Chloratome um die Bromatome eine Verschiebung um 10 A. E. nach links stattfindet.

Vergleicht man die Unterschiede in den Wellenlängen des Absorptionstreifens von 5,5'-Dichlor-7,7'-Dibromindigo (Brillantindigo BASF/2B) und 4,4'-Dichlor-5,5'-Dibromindigo (Brillantindigo BASF/4G) so findet man, daß die Verschiebung des Absorptionstreifens auch 10 A. E. beträgt.

Denselben Unterschied von 10 A. E. findet man, wenn man die Lage des Absorptionsspektrums von 4,4'-Dichlorindigo und Indigo vergleicht.

Daß die Lage des Absorptionsspektrums von der Stellung der Halogene am Benzolkern abhängig ist, er-

sieht man aus dem Vergleiche des 4,4'-Dichlor- und 5,5'-Dichlorindigos.

Es ist merkwürdig, daß beide Verbindungen, der synthetisch dargestellte 5,5'-Dichlorindigo und der bei niedriger Temperatur in Nitrobenzol bei Gegenwart von wenig Jod chlorierte Indigo, welcher mit synthetischem 5,5'-Dichlorindigo gleich ist, in Xylol und Tetralin nur sehr schwierig löslich sind und ihr Absorptionsspektrum erst in einer 50 mm dicken Schicht festgestellt werden konnte, wogegen der 4,4'-Dichlorindigo in Xylol und Tetralin gut löslich ist. Für diese Erscheinung finde ich vorläufig keine Erklärung.

Einen merkwürdigen Einfluß auf die Farbe und das Absorptionsspektrum des Indigos bewirkt die Substitution der Halogene am Benzolkern in der Parastellung zur Carbonylgruppe, das ist in der Stellung 6,6'. In dieser Stellung bewirken die Halogene eine vollständige Veränderung des Absorptionsspektrums des Indigos; es entstehen nämlich dadurch zwei Absorptionsstreifen im grünen Felde des Spektrums, wobei der eine Streifen stärker, der andere schwächer erscheint. Bei 6,6'-Dichlorindigo ist der linke Absorptionsstreifen schwächer als der rechte; bei 6,6'-Dibromindigo erscheint wieder der linke Absorptionsstreifen stärker als der rechte. Beide Derivate, 6,6'-Dichlor- und 6,6'-Dibromindigo, lösen sich zum Unterschiede von den übrigen Indigoderivaten in Xylol mit roter Farbe; ihre Absorptionsstreifen sind im Vergleiche mit dem Absorptionsstreifen des Indigos stark nach dem violetten Felde des Spektrums verschoben.

P. Friedländer hat gefunden, daß der sogenannte Purpur der Alten dem 6,6'-Dibromindigo entspricht.

Dieser eigentümliche Einfluß der 6,6'-Stellung äußert sich auch im Oktobromindigo, dessen Absorptionsstreifen im Vergleich mit dem Absorptionsstreifen des Indigos viel weniger zum roten Teile des Spektrums verschoben erscheint als der Absorptionsstreifen des 4,5,7,4',5',7'-Hexabromindigos. Die Bromatome in den Stellungen 4,5,7,4',5',7' bewirken, daß bei Oktobromindigo weder eine deutliche Veränderung des Farbtones noch eine Änderung der Form des Absorptionsspektrums stattfindet.

Denselben Einfluß wie die Halogene in 6,6'-Stellung üben auf die Form und die Lage des Absorptionsspektrums die Aminogruppen in 6,6'-Stellung aus. Während die blaue Lösung des 5,7,5',7'-Tetrabromindigos in Xylol nur einen Absorptionsstreifen bei 6130 Å. E. gibt, liefert die rosarote Xylollösung des 5,7,5',7'-Tetrabrom-6,6'-Diaminoindigos (Cibabraun R) zwei Absorptionsstreifen, von denen der stärkere bei 5590 Å. E., der schwächere bei 5230 Å. E. liegt. Das Absorptionsspektrum dieses Derivates verschiebt sich daher durch den Einfluß der Aminogruppen im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Indigos bedeutend nach dem violetten Felde des Spektrums und weist gleichzeitig eine andere Form auf.

Die Nitrogruppe in 6,6'-Stellung hat auf die Form des Absorptionsspektrums keinen Einfluß, sie bewirkt nur die Änderung der Farbe und eine stärkere Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Felde des Spektrums.

Alkylgruppen, substituiert in den Benzolkern des Indigos, haben keinen besonderen Einfluß auf die Farbe, auch das Absorptionsspektrum solcher Alkylderivate erscheint nur wenig nach links verschoben.

Wenn aber die Alkylgruppen in die Iminogruppe des Indigos substituiert werden, so beobachtet man bei solchen Derivaten im Vergleiche mit Indigo eine starke Ände-

rung der Farbe, und es findet auch eine starke Verschiebung des Absorptionsspektrums in das rote Feld des Spektrums statt.

Der 1-Monomethylindigo löst sich in Xylol mit grünlichblauer Farbe, 1,1'-Dimethylindigo und 1,1'-Diäthylindigo mit grüner Farbe.

Vergleicht man die Unterschiede in den Lagen der Absorptionsstreifen von 7,7'-Dimethylindigo, von 1,1'-Dimethylindigo und des Absorptionsstreifens des Indigos in Xylol, so sieht man, daß im ersten Falle die Verschiebung des Absorptionsstreifens nur 50 Å. E., im zweiten Falle aber 430 Å. E. beträgt.

Äthylgruppen verschieben das Absorptionsspektrum, ähnlich wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen, stärker nach dem roten Felde des Spektrums als die Methylgruppen.

Es ist auffallend, daß bei 6,6'-Dibrom-1,1'-Dimethylindigo im Vergleiche mit 1,1'-Dimethylindigo nur eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem violetten Teile des Spektrums ohne Änderung der Form des Absorptionsspektrums stattfindet, wie wir es bei dem 6,6'-Dibromindigo gesehen haben.

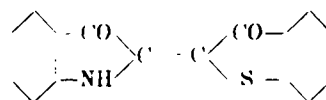
Dieses Präparat als auch die Angabe über seine Konstitution stammt vom verstorbenen Prof. Friedländer. Da aber der 6,6'-Dibromindigo im Spektrum zwei Absorptionsstreifen gibt und die Gruppe CH₃ einen Einfluß nur auf die Lage des Absorptionsspektrums haben kann, so muß ich annehmen, daß die Angabe über die vermeintliche Konstitution dieses Präparates nicht richtig sei und die Bromatome eine andere Stellung am Benzolkern haben müssen.

Ich konnte die richtige Stellung der Bromatome nicht feststellen, da ich von dem Präparate nur sehr geringe Mengen besitze, die zur chemischen Untersuchung nicht genügen.

Die Benzoylgruppe in der Iminogruppe des Indigos bewirkt, ähnlich wie Halogene, in 6,6'-Stellung die Änderung des Farbtones sowie des Absorptionsspektrums; der Dibenzoylindigo gibt zwei Absorptionsstreifen, welche im Vergleiche mit dem Absorptionsstreifen des Indigos bedeutend nach dem violetten Felde des Spektrums verschoben sind.

Durch Substitution des Benzolkernes im Indigo mit dem Naphthalinkern erhält man den dem Benzolindigo entsprechenden Naphthindigo (Cibagrün G), welcher in Xylol mit grüner Farbe löslich ist; sein Absorptionsspektrum erscheint bedeutend in das rote Feld des Spektrums verschoben.

Ersetzt man eine Iminogruppe im Indigo durch ein Schwefelatome, so entsteht der 2-Indol-2'-thionaphthenindigo, kurz Monothioindigo (asymmetrischer Thioindigo),



dessen Lösung in Xylol rotviolett ist; der Farbstoff fluoresciert nicht und gibt ein wesentlich anderes Absorptionsspektrum als Indigo, nämlich im gelbgrünen Felde des Spektrums zwei Absorptionsstreifen, von denen der erste, links (Hauptstreifen), bedeutend stärker als der zweite, rechts (Nebenstreifen), ist.

Vergleicht man die Lage des Absorptionsstreifens des Indigos mit der Lage des Hauptstreifens des Monothioindigos, so findet man, daß durch den Eintritt des Schwefelatomes anstatt der Iminogruppe eine Verschiebung um 240 Å. E. nach dem violetten Teile des Spektrums bewirkt wird.

Substituiert man die Wasserstoffatome des Benzolkernes im Monothioindigo durch Bromatome, so ent-

stehen Derivate, deren Xylollösungen rotviolett bis violett erscheinen und im Spektrum sämtlich zwei Absorptionsstreifen wie der Monothioindigo geben.

In der Tabelle II sind die Absorptionsspektren von verschiedenen Bromderivaten des Monothioindigos unter Angabe der Farbe in Xylol- und Tetralinlösung zusammengestellt; durch Vergleich ihrer Konstitutionsformeln und Absorptionsspektren findet man folgende gegenseitige Beziehungen.

Tabelle II.

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption	
			in Xylol	in Tetralin
2-Indol-2'-thionaphthenindigo Küpenblau [J] Cibaviolett A [J]		violett-rot	5750 5775 5315 5335	
2-(5-Bromindol)-2'-thionaphthenindigo Cibagrau G [J]		violett	5825 5850 5385 5410	
2-(5-Bromindol)-5'-Brom-2'-thionaphthenindigo Cibaviolett 3B [J] Thioindigo-violett K [K]		violett	5890 5915 5445 5470	
2-(5,7-Dibromindol)-2'-thionaphthenindigo Asymm. Dibromküpenblau		violett	5840 5865 5390 5415	
2-(5,7-Dibromindol)-6'-Brom-2'-thionaphthenindigo Cibaviolett B [J]		rot-violett	5900 5925 5450 5475	
2-(4,5,7-Tribromindol)-2'-thionaphthenindigo Asymm. Tribromküpenblau		violett	5855 5880 5395 5420	

Wenn man als Grundlage die Lage des Hauptstreifens von Monothioindigo nimmt und denselben mit der Lage des Hauptstreifens von 2-(5-Bromindol)-2'-Thionaphthenindigo (Cibagrau G) vergleicht, so findet man, daß durch den Eintritt eines Bromatoms in die Stellung 5 das Absorptionsspektrum um 75 A. E., durch den Eintritt des zweiten Bromatoms in die Stellung 5' (Cibaviolett 3B) um 140 A. E., also rund um den doppelten Wert verschoben wird²⁾.

²⁾ Das im Handel befindliche Cibagrau G und Cibagrau B sind keine einheitlichen Produkte; ihre Lösungen in Xylol und Tetralin geben ein Absorptionsspektrum, welches aus drei ungleich starken Absorptionsstreifen besteht, wogegen die reine Verbindung, 2-(5-Bromindol)-2'-Thionaphthenindigo, nur zwei Absorptionsstreifen wie der Monothioindigo gibt. Daß es sich um ein Gemisch handelt, ergibt sich auch aus der Erscheinung, daß bei dieser Handelsmarke die Intensität der Absorptionsstreifen bzw. ihre Lage je nach der Temperatur, bei welcher der Farbstoff in Xylol gelöst wurde, wechselt.

Nach den bisherigen Erfahrungen und der Gesetzmäßigkeit der Absorptionsspektren ist es ausgeschlossen, daß Monothioindigo zwei Absorptionsstreifen, sein Monobromderivat drei, und sein Dibromderivat wieder nur zwei Absorptionsstreifen gibt. Es ist bemerkenswert, daß die Lösung der Handelsmarke Cibagrau G, welche durch Abziehen ihrer Aus-

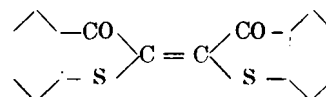
Vergleicht man die Verschiebung des Hauptabsorptionsstreifens des Cibavioletts 3B und des asymmetrischen Dibromküpenblaus, ferner von Cibaviolett B und asymmetrischem Tribromküpenblau, so findet man, daß diese Verschiebung in beiden Fällen gleich ist, und zwar verschiebt sich das Absorptionsspektrum des asymmetrischen Dibromküpenblaus und des asymmetrischen Tribromküpenblaus im Vergleiche mit dem Absorptionsspektrum des Cibavioletts 3B und des Cibavioletts B um rund 50 A. E. nach dem violetten Teile des Spektrums³⁾.

Vergleicht man die Absorptionsstreifen des Cibagraus G und des asymmetrischen Dibromküpenblaus, ferner des asymmetrischen Dibromküpenblaus und des asymmetrischen Tribromküpenblaus, so findet man, daß durch den Eintritt eines weiteren Bromatoms die Verschiebung nach dem roten Felde des Spektrums in beiden Fällen gleich ist und 15 A. E. beträgt.

Vergleicht man die Verschiebung des Absorptionsspektrums des asymmetrischen Dibromküpenblaus, des asymmetrischen Tribromküpenblaus und des Cibavioletts B, so findet man, daß sich das Absorptionsspektrum durch den Eintritt des weiteren Bromatoms beim asymmetrischen Dibromküpenblau um einen doppelten Wert verschiebt wie das Absorptionsspektrum des asymmetrischen Tribromküpenblaus.

Wenn man als Grundlage das Absorptionsspektrum des Küpenblaus nimmt und es mit dem Absorptionsspektrum von Cibagrau G, asymmetrischem Dibromküpenblau und asymmetrischem Tribromküpenblau vergleicht, so findet man, daß die Verschiebung des Absorptionsspektrums im ersten Falle 75 A. E., im zweiten Falle 90 A. E. und im dritten Falle 105 A. E. beträgt, also durch den Eintritt jedes weiteren Bromatoms eine gleiche Verschiebung um 15 A. E. nach dem roten Felde des Spektrums stattfindet.

Durch Substitution der zweiten Iminogruppe im Monothioindigo mit einem zweiten Schwefelatome entsteht 2,2'-bis-Thionaphthenindigo oder Thioindigo,



welcher sich in Xylol und Tetralin mit bläulichroter Farbe löst; die Lösung, zum Unterschiede von Monothioindigo, fluoresciert stark orangegelb, das zweite Schwefelatome erregt daher eine starke Fluorescenz.

Das Absorptionsspektrum des Thioindigos besteht auch aus zwei Streifen, von welchen der erste links (Hauptstreifen) stärker erscheint als der zweite Streifen (Nebenstreifen) rechts.

Wenn man die Wellenlängen der Absorptionsspektren von Monothioindigo und Thioindigo vergleicht, so findet man, daß die Absorptionsstreifen des Thioindigos noch mehr zum violetten Felde des Spektrums verschoben sind als die Absorptionsstreifen von Monothioindigo; der Hauptstreifen des Thioindigos liegt nämlich um 315 A. E. mehr nach rechts verschoben als der des Monothioindigos.

Während bei dem Indigo durch Substitution der Halogene und Alkyle in den Benzolresten eine verhältnismäßig geringere Farbveränderung, ausgenommen die 6,6'-Stellung, hervorgerufen wird, entstehen durch die

färbung mit Xylol erhalten wird, ein Absorptionsspektrum gibt, welches mit dem Absorptionsspektrum des reinen Monobromderivates 2-(5-Bromindol)-2'-Thionaphthenindigo vollständig übereinstimmt.

³⁾ Behufs einer leichteren Übersicht führe ich, wo es angeht, statt der wissenschaftlichen Bezeichnungen der Farbstoffe ihre Handelsnamen.

Substitution der Wasserstoffatome im Thioindigo mit Halogenen, Alkylen und Aminogruppen in beiden Benzolkernen Farbstoffe von mannigfaltigsten Farbtönen von Orange gelb über Rot bis in das Violettblau.

In der Tabelle III sind in übersichtlicher Weise verschiedene Halogen-, Alkyl- und Aminoderivate des Thioindigos, die Farbe ihrer Lösungen in Xylol und in Tetralin und ihre Absorptionsspektren zusammengestellt. Zu den wissenschaftlichen Bezeichnungen sind die Handelsnamen dieser Verbindungen beigelegt, soweit sie im Handel vorkommen. Identische Farbstoffe werden beisammen in einer Spalte angeführt.

Aus dieser Tabelle ersieht man, welchen Einfluß verschiedene Substituenten auf die Farbe der Thioindigoderivate und ihr Absorptionsspektrum ausüben.

Tabelle III.

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption	
			in Xylol	in Tetralin
2.2'-bis-Thionaphthenindigo Thioindigorot B [K] Anthrarot B [B] Cibarosa B [J]		violettrot, fluoresciert orange gelb	5435 5460 5020 5040	
4.4'-Dichlor-2.2'-bis-Thionaphthenindigo		violettrot, fluoresciert schwach orange gelb	5450 5475 5030 5050	
5.5'-Dichlor-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Helindonorot B [M] Thioindigorot BG [K]		rot, fluoresciert orange gelb	5475 5505 5050 5075	
6.6'-Dichlor-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Cibarot B [J] Cibarosa BG [J]		gelbrot, fluoresciert gelbrot	5390 5410 4975 4995	
6.6'-Dichlor-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Anthrarosa R [B] Indanthren brillantrosa R [M] (Helindonorosa R) [M] Hydronrosa FF [C] Hydronrosa FB [C] Thioindigorosa RN [K]		rosarot, fluoresciert orange gelb	5380 5400 4970 4990	
5.5'-Dichlor-7.7'-Dimethyl-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Cibarot 3B [J] Hydronbordeaux B [C] Indanthrenrotviolett RH [B] [By] [M] Eridanrot 3B [K] Durindone Red 3B [BD] Thioindigorot 3B [K]		rot	5650 5675 5260 5280	
5.5'-Dibrom-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Cibabordeaux B [J]		violettrot, fluoresciert rot	5555 5590 5125 5150	
6.6'-Dibrom-2.2'-bis-Thionaphthenindigo		violettrot, fluoresciert schwach orange rot	5395 5415 4980 5000	

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption	
			in Xylol	in Tetralin
4.4'-Dimethyl-6.6'-Dibrom-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Algiorosa BG [M] (Helindonorosa BN [M])		violettrot, fluoresciert orange gelb	5425 5460 5010 5030	
4.7.4.7'-Tetramethyl-2.2'-bis-Thionaphthenindigo		rot, fluoresciert schwach orange rot	5520 5550 5110 5130	
6.6'-Diäthoxy-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Helindonorange R [M] Hydronorange R [C] Thioindigororange R [K] Thianthrene Orange R [NCW]		orange gelb	5185 5205 4855 4875	
6.6'-Diäthylthio-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Helindonscharlach S [M]		orange gelb	5345 5370 4945 4965	
5.5'-Dibrom-6.6'-Diäthoxy-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Helindonecht-scharlach R [M]		orange gelb	5290 5315 4905 4925	
4.4'-Dimethyl-5.5'-Dichlor-7.7'-Dimethoxy-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Helindonviolett B [M] Helindonviolett BB [M] Helindonviolett R [M] Thioindigoviolett 2B [K] Anthraviolett BB [B]		violett, fluoresciert rot	5905 5985 5540 5565	
5.5'-Dibrom-6.6'-Diamino-2.2'-bis-Thionaphthenindigo Helindonorange D [M]		orange gelb	5190 5210 4840 4855	

Wenn man als Grundlage den Hauptabsorptionsstreifen des Thioindigos in Xylol bei 5435 A. E. nimmt und ihn mit dem Hauptabsorptionsstreifen des 4.4'-Dichlorthioindigos und des 5.5'-Dichlorthioindigos (Helindonorot B) vergleicht, so findet man, daß im ersten Falle sich der Absorptionsstreifen um 15 A. E., im zweiten Falle um 40 A. E. nach links verschiebt. Die Verschiebung der Absorptionsstreifen hängt daher von der Stellung des Halogenes am Benzolkerne ab.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Thioindigos und des 5.5'-Dibromthioindigos (Cibabordeaux B) in Xylol, so findet man, daß sich der Hauptstreifen durch den Eintritt von zwei Bromatomen in die Stellung 5,5' um 120 A. E. nach links zum roten Felde des Spektrums verschiebt, also um 80 A. E. mehr als durch zwei Chloratome in derselben Stellung.

Wenn die Halogene in die Stellung 6,6' eingeführt werden, wie wir es bei 6,6'-Dichlor-2,2'-bis-Thionaphthenindigo sehen, dem die Handelsmarken Anthrarosa R, Cibarot B und Cibarosa BG⁴⁾, Hydronrosa FF und FB, Indanthrenbrillantrosa R und Thioindigorosa RN ent-

⁴⁾ Cibarosa BG des Handels ist kein einheitliches Produkt.

sprechen, so findet in diesem Falle im Vergleiche mit dem Absorptionstreifen des Thioindigos eine Verschiebung des Absorptionsspektrums zurück nach rechts zum violetten Teile des Spektrums um rund 45–55 A. E. statt. Es ist dieselbe Erscheinung, welche wir bei den Halogenderivaten des Indigos beobachtet haben, wo sich die Halogene in der Stellung 6,6' befinden.

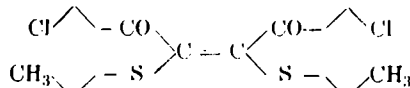
Aber auch Alkyle, Oxy- und Thioalkyle sowie die Aminogruppen in 6,6'-Stellung bewirken eine bedeutende Änderung der Farbe und Verschiebung des Absorptionsspektrums nach dem violetten Teile des Spektrums, welche bedeutend stärker ist als bei den Halogenderivaten des Thioindigos in derselben Stellung.

Wir nehmen es wahr, wenn wir z. B. die Lage des Absorptionstreifens von Helindonorange D und Cibabordeaux B, Helindonorange R und Thioindigorot B, Helindonscharlach S und Thioindigorot B, Helindonechtscharlach R und Cibabordeaux B vergleichen.

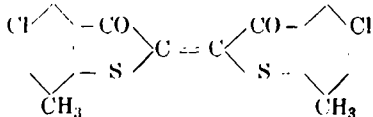
Wenn die Alkyle in dem Benzolkerne des Thioindigos in eine andere beliebige Stellung als in die 6,6'-Stellung treten, so findet eine starke Verschiebung der Absorptionstreifen nach links zum roten Teile des Spektrums, wie wir es wahrnehmen können, wenn wir z. B. die Lage der Absorptionstreifen von Thioindigo und 4,7,4',7'-Tetramethylthioindigo, von Helindonorot B und Cibarot 3B oder Helindonviolett B und Helindonorot B vergleichen. Namentlich im letzten Falle findet eine starke Verschiebung und Änderung des Farbtones statt.

Der Einfluß der Bromatome von 6,6'-Stellung äußert sich auch bei Algolrosa BG (früher Helindonorosa BN), er ist aber gemäßigt durch die Alkyle in 4,4'-Stellung, welche für sich selbst das Absorptionsspektrum nach links zum roten Felde des Spektrums verschieben.

In der Literatur werden für Indanthrenrotviolett RH zwei Konstitutionsformeln angegeben, und zwar nach Colour Index Nr. 1212 die Formel



nach Trutwin und Bucherer die Formel⁶⁾



wobei im ersten Falle die Alkylgruppen in 6,6'-Stellung, im zweiten Falle in 7,7'-Stellung sein sollen. Wenn tatsächlich der erste Fall vorkäme, so müßte das Absorptionsspektrum dieses Farbstoffes in bezug auf das Absorptionsspektrum des Thioindigos zurück nach rechts zum violetten Teil des Spektrums verschoben sein; da aber die Absorptionstreifen dieses Farbstoffes stark nach links verschoben sind, so ist laut der Gesetzmäßigkeit der Absorptionsspektren nur die von Trutwin und Bucherer angegebene Formel richtig.

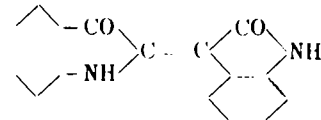
Dieselbe Zusammensetzung wie Indanthrenviolett RH haben Farbstoffe Cibarot 3B, Hydroubordeaux B, Eridanrot 3B (früher Thioindigorot 3B) und Durindone Red 3B.

In Schwefelsäure lösen sich die Thioindigoderivate mit grüner Farbe, diese Lösungen geben regelmäßig keine Absorptionstreifen, nur in seltenen Fällen geben sie ganz schwache, undeutliche Streifen, wodurch sie sich von den Anthrachinonküpenfarbstoffen, welche in Schwefelsäure ausgeprägte Absorptionsspektren mit scharfen Streifen geben, unterscheiden.

Die von 2,3'-bis-Indolindigo oder von Indirubin abgeleiteten Farbstoffe, welcher, wie bekannt, durch Kon-

densation von Indoxyl und Isatin entsteht, weichen von Indigo ab.

Der Grundfarbstoff Indirubin



löst sich in Xylol und Tetralin mit roter Farbe, die Lösung fluoresciert nicht und gibt im grünen Felde des Spektrums zwei Absorptionstreifen, von denen der erste links stärker ist als der zweite rechts. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Indirubin mit brauner Farbe, gibt Absorptionstreifen bei 5405 A. E. und 5010 A. E. und einseitige Absorption in Violett; nach längerem Stehen wird die Lösung rot und gibt einen Absorptionstreifen bei 5455 A. E.

In der Tabelle IV sind einige im Handel vorkommende, von Indirubin abgeleitete Farbstoffe zusammengestellt. Bei diesen Farbstoffen nehmen wir auch wahr, daß sich das Absorptionsspektrum durch den Einfluß von Halogenen und Alkylen nach links zum roten Felde des Spektrums verschiebt, wie wir es z. B. bei 5-Brom-7-Methylindirubin (Helindonviolett D) und bei

Tabelle IV.

Wissenschaftliche Bezeichnung	Chemische Konstitution	Farbe der Lösung in Xylol und Tetralin	Absorption	
			in Xylol	in Tetralin
2,3'-bis-Indolindigo Indirubin Indipurpurin		rot	5610 5220	5640 5250
5-Brom-7-Methylindirubin Helindonviolett D [M]		violettrot	5820 5380	5850 5410
5,7,5',7'-Tetra-bromindirubin Cibahellotrop B [J]		violettrot	5785 5355	5810 5380
2-Thionaphthen-3-Indolindigo Thioindigoscharlach R [K] Durindone Scarlet R [BD]		rosarot	5445 5075	5475 5100
3-(5,7-Dibromindol)-2'-Thionaphthenindigo Thioindigoscharlach G [K] Durindone Red Y [BD]		violettrot, fluoresciert orange-gelb	5435 5020	5460 5040
2-Thionaphthen-2'-Acenaphthenindigo Cibascharlach G [J] Anthrascharlach GG [B] Helindonechtscharlach C [M] Thioindigoscharlach 2G [K]		gelbrot	5165 4790	5195 4820
5-Brom-2-Thionaphthen-2'-Acenaphthenindigo Cibarat R [J]		gelbrot	5205 4805	5235 4835

⁶⁾ H. Bucherer, Lehrbuch d. Farbenchemie, Leipzig 1921.

5,7-5',7'-Tetrabromindirubin (Cibaheliotrop B) beobachten können.

Wird im Indirubin die Iminogruppe durch Schwefel substituiert, so entsteht 2-Thionaphthen-2'-Indolindigo oder Thioindirubin (Thioindigoscharlach R) und es findet wie bei dem Thioindigo eine rückwärtige Verschiebung des Hauptabsorptionsstreifens im Vergleiche mit den Absorptionsstreifen von Indirubin um 165 Å. E. nach rechts zum violetten Teile des Spektrums statt⁶⁾.

Der Thioindigoscharlach G, das Bromderivat von Thioindigoscharlach R, gibt die Absorptionsstreifen noch mehr nach rechts verschoben als Thioindigoscharlach R.

Durch die Vergrößerung des Moleküls von Thioindirubin um einen weiteren Benzolkern verschiebt sich das Absorptionsspektrum noch mehr nach rechts zum violetten Felde des Spektrums, wie wir es bei 2-Thionaphthen-2'-Acenaphthenindigo (Cibascharlach G) und seinem bromierten Derivate Cibarot R wahrnehmen.

Nach dem „Colour Index“ und den „Schultz'schen Farbstofftabellen“ soll das Cibarot G mit dem Thioindigoscharlach G identisch sein, aber die Absorptionsstreifen von beiden Farbstoffen weichen so stark ab, daß ihre Identität ausgeschlossen ist. Auch soll nach „Colour Index“ der Farbstoff Durindone Red Y dem Cibascharlach G entsprechen, dies ist aber nicht richtig, da das Absorptionsspektrum von Durindone Red Y mit dem Absorptionsspektrum von Thioindigoscharlach G identisch ist.

Die Farbstoffverbindungen verdanke ich teils dem verstorbenen Prof. P. Friedländer, teils der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, namentlich aber der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, in deren wissenschaftlichem Laboratorium mir die gewünschten Derivate synthetisch, in manchen Fällen, trotz größter Schwierigkeiten, mit seltener Opferwilligkeit dargestellt wurden.

Zusammenfassung.

Wenn man die Wasserstoffatome des Benzolkernes im Indigo durch Chlor- oder Bromatome ersetzt, so geht die Farbe der gebildeten Indigoderivate von violett-blauem in den blauen bis grünblauen Ton über; gleichzeitig verschieben sich die Absorptionsstreifen dieser Derivate um so mehr in das rote Feld des Spektrums, je größere Anzahl der Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt wird. Bromatome verschieben das Absorptionsspektrum verhältnismäßig mehr als Chloratome, wobei die Lage des Absorptionsspektrums von der Stellung der Halogene an dem Benzolkern abhängig ist.

Alkyle bewirken in verschiedener Weise die Änderung und die Verschiebung des Absorptionsspektrums.

⁶⁾ Thioindigoscharlach R als Handelsprodukt ist nicht einheitlich.

Wenn sie am Benzolkern substituiert sind, so ist die Änderung der Farbe der Lösung und die Verschiebung des Absorptionsspektrums unwesentlich; wenn aber die Alkyle in die Iminogruppen eingeführt werden, so geht die Farbe des Indigos in das Grün über und die Verschiebung des Absorptionsspektrums ist stark.

In Schwefelsäure lösen sich die Indigoderivate mit grüner oder bläulichgrüner Farbe und die Lösung gibt keine Absorptionsstreifen.

Ein wesentlich anderer Einfluß auf die Farbe und das Absorptionsspektrum des Indigos wird durch die Substitution der Halogene in der Stellung 6,6' bewirkt; durch diese Substitution geht die Farbe des Indigos in das Rot über, das Absorptionsspektrum erscheint aus zwei Streifen zusammengesetzt und bedeutend nach rechts zum violetten Teile des Spektrums verschoben; denselben Einfluß auf die Farbe und die Lage des Absorptionsspektrums üben die Aminogruppen in der Stellung 6,6' aus.

Durch die Substitution von Schwefel anstatt der Iminogruppen im Indigo entsteht der Monothioindigo (unsymmetrischer Thioindigo) und Thioindigo, welche sich in Xylol mit violetter bis roter Farbe lösen, ihre Lösungen, außer den Monothioindigoderivaten, fluorescieren und geben ein Absorptionsspektrum, welches aus zwei Streifen, und zwar aus einem stärkeren (Hauptstreifen) und einem schwächeren (Nebenstreifen), rechts, besteht.

Durch Substitution der Halogene oder Alkyle am Benzolkern des Thioindigos verschieben sich die Absorptionsstreifen der Thioindigoderivate analog den Indigoderivaten.

Halogene, Alkyle und Aminogruppen in 6,6'-Stellung bewirken im Thioindigo eine bedeutende Änderung der Farbe von Rot bis Orange gelb, die Lösungen fluorescieren und ihre Absorptionsspektren erscheinen im Vergleiche mit dem Absorptionsspektrum von Thioindigo stark nach dem violetten Felde des Spektrums verschoben.

In Schwefelsäure lösen sich diese Farbstoffe mit grüner Farbe, die Lösungen geben keine, bzw. nur schwache, undeutliche Absorptionsstreifen und somit unterscheiden sie sich von den Anthrachinonküpenfarbstoffen, welche in Schwefelsäure ausgeprägte Absorptionsspektren mit scharfen Streifen geben.

Das Indirubin gibt rote Lösungen, welche nicht fluorescieren; sein Absorptionsspektrum gibt zwei Streifen, von denen der eine stärker erscheint als der andere. Seine Derivate verhalten sich ähnlich wie die Indigo- und Thioindigoderivate.

Zum Schlusse füge ich die neuesten in diesem Jahre von der I. G. Farbenindustrie A.-G. in den Handel gebrachten Küpenfarbstoffe, welche in meinem Werke nicht angeführt worden sind, bei:

Handelsname	Löslichkeit, Farbe der Lösung	Absorption		In Schwefelsäure		Anmerkung
		in Xylol	in Tetralin	Farbe	Absorption	
Gruppe II						
Indanthrenbraun RR1)	mit gelbroter Farbe gering löslich	undeutlicher Streifen ungefähr 5655	undeutlicher Streifen ungefähr 5685	blau	einseitige Absorption in Rot	
Gruppe III						
Algolbrillantgrün BK Teig	mit grüner Farbe schwer löslich	6730 6110	6755 6130	grün	einseitige Absorption in Rot und Violett	Indigoide Küpenfarbstoff
Algolviolett BBN Algolviolett BFN	mit blauvioletter Farbe löslich	5900 5480	5930 5500	grün	einseitige Absorption in Rot und Violett	Thioindigo-farbstoffe

Handelsname	Löslichkeit, Farbe der Lösung	Absorption		In Schwefelsäure		Anmerkung
		in Xylol	in Tetralin	Farbe	Absorption	
Gruppe III						
Indigosol HB	grünes Pulver nach Oxydation mit blauer Farbe u. rot. Fluorescenz löslich	5890 5405	5915 5430	grün	einseitige Absorption in Rot und Violett	Indigoide Küpenfarbstoff
Algolviolett RFN	mit rotvioletter Farbe löslich	verwaschene Strei- fen ungefähr 5860 5535	verwaschene Strei- fen ungefähr 5875 5550	grün	einseitige Absorption in Rot und Violett	Thioindigo- farbstoff
Indanthrenscharlach B Teig	mit orangegelber Farbe löslich	schwache Streifen 5335 4905	schwache Streifen 5360 4930	grün	einseitige Absorption in Rot 5730 4880 4565 einseitige Ab- sorption in Violett	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Indanthrenbrillant- orange GK Pulv.	mit gelber Farbe auch in der Wärme schwer löslich	4880 4560 schwache ein- seitige Absorption in Violett	4890 4570 schwache ein- seitige Absorption in Violett	grün	schwache ein- seitige Absorption in Rot, starke ein- seitige Absorption in Violett, verdünnt außerdem: 4590	
Indanthrengoldgelb GK	mit gelber Farbe auch in der Wärme schwer löslich	4635 4360	4655 4375	rot	4680 5265 4905 einseitige Ab- sorption in Violett	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Gruppe VI						
Indanthren- marineblau G Teig	mit blauvioletter Farbe löslich	6055 5565 5200	6100 5605 5225	rot	undeutliche Streifen in Grün	
Indanthrenscharlach B Pulv.	mit rosaroter Farbe löslich	5270 4905 4600	5295 4925 4615	konzentriert rot, verdünnt violett	6025 5560 5165 4830	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Gruppe VII						
Indanthren- marineblau R	mit blaugrüner Farbe schwer löslich	6480 5930 5490	6510 5960 5520	violettrot	verwaschene Strei- fen in Orangegelb und Grün	
Indanthrenblau GT Teig	mit violettblauer Farbe löslich	6035 5615 5285	6050 5685 5305	olivgrün	einseitige Absorption in Rot 5835 5465 starke einseitige Absorption in Blau und Violett, ver- dünnt außerdem: 5120 4750	
Indanthrenrubin R	mit orangegelber Farbe schwer lös- lich, fluoresciert orangegelb	verwaschene Streifen ungefähr 5365 4935 4585	verwaschene Streifen ungefähr 5375 4945 4595	orangegelb	verwaschener Streifen ungefähr 4805	
Gruppe VIII						
Indanthrengelb 5 GK Doppelteig	mit lichtgelber Farbe schwer löslich	einseitige Absorption in Violett	einseitige Absorption in Violett	braungelb	5000 4675	
Gruppe IXa						
Indanthrenrotbraun 5 RF	fast unlöslich	—	—	violett	5690	

Handelsname	Löslichkeit, Farbe der Lösung	Absorption		In Schwefelsäure		Anmerkung
		in Xylol	in Tetralin	Farbe	Absorption	
Gruppe IXc						
Indanthrengrün GT	in Xylol und Tetralin unlöslich	—	—	grün	6345 5785 5275 4705 einseitige Ab- sorption in Violett	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Indanthrenoliv GN	mit blauer Farbe sehr gering löslich	—	—	rot	5925 5540 5180 einseitige Ab- sorption in Violett	Anthrachinon- küpenfarbstoff
Indanthrenbraun BR	unlöslich	—	—	grün	einseitige Absorption in Rot und Violett	[A. 123.]

Der molekulare Zustand von Salzen in Lösungen (Schluß)*.

Von Privatdozent Dr. H. ULLICH und Dr. E. J. BIRR.

Chemisches Institut der Universität Rostock.

(Eingeg. 11. Mai 1928.)

(Fortsetzung von S. 1078.)

Faßt man die Frage, ob ein gegebenes Salz bei gegebener Konzentration vorwiegend undissoziierte Moleküle oder freie (evtl. assoziierte) Ionen bildet, als Energieproblem auf, wie wir es oben taten, so wird bei Betrachtung von einem und demselben Salz in verschiedenen Lösungsmitteln allein die Solvatationsenergie ein verschiedenartiges Verhalten bewirken können, da ja die Deformationsenergie durch die Ionen des Salzes bestimmt und vom Lösungsmittel unabhängig ist. Nun lehrt die Erfahrung, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen Lösungsmitteln in sehr verschiedenem Maße dazu neigt, undissoziierte Moleküle zu bilden, also „stark“ oder „schwach“ zu sein. Es gibt Lösungsmittel, in denen schwache Salze nur selten gefunden werden, und andere, in denen schwaches Verhalten durchaus als Regel erscheint. Man kann zweckmäßigerweise Lösungsmittel, die die große Mehrzahl der Salze zu praktisch vollständiger Dissoziation bringen und ihnen so ein sehr gleichförmiges Verhalten aufzwingen, als die „nivellierenden“ bezeichnen, denen die „differenzierenden“ gegenüberstehen, in denen sich der individuelle Charakter der Salze deutlich ausprägt, so daß diese sich in die Gruppen der starken, mittelstarken und schwachen sondern. Zur ersteren Gruppe gehören vor allem Wasser, Formamid, in etwas geringerem Maße auch Methylalkohol, Äthylalkohol, Ammoniak usw., zu den letzteren Aceton, die chlorierten Kohlenwasserstoffe und viele andere. Im ganzen scheinen die nivellierenden Lösungsmittel mehr unter den Flüssigkeiten hoher Dk gefunden zu werden, die differenzierenden im Gebiet niederer Dk, doch liegt ein ausgesprochener Parallelismus mit der Dk nicht vor, wie schon aus dem sehr verschiedenartigen Verhalten von Äthylalkohol und Ammoniak einerseits, Aceton andererseits folgt, die fast gleiche Dk haben. Es ist zu erwarten, daß dipolfreie Lösungsmittel, wie Benzol, nur noch solche Salze zur weitgehenden Dissoziation zu bringen vermögen, die

auch im Schmelzfluß stark dissoziiert sind, da in dipolfreien Lösungsmitteln die Solvatationsenergie nicht mehr große Beträge erreichen kann. Überhaupt muß auf die Solvatationsenergie das Dipolmoment (oder genauer: die spezifische Polarisierung¹⁵⁾) der Flüssigkeitsmoleküle von ausschlaggebendem Einfluß sein; da die Dk aber eine komplizierte Funktion des Dipolmomentes ist (weil vielfach Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle eintritt, die die Dk niedriger ausfallen läßt als dem Dipolmoment entspricht), so ist es verständlich, daß das hier betrachtete Verhalten nicht einfach mit der Dk zusammenhängt.

Im Gegensatz dazu fanden wir, daß die Abweichungen von den Grenzesetzen, die wir auf „Assoziation“ zurückführen, eindeutig von der Dk abzuhängen scheinen, wie auch die Berechnung von H. Müller zeigt. Wir hatten es ja hier mit der Wechselwirkung solvatisierter Ionen zu tun. Übrigens ist es charakteristisch, daß die „differenzierenden“ Lösungsmittel gerade diejenigen sind, die in besonders geringem Maße zur Bildung fester Solvate fähig sind. Diese Feststellung bestätigt den wesentlichen Einfluß der Solvatationsenergie auf das Verhalten der gelösten Salze.

Es sei noch angemerkt, daß die Wichtigkeit der Dipoleigenschaften der Solvensmoleküle für das Entstehen undissoziierter Moleküle voraussehen läßt, daß geringe Zusätze von stark polaren Molekülen (z. B. Wasser) zu wenig polaren („differenzierenden“) Lösungsmitteln das Verhalten gelöster Salze stark beeinflussen. Die Ionen fangen die H₂O-Moleküle gleichsam aus dem Lösungsmittel heraus und hydratisieren sich mit ihnen. Dadurch kann nicht nur die „Stärke“ eines Salzes erhöht, sondern auch, infolge Verringerung der Konzentration der undissoziierten Moleküle, seine Löslichkeit heraufgesetzt werden, beides Erscheinungen, die schon vielfach beobachtet, aber unseres Wissens noch nicht zum Gegenstand einer systematischen Untersuchung gemacht wurden.

D. Konzentrierte Lösungen.

Wir wenden uns nunmehr den konzentrierten Lösungen zu, womit wir, wie in der Einleitung bemerkt,

* Der 1. Teil erschien in Heft 18 (S. 443) und in Heft 19 (S. 467) dieser Zeitschrift.

¹⁵⁾ Siehe Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 113, 1 [1924].