

Zusammenhänge zwischen Chromophor- und Valenztheorien

Von Priv.-Doz. Dr. MAX PESTEMER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Eingeg. 20. April 1937

1. Die klassische Chromophortheorie.

C. Graebe und H. Liebermann¹⁾ stellten als wesentliche Eigenschaft gefärbter organischer Verbindungen 1868 die Tatsache fest, daß sie reduzierbar sind und dadurch entfärbt werden. Daher nahmen sie unter anderem „Elemente mit ungesättigten Valenzen“ in diesen Verbindungen an. O. N. Witt²⁾ ordnete dann 1876 die Farbe bestimmten farbstoffgebenden Gruppen, den Chromophoren, zu und bezeichnete Körper, in denen solche enthalten sind, als Chromogene. Durch den Eintritt salzbildender Gruppen, Auxochrome genannt, in Chromogene entstehen Farbstoffe mit der Fähigkeit des Aufziehens auf der Faser. Durch den Eintritt der Auxochrome in das Molekül wird außerdem die Farbe vertieft. Chromophore sind z. B. $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$; Auxochrome: $-\text{NH}_2$ und $-\text{OH}$.

R. Nietzki³⁾ faßte die Chromophortheorie in der Aussage zusammen, daß die Farbe von Kohlenstoffverbindungen durch ihre Struktur, und zwar durch das Vorkommen gewisser, meist mehrwertiger Gruppen, die stets aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt sind, im Molekül bedingt ist. Da diese Gruppen alle befähigt sind, H-Atome aufzunehmen, sind sie ungesättigte Radikale. Er reihte zu den oben genannten noch die $-\text{C}=\text{C}$ -Gruppe als Chromophor. Vor allem zeigte er, daß die Carbonylgruppe im geschlossenen Kohlenstoffring eine besondere Bedeutung als Chromophor hat, und daß sich dem Typus der Doppelketone, Chinone, eine große Zahl von Farbstoffen unterordnen läßt (sog. Chinon-Theorie der Farbstoffe).

W. N. Hartley und Mitarb.⁴⁾ dehnten die Untersuchungen über die Lichtabsorption durch Substanzen auf das ultraviolette Gebiet aus, wo sie nicht mehr wie im sichtbaren Spektralgebiet Anlaß zu physiologisch wahrnehmbarer Farbigkeit gibt. Als Chromophore wurden in diesem Gebiet das gebundene Jodatom, vor allem aber der Benzolkern neu erkannt.

Diese erste, meist nach Witt benannte Chromophortheorie beschränkte sich auf organische Verbindungen und kam mit den von Kekulé 1864 abgeschlossenen Vorstellungen der gegenseitigen Absättigung von Valenzeinheiten und den sich daraus ergebenden Konstitutionsformeln, aber auch mit der Annahme der Konstanz der Valenzzahl der einzelnen Atome im wesentlichen vollkommen aus. Diese „klassische Chromophortheorie“ verdankt ihr Entstehen hauptsächlich der erfahrungsgemäßen Zuordnung der Lichtabsorption zu bestimmten Konstitutionen, besonders den Doppelbindungen im Molekül. Darüber hinaus finden wir doch auch schon in ihr eine Verknüpfung des Chromophorbegriffs mit bestimmten valenzchemischen Vorstellungen, wie wir sie im folgenden für die Valenzzahl einerseits, für die Valenzkräfte andererseits besprechen wollen.

¹⁾ C. Graebe u. H. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 1, 106 [1868].

²⁾ O. N. Witt, ebenda 9, 522 [1876]; 21, 325 [1888].

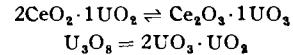
³⁾ R. Nietzki: Chemie der organ. Farbstoffe, 3. Aufl. Berlin 1897.

⁴⁾ W. N. Hartley u. Mitarb., Proc. Roy. Soc., London 1881, 1; Phil. Trans. 1885, 471; Trans. Chem. Soc. 58, 641 [1888]; 78, 695 [1898]; 77, 846 [1900].

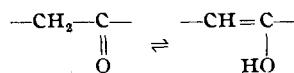
2. Valenzzahl, Koordinationszahl und Chromophorbegriff.

a) Valenzzahl und Farbe.

Für die Betrachtungen der Farbe anorganischer Verbindungen war die hier vorherrschende, noch von Berzelius stammende und vor allem von Frankland (1852) betonte Lehre von der wechselnden Valenzzahl von Bedeutung. K. A. Hofmann⁵⁾ führte die konstitutive Färbung anorganischer Verbindungen geradezu auf die Fähigkeit der Bestandteile zurück, ihre Oxydationsstufe unter der Einwirkung von Lichtschwingungen auszuwechseln, z. B. in den Doppel-salzen:



Eine ähnliche Vorstellung von der Lichtabsorption, als bedingt durch den Wechsel von Valenzen, vertraten eine Zeitlang Baly und v. Bayer⁶⁾, die diese in organischen Verbindungen nicht auf bestimmte Atomgruppen, sondern auf das Bestehen gewisser dynamischer Schwingungszustände im Molekül zurückführten, z. B. auf den Wechsel zwischen Keto- und Enolform beim Acetessigester:



Valenztheoretisch sind diese Auffassungen sicherlich im Zusammenhang mit der Oscillationshypothese Kekulés⁷⁾, der dauernden Wechsel der zweiten Bindungen innerhalb des Benzolrings annahm, um so die Nichtexistenz zweier Ortho-Derivate, die nach der einfachen Kekulé-Formel zu erwarten wären, zu erklären. Die Tatsachen, daß es, wie z. B. Lowry und Desch⁸⁾ zeigten, Umwandlungsvorgänge gibt, bei denen keine Absorption auftritt, und daß allgemein die Lichtabsorption chemischen Stoffen, aber keineswegs immer chemischen Vorgängen eigentlich ist, führten bald zum Verlassen dieser Theorien zugunsten neuerer, die im folgenden besprochen werden.

W. Biltz⁹⁾ hat in seiner zusammenfassenden Arbeit über die Farben anorganischer Verbindungen die von Hofmann gegebenen Beispiele von Mischverbindungen mit Elementen verschiedener Valenzzahlen um viele weitere vermehrt und gezeigt, daß sie alle tiefer gefärbt sind als die Stammverbindungen. Er führt aus, daß die Zahl der betätigten Valenzen für die Farbigkeit von entscheidender Bedeutung ist. Eine große Zahl anorganischer Verbindungen läßt sich nämlich in zwei Gruppen ordnen: solche, bei denen die „normale“ Valenzzahl die höchste ist und bei denen Betätigung einer geringeren Zahl von Valenzen in „Subverbindungen“ zu Farbvertiefung führt, wie etwa:

⁵⁾ K. A. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 342, 373 [1905]; Lehrb. d. Experimentalchemie, Braunschweig 1918, S. 609.

⁶⁾ E. C. Baly u. Mitarb., J. chem. Soc. London 85, 1029 [1904]; 87, 185, 766 [1905]; 88, 489, 502 [1906]; Z. physik. Chem. Abt. A. 55, 485 [1906].

⁷⁾ A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. 162, 86 [1872].

⁸⁾ T. M. Lowry u. C. M. Desch, J. chem. Soc. London 95, 807 [1909].

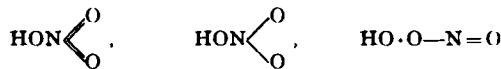
⁹⁾ W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 127, 169 [1923].

CaCl_2 (farblos) $\rightarrow \text{CaCl}$ (rubin- bis violetttrot) oder CrO_3 (rot) $\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ (grün) $\rightarrow \text{Cr}_4\text{O}_5$ (schwarz) $\rightarrow \text{CrO}$ (schwarz), oder umgekehrt solche, bei denen von der „normalen“ ansteigende Valenzzahlen Farbvertiefung in den „Superverbindungen“ bewirken, wie etwa: MnO (grüngrau bis blaßgelb) $\rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (braunschwarz) $\rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ (schwarzbraun) $\rightarrow \text{MnO}_2$ (schwarz).

Für die gefärbten anorganischen Ionen ist es charakteristisch, daß sie Elementen angehören, deren Atome in verschiedenen Oxydationsstufen, also mit wechselnder Valenzzahl, auftreten können, die als „Übergangselemente“ in der Mitte der vierten bis sechsten Horizontalreihe des Periodischen Systems ihren besonderen Platz einnehmen. Die Farbigkeit dieser Ionen hat schon *M. Carey Lea*¹⁰⁾ als ordnendes Prinzip für die Stellung der Elemente in seinem periodischen System benutzt und das Farbengesetz aufgestellt: „Kein Element, welches in allen Wertigkeitsstufen gefärbte Ionen zeigt, kann in der gleichen natürlichen Gruppe mit Elementen, die farblose Ionen haben, vereinigt werden.“

b) Koordinationszahl und Chromophorbegriff.

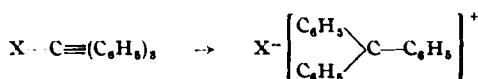
In seinem allgemeinen Überblick über die Zusammenhänge von Absorption und Konstitution hat *A. Hantzsch*¹¹⁾ auf die Bedeutung der *Wernerschen Koordinationstheorie* für die Erklärung der Farbänderungen in wäßrigen Lösungen hingewiesen. Am deutlichsten kommt dies in seinen Vorstellungen über die Existenzformen der Säuren zum Ausdruck. Nach den Messungen von *K. Schäfer*¹²⁾ lassen sich z. B. die verschiedenen Absorptionskurven der Salpetersäure bei verschiedener Verdünnung mit Wasser, auf Grund der alten konstitutionschemischen Schreibweise etwa als:



geschrieben, weder unter dem Gesichtspunkt der Dissoziation, noch dem der Hydratation befriedigend erklären. In Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsmessungen entspricht die Absorptionsänderung der Verschiebung eines Gleichgewichtes zwischen zwei isomeren Formen, der echten und der Pseudosäure, das mit dem Hydrationszustand eng verknüpft ist. Auf Grund der *Wernerschen Koordinationstheorie* kommen ihnen nach *Hantzsch* die Formeln zu:



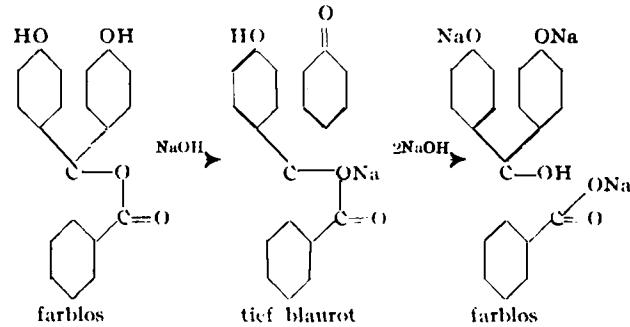
Bei den Triphenylmethylhaloiden kommt ebenfalls dem Übergang vom Pseudosalz zum echten Carboniumsalz eine Änderung im koordinativen Aufbau des Moleküls zu, in dem bei diesem das Halogenatom als Ion in die zweite Sphäre hinaustritt:



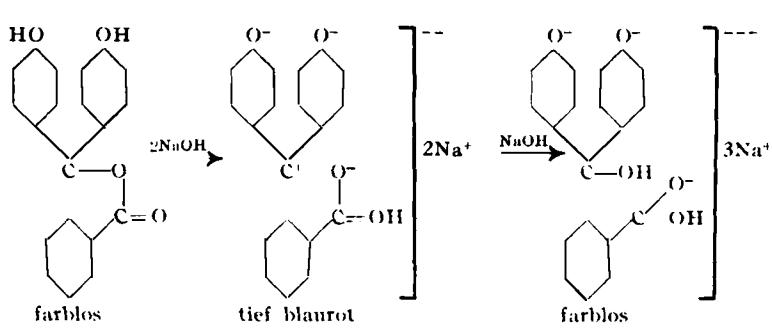
Nach *Werner* und *Pfeiffer*¹³⁾ verstehen wir nun unter der Koordinationszahl eines Elementaratoms in einer Molekülverbindung diejenige Zahl, die uns angibt, wie viele Atome mit ihm insgesamt, sei es durch Haupt-, sei es durch Nebenvalenzkräfte direkt (in erster Sphäre) verknüpft sind. Für Kohlenstoff beträgt die

maximale Koordinationszahl 4 und fällt mit seiner maximalen Hauptvalenzzahl zusammen, wodurch sich nach *Werner* der strukturell einfache Bau der Kohlenstoffverbindungen erklärt. In den Carboniumsalzen erreicht das zentrale C-Atom jedoch seine maximale Koordinationszahl nicht, da es, worauf *Hantzsch*¹⁴⁾ ausdrücklich hinwies, koordinativ nur dreizählig ist. Mit diesem koordinativen Ungesättigtsein ist nun eine deutliche Farbvertiefung beim Übergang in die echte Salzform verbunden.

Aus der Erkenntnis der umfassenden Bedeutung des koordinativ ungesättigten Zustandes für das Auftreten von Farbe schufen *Dillhey* und *Wizinger*¹⁵⁾ ihre neue Chromophortheorie, indem sie allgemein als Chromophore koordinativ ungesättigte Einzelatome definierten. Tatsächlich sind in allen chromophoren Gruppen infolge der mehrfachen Bindungen koordinativ ungesättigte Atome enthalten, darüber hinaus aber ordnen sich die von *Pfeiffer*¹⁶⁾ als Chromophore erkannten freien Radikale zwangsläufig dieser Definition ein. Im besonderen betont die *Dillhey-Wizinger*-theorie die große Verstärkung der Lichtabsorption beim Übergang eines koordinativ ungesättigten Atoms in den ionoiden Zustand. Damit überwand sie eine Unzulänglichkeit der Chinontheorie, in der der Zusammenhang zwischen ionoidem Zustand und der damit verbundenen Farbvertiefung nicht zum Ausdruck kam. Die höhere Leistungsfähigkeit der neuen Theorie kann man an Hand der Farbumschläge des Phenolphthaleins gut vor Augen führen. Diese Substanz gibt mit verd. Natronlauge eine tiefblaurote Farbe, die bei Zusatz von konz. Lauge wieder verschwindet. Die Chinontheorie erklärt dies durch Entstehen eines chinoiden Ringes bei Umwandlung der Lactonform in die Säureform. Durch Anlagerung weiterer NaOH-Moleküle wird der chinoide Ring infolge der Carbinolbildung wieder in einen benzoiden rückverwandelt:



Nach der koordinativen Auffassung jedoch tritt Ionisierung des Moleküls ein, und verantwortlich für die Farbe ist das koordinativ ungesättigte mittlere C-Atom, das außerdem innermolekular gegen die Carboxylgruppe ionisiert ist. Durch die Carbinolbildung wird dann die chromophore Lücke gefüllt und die innermolekulare Salzbildung aufgehoben:



¹⁰⁾ *M. Carey Lea*, Z. anorg. allg. Chem. **9**, 312 [1895].

¹¹⁾ *A. Hantzsch*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **18**, 473 [1912]; **28**, 221 [1923].

¹²⁾ *K. Schäfer*, Z. anorg. allg. Chem. **97**, 289 [1916]; diese Ztschr. **33**, 28 [1920].

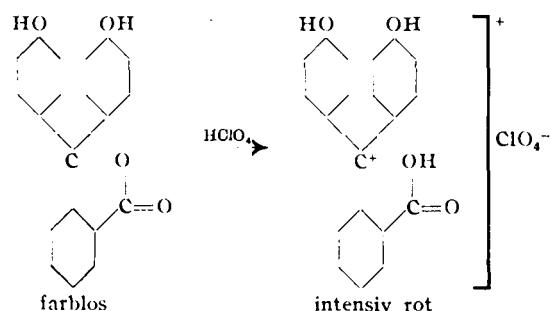
¹³⁾ *A. Werner*: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, 4. Aufl. Braunschweig 1920. *P. Pfeiffer*: Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. Stuttgart 1927.

¹⁴⁾ *A. Hantzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2630 [1921].

¹⁵⁾ *W. Dillhey* u. *R. Wizinger*, J. prakt. Chem. [2] **118**, 321 [1928]. *R. Wizinger*: Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn 1933.

¹⁶⁾ *P. Pfeiffer*, Liebigs Ann. Chem. **376**, 292 [1910]; **383**, 92 [1911]; **412**, 233 [1917].

Es leuchtet ein, daß die Darstellung mit den Koordinationsformeln die zwangslässere ist, da sie den Ionisationsvorgängen Rechnung trägt. Darüber hinaus gelingt aber mit den Koordinationsformeln auch die Beschreibung der Halochromieerscheinung des Phenolphthaleins (das z. B. mit Perchlorsäure intensiv rot wird), die mit der Strukturformel unmöglich ist:



Der Einfluß von Substituenten wird nach *Dilthey* und *Wizinger*¹⁵⁾ von dem Gesichtspunkt aus dargestellt, daß für die Farbsalze in erster Linie der Einfluß auf die Ionisierung, also der positive und negative Charakter, von Bedeutung ist. Die auf die Farbe wirkenden Substituenten werden eingeteilt in positivierende Auxochrome: $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$, die die Farbe in positiven Ionen vertieft, und in negativierende, sog. Antiauxochrome: $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $>\text{C=O}$, $>\text{SO}_2$, $>\text{C≡N}$, $>\text{N=N}$, $>\text{C=N}$, die sie in negativen Ionen mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom vertieft. Da in erster Näherung der ionogene Charakter dieser Substituenten auch die Ursache für die Fähigkeit, auf der Faser aufzuziehen, ist, schließt sich der so definierte Auxochromebegriff unter Erweiterung sinngemäß an den von *Witt*²⁾ gegebenen an. Daß sich unter den als Auxochrome und Antiauxochrome angeführten Gruppen solche befinden, die selbst als Chromophore anzusprechen sind, ist nicht von Bedeutung, da die Absorption von Ionen oder von Substanzen mit sog. innermolekular ionoidem Zustand überwiegend durch die elektrisch polaren Farbzentren bestimmt wird.

3. Das Verhalten der Valenzkräfte beim Auftreten von Chromophoren und die Bedeutung des chemisch ungesättigten Zustandes.

Neben den Vorstellungen über die Valenz- bzw. Koordinationszahl, das heißt der Angabe der molaren Proportionen bzw. der Raumerfüllung in den Verbindungen, sind in den vorbesprochenen Theorien in verschiedenem Maße auch solche über das Verhalten der Valenzkräfte inbegriffen; denn alle genannten Autoren bringen die Tatsache zum Ausdruck, daß die Chromophore ihre Valenzkräfte nicht voll betätigen, daher ungesättigt und chemisch reaktionsfähig sind. Die hervorstechendste Eigenschaft gefärbter organischer Körper, ihre Reduzierbarkeit, wurde ja schon von *Graebe* und *Liebermann*¹⁾ hervorgehoben. Von Interesse sind aber vor allem Untersuchungen, die über die qualitativen, rasch zu überblickenden Zusammenhänge, daß Chromophore allgemein reaktionsfähige Gruppen bzw. Zentren sind, hinaus quantitativ diese Beziehungen verfolgen. So wies *H. Staudinger*¹⁷⁾ für die C=O -Derivate nach, daß ihre Farbigkeit und ihre Reaktionsfähigkeit mit Diphenylketenen konform gehen. *W. Herold*¹⁸⁾ zeigte, daß bei den verschieden substituierten C=O -Verbindungen mit stärkerer Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren Wellen das Reaktionsvermögen mit OH-haltigen Substanzen

zu Halbacetalen zunimmt. Nach *Ramart-Lucas* und *Cornubert*¹⁹⁾ hat bei den Alkyl- und Allyl-Cyclohexanonen die bathochrome Verschiebung (nach längeren Wellen) der Lichtabsorption durch Alkylierung eine erhöhte Geschwindigkeit der Oximbildung zur Folge. Dasselbe ist nach *Ramart-Lucas* und *Trivedi*²⁰⁾ bei den Methylzimtsäuren und ihrer Verseifungs- bzw. Veresterungsgeschwindigkeit der Fall, ferner nach *Ramart-Lucas*²¹⁾ bei den normalen einbasischen Fettsäuren und ihrer Veresterungsgeschwindigkeit und nach *M. Grunfeld*²²⁾ bei verschiedenen Alkylaminen und ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit Malonestern. *M. Grunfeld*²³⁾ konnte weiter zeigen, daß nicht nur bei Variationen der Substituenten, sondern auch des Lösungsmittels dieselbe Parallelität erhalten bleibt. Desgleichen wiesen *G. Scheibe*, *E. Felger* und *G. Rößler*²⁴⁾ nach, daß die Lage des Bandenschwerpunktes von Jodäthyl in derselben Reihenfolge durch verschiedene Lösungsmittel nach längeren Wellen verschoben wird, wie dessen Reaktionsgeschwindigkeit mit Triäthylamin zu Tetraäthylammoniumjodid steigt.

Eine Verallgemeinerung dieser Gleichartigkeit im Grad des Ungesättigtheits und der Farbe, die sich an bestimmten Körperklassen und ihren Reaktionen aufzeigen ließ, ist nicht möglich. *H. Kauffmann*²⁵⁾ hat einige deutliche Gegenbeispiele angeführt, in denen von Parallelismus keine Rede sein kann. Man muß dabei nach *J. Lifschitz*²⁶⁾ berücksichtigen, daß vor allem nur die der betreffenden Absorptionsbande zugehörige chromophore Gruppe in ihrem chemischen Verhalten betrachtet werden darf. Weiter unterscheidet er neben chemisch und koordinativ ungesättigten sog. absolut ungesättigten Gruppen mit Kraftfeldern, die an ihrer Betätigung durch sterische Gründe gehindert sind.

Allgemein dürfte man die Verhältnisse wohl so ausdrücken können, daß man infolge der erhöhten Reaktionsfähigkeit von Substanzen, die im Sichtbaren und im Quarzultraviolet Lichtabsorption zeigen, deren Chromophoren ungesättigte Valenzkräfte zuschreibt. Da die chemische Absättigung jedoch sowohl von der reagierenden zweiten Komponente, als auch von den sterischen Bedingungen des eigenen Moleküls abhängt, ist damit erst ein Faktor für die chemische Reaktionsfähigkeit bestimmt, deren weitere den Parallelismus zwischen Lage der Absorptionsbanden und Reaktionsgeschwindigkeit unterbinden können.

Es fehlte nun nicht an Versuchen, die unvollständige Valenzabsättigung durch besondere Aussagen über die Valenzkräfte zu verdeutlichen, um sie auf Grund deren in besonderen Fällen wieder voraussagen zu können. Schon *Thiele* hatte 1899 zur Erklärung des chemischen Verhaltens konjugierter Doppelbindungen das Auftreten von Partialvalenzen angenommen. *H. Kauffmann*²⁷⁾ beschreibt in seiner allgemeinen Valenzlehre die Valenzkräfte durch Kraftfelder zwischen den Atomen. Die Partial- und Nebenvalenzen kennzeichnet er durch starke Streuung des Valenzfeldes. Der ungesättigte Zustand als Ursache für das Auftreten von Chromophoren wird als durch die Zersplitterung der Valenz von C-Atomen gegeben angenommen. Dadurch wird die Farbigkeit von Doppelbindungsgruppen grundsätzlich auf dieselbe Ursache zurückgeführt, wie etwa die der Carboniumverbindungen. Charakteristische Fort-

¹⁵⁾ *Ramart-Lucas* u. *Cornubert*, Bull. Soc. chim. France [4] 53, 744 [1933].

¹⁶⁾ *Ramart-Lucas* u. *Trivedi*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 195, 783 [1932].

¹⁷⁾ *Ramart-Lucas*, ebenda 195, 726 [1932].

¹⁸⁾ *M. Grunfeld*, ebenda 194, 1083 [1932].

¹⁹⁾ *M. Grunfeld*, Ann. Chim. [10] 20, 304 [1933].

²⁰⁾ *G. Scheibe*, *E. Felger* u. *G. Rößler*, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1416 [1927].

²¹⁾ *H. Kauffmann*, ebenda 50, 635 [1917].

²²⁾ *J. Lifschitz*, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 16, 101 [1916]; Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 906 [1917].

²³⁾ *H. Kauffmann*: Die Valenzlehre. Stuttgart 1911.

schrifte erzielte diese Theorie in der Beschreibung der Zusammenhänge zwischen dem Einfluß und der Stellung der Auxochrome zu den Chromophoren und im einzelnen z. B. bei der Beschreibung der Farbigkeit der Fulvene und Fulgide.

In besonderer Weise bringt A. Burawoy²⁸⁾ den ungesättigten Charakter der Doppelbindung zur Darstellung. Er schließt aus der großenordnungsmäßig gleichen Stärke der Absorptionsbanden der freien Radikale und der Doppelbindungsgruppen auf das Vorliegen von Radikalen, sog. Biradikalformen, auch in diesen. Durch Annahme eines Gleichgewichts zwischen einer gesättigten, nicht absorberenden Form mit einer absorptionsbereiten Biradikalform in den Doppelbindungsgruppen gelingt es, eine Erklärung für die verschiedenen Intensitäten der Absorptionsbanden zu geben.

Wiederum auf andere Art führt auch R. Reinicke²⁹⁾ die Farbigkeit auf ungesättigte Valenzkräfte zurück, indem er sie bestimmt gerichteten, schwachen Nebenvalenzen zuordnet. Das Auftreten dieser Kräfte vermag er dadurch zu erklären, daß er das Kraftfeld des C-, N- und O-Atoms durch Tetraeder mit bestimmt gerichteten, aus Kristallstrukturen abgeleiteten starken Haupt- und schwachen Nebenvalenzkräften darstellt. Im Benzol, vor allem aber im Graphit ergibt sich dann infolge der besonderen Art der Tetraederverkettung die Wirksamkeit der Nebenvalenzkräfte, auf die die Farbe zurückzuführen ist.

Wie sehr nun auch die geschilderten Chromophortheorien voneinander abweichen und wie schwer ein Urteil zu fällen ist, welcher valenzchemischen Betrachtungsweise man den größeren Wert zuerkennen soll, so kann man doch die gemeinsamen Züge deutlich erkennen. Chemisch ungesättigtes Verhalten und daher noch freie Valenzkräfte ordnen diese Theorien jedenfalls dem Auftreten selektiver Lichtabsorption im Sichtbaren und Quarzultraviolet zu. Eine Vertiefung durch Zurückführen auf gemeinsame Ursachen wird das Bild erfahren, wenn wir sehen, wie diese Erscheinungen unter Berücksichtigung der modernen Kenntnisse über den Mechanismus der Lichtabsorption, die eng mit denen über Atom- und Molekülbau verknüpft sind, zur Darstellung kommen.

4. Chromophortheorie auf Grund der neueren Anschauungen über Atombau und der Elektronentheorie der Valenz.

Die vorbeschriebenen Theorien gehen von fast ausschließlich chemischen Gesichtspunkten aus und verzichten — soweit sie neueren Datums sind, bewußt — auf ein Eingehen auf den Mechanismus der Lichtabsorption, wie er von Seiten der physikalischen Forschung seit der Aufstellung des Lenard-Rutherford-Bohrschen Atommodells (1903—1913) erkannt wurde. Nach dieser sind Chromophore Atome oder Atomkomplexe, deren Elektronen unter Aufnahme von Strahlung in energiereichere Quantenzustände übergehen und dadurch zur Entstehung von Absorptionsbanden bestimmter Form, Intensität und spektraler Lage Anlaß geben. Die Entwicklung dieses Chromophorbegriffs, der hauptsächlich auf V. Henri³⁰⁾ zurückgeht, führt letztlich dazu, daß jedes Atom, Molekül und Ion mit Ausnahme des H-Ions chromophore Wirksamkeit zeigen kann, da sie ja alle Valenzelektronen enthalten, die grundsätzlich in höhere Quantenzustände übergehen können. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß man bei Ausdehnung der Absorptionsmessung über das Quarz-

ultraviolet hinaus ins Schumann-Gebiet (bei kleineren Wellenlängen als etwa 1900 Å) auch für Verbindungen, die im bisherigen Sinne keine Chromophore enthalten, sogar auch für die aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffe Absorption nachweisen konnte. Der Chromophorbegriff behält also seine Bedeutung als besondere konstitutive Eigentümlichkeit nur dann, wenn wir ihn auf ein bestimmtes Spektralgebiet, nämlich auf das Sichtbare und das Quarzultraviolet, beschränken (λ : 8000 bis 1900 Å). Im Hinblick auf den Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen, von denen für die Lichtabsorption in diesem Gebiet nur die letzteren in Frage kommen, muß nun die Chromophortheorie sich bemühen, das Auftreten von Lichtabsorption nicht auf bestimmte Konstitutionen von Atomen schlechthin, sondern auf bestimmte Elektronenanordnungen bzw. -zustände zurückzuführen. Dafür sind die Ausführungen Ladenburgs³¹⁾ über die Verteilung der gefärbten Ionen im Periodischen System von grundlegender Bedeutung (1920). Jene Atomionen, bei denen nämlich infolge der Ionisation die Konfiguration der Elektronengruppen des benachbarten Edelgases vollständig hergestellt wird, zeigen ceteris paribus eine weitaus bei kürzeren Wellen, meist außerhalb des Quarzultravioletts liegende Lichtabsorption als die Ionen jener Elemente, bei denen dies nicht der Fall ist. Diese sog. Übergangselemente in der Mitte der vierten bis sechsten Horizontalreihe des Periodischen Systems zeigen Absorption meist bis ins Sichtbare offenbar infolge ihrer unvollständig besetzten Elektronengruppen. Da dies auch die Ursache für ihre wechselnde Valenz ist, erkennen wir hier den Zusammenhang mit den in Abschnitt 2a besprochenen Beziehungen zwischen Valenzzahl und Farbe. Nehmen wir als allgemein gültig an, daß der Übergang von Elektronen aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand über um so kleinere Energiesprünge erfolgt, je höher dieser Grundzustand liegt, da ja die Energiestufen bzw. Elektronenterme um so näher aneinanderrücken, je höher sie liegen, so entspricht nach der Bohr-Einsteinschen Beziehung einer Lichtabsorption bei relativ größeren Wellenlängen (kleineren Frequenzen, also im Sichtbaren und Quarzultraviolet) eine kleinere Energiedifferenz und somit ein energetisch höherer Grundzustand. Es muß also in diesen Ionen der Übergangselemente infolge ihrer unvollständigen Elektronenkonfiguration eine Lockerung von Elektronen aufgetreten sein im Vergleich zu denen der Edelgase bzw. der edelgasähnlichen Ionen, deren Elektronenkonfiguration sich durch vollständige Besetzung aller in Frage kommenden Gruppen kennzeichnet.

„Gelockerte Valenzelektronen“ waren es aber auch, die J. Stark³²⁾ nach seiner Valenzlehre auf elektrostatischer Basis (1908) als die Zentren der Absorption in Verbindungen ansah. Und zwar verstand er unter gelockerten Valenzelektronen solche, die einerseits nicht an ein fremdes Atom gebunden sind, andererseits durch die Annäherung abstoßender fremder Valenzelektronen von ihrem Sitz auf ihrem Atom um einen gewissen Betrag fortgedrängt und somit gelockert sind. Da bei Doppel- und Mehrfachbindung mehrere Valenzelektronen nahe herantreten, fand ihre chromophore Wirkung eine ausreichende physikalische Deutung.

Eine zwangsläufige Verbindung des Auftretens gelockerter Valenzelektronen mit bestimmten Konstitutionen läßt sich nun auf Grund der Elektronentheorie der Valenz, wie sie von Kossel (1916) und Lewis (1923) entwickelt wurde, aufzeigen. W. Kossel³³⁾ hatte die Bedeutung der Elektronen-

²⁸⁾ A. Burawoy, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3155 [1930]; Z. physik. Chem. Abt. A, **166**, 393 [1933].

²⁹⁾ R. Reinicke, ebenda, Abt. B, **26**, 165 [1934].

³⁰⁾ V. Henri: Etudes de Photochimie. Paris 1919, S. 181; Structure des molécules. Paris 1925.

³¹⁾ R. Ladenburg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **26**, 262 [1920].

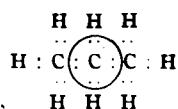
³²⁾ J. Stark, Jb. Radioaktivität u. Elektronik **5**, 132, 148 [1908]; Physik. Z. **9**, 10 [1908].

³³⁾ W. Kossel, Ann. Phys. **49**, 229 [1916]; Naturwiss. **7**, 339, 360 [1919]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **26**, 314 [1920].

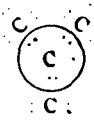
konfiguration der Edelgase als der valenzmäßig gesättigten Gebilde für die Valenzlehre erkannt, indem er die Ionisierung und damit die heteropolare Valenzbetätigung der Elemente als deren Bestreben kennzeichnete, die Elektronenhüllen ihrer Atome durch Elektronenaufnahme oder -abgabe in die der benachbarten Edelgase umzuwandeln. Die Valenzzahl ergibt sich dabei als die Änderung der Elektronenzahl und damit als die Ladungszahl des Atoms. G. N. Lewis³⁴⁾ übertrug diese Anschauung auf die homöopolare Bindung, die er als das Bestreben des Atoms kennzeichnete, durch Bildung gemeinschaftlicher Elektronenhüllen mit anderen Atomen in ihnen Edelgaskonfiguration zu erreichen. Da es sich bei den meisten Atomen der in organischen Verbindungen auftretenden Elemente dabei um Achterkonfigurationen handelt, spricht man kurz von der Oktett-Theorie.

Beachtet man nun weiter die große Rolle, die nach K. Fajans³⁵⁾ bei Anionen auch mit abgeschlossener Edelgashülle deren Deformation durch die elektrostatischen Kräfte des Kations spielt, die durch Lockerung der Elektronen wiederum zu chromophorer Wirkung führen kann, so wird man allgemein von „ungestörter Edelgasanordnung“ nur sprechen, wenn diese weder durch Fehlen von Valenzelektronen noch auch in ihrer Symmetrie durch asymmetrische Valenzkraftfelder gestört erscheint.

Ich möchte hier im Anschluß an frühere Arbeiten³⁶⁾ zeigen, wie man aus diesem Gesichtspunkt das Auftreten von Chromophoren als Folge bestimmter Konstitution in organischen Verbindungen einheitlich mit dem in anorganischen nachweisen kann. Betrachten wir als Grenzfall der ungestörten Oktett-Anordnung in organischen Verbindungen die C-Atome der aliphatischen Grenzkohlenwasserstoffe, deren Lichtabsorption auch am weitesten im Schumann-Ultraviolet liegt, so kann deren Elektronen-anordnung, die durch die Formel:



symbolisiert wird, erstens gestört werden durch Fehlen von Elektronen, wie in den freien Radikalen oder bei den heteropolaren organischen Verbindungen, wie sie in Abschnitt 2b besprochen wurden. Zeigt doch z. B. sowohl im Triphenylmethyl wie im Triphenylmethyl-Ion das zentrale C-Atom nur sieben Valenzelektronen in seiner Hülle:



Die starke Deformation, die das Ion durch seinen gegenpoligen Partner erfährt, gegenüber dem freien Radikal erklärt die Intensivierung der Farbe bei Ionisation, die Dilthey und Wizinger¹⁵⁾ als wesentlichen Bestandteil ihrer Chromophortheorie hervorgehoben haben. Zweitens kann eine Deformation der Oktette bedingt sein durch das Auftreten innermolekularer, unvollständig gesättigter Kraftfelder in Analogie zu der Wirkung der von Fajans³⁵⁾ besprochenen zwischenmolekularen Kraftfelder der Ionen und Lösungsmittelmoleküle.

³⁴⁾ G. N. Lewis: Die Valenz und der Bau der Atome, übersetzt, Braunschweig 1927.

³⁵⁾ K. Fajans, Naturwiss. 11, 166 [1923].

³⁶⁾ M. Pestemer u. P. Bernstein, Z. anorg. allg. Chem. 228, 121 [1935]; Kap. 10 in R. Kremann: Zusammenhänge zwischen physikal. Eigenschaften u. chem. Konstitution. Dresden und Leipzig 1937.

Auch hier sind an die Stelle der in Abschnitt 3 besprochenen rein chemischen Vorstellungen über die Valenzkraftfelder neuere Anschauungen auf Grund physikalischer Untersuchungen, besonders ausgebaut durch die Quantentheorie, getreten, die z. B. H. A. Stuart³⁷⁾ in systematischer Darstellung wiedergibt. Danach wird die Ionenbindung durch die Coulombsche Anziehung zwischen den elektrisch geladenen Ionen also durch elektrostatische Kräfte bewirkt. Die in der Lewisschen Oktett-Theorie durch die Gemeinsamkeit zweier Elektronen zum Ausdruck kommende homöopolare Bindung zwischen zwei Atomen kommt durch die Absättigung der Resonanzkräfte symmetrischer Eigenfunktionen der Elektronen, also infolge der durch bewegte Ladungen gegebenen Kräfte elektromagnetischer Natur zustande. (Vgl. z. B. H. Fromherz³⁸⁾). Da die Bindungsbetätigung unter diesen Umständen antiparallele Eigendrehung (Spin) der betreffenden Elektronen erfordert, spricht man auch von der Absättigung der Spinvalenzen: O. Schmidt³⁹⁾ hat nun, ausgehend von der sog. Doppelbindungsregel, gezeigt, daß die zweiten Elektronenpaare bei Doppelbindungen, B-Elektronen genannt, ihre Spinvalenzen nur unvollständig absättigen, und zwar aus grundsätzlich den gleichen Ursachen, wie sie Reinicke²⁹⁾ annimmt, nämlich weil sie tetraedrisch ausgerichtet sind.

Damit müssen Kraftfelder im Molekül entstehen, die zu einer Deformation der Oktette und damit zur Lockerung von Elektronen Anlaß geben. Bei der Besprechung der Kraftfeldverteilung nach O. Schmidt z. B. innerhalb der Moleküle der Fulvene ergibt sich ein ähnliches, nur spezialisiertes Bild wie bei der Theorie der Partialvalenzen nach Thiele oder der Valenzzersplitterung nach Kauffmann. Wichtig erscheint die Erkenntnis, daß i. allg. Farbvertiefung durch asymmetrische Spinverteilung der B-Elektronen wie im Fulven wesentlich stärker ist als die durch symmetrische Ladungsverteilung, z. B. in höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen, hervorgerufene. Eine starke Stütze findet die Zurückführung der Farbigkeit sowohl der Ionen und Radikale als auch der Doppelbindungen auf die Störung der Edelgaskonfiguration und die damit verbundene unvollkommene Absättigung von Spinvalenzen darin, daß sich diese in beiden Fällen durch Paramagnetismus direkt zu erkennen gibt.

Eine Deformation von Oktetten kann jedoch außer durch elektromagnetische auch durch elektrostatische innermolekulare Kraftfelder, und zwar von Dipolen erfolgen. So wird z. B. im Methyljodid durch die höhere Elektronenaffinität des J-Atoms dieses relativ negativ, das C-Atom relativ positiv geladen sein. Infolge dieser Ladungsverteilung erfolgt eine Deformation der Elektronenhülle des J-Atoms, das dadurch zum Chromophor wird, ähnlich wie ein durch das zwischenmolekulare Kraftfeld des Kations deformiertes J-Ion. Bei weniger leicht deformierbaren Atomen muß jedoch das Auftreten eines Dipolmomentes nicht zur Chromophorbildung führen; so sind z. B. Hydroxylverbindungen weitgehend durchlässig. Verknüpft sich aber das Auftreten eines Dipolmomentes mit der unvollkommenen Sättigung von Spinvalenzen infolge doppelter Bindung, wie etwa bei der C=O-Gruppe, so finden wir Lichtabsorption bei bedeutend längeren Wellen als bei der reinen C=C-Bindung.

Die Beeinflussung der Chromophore durch Substituenten und die damit verbundene Änderung der Licht-

³⁷⁾ H. A. Stuart: Molekülstruktur. Berlin 1934.

³⁸⁾ H. Fromherz, diese Ztschr. 49, 429 [1936].

³⁹⁾ O. Schmidt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 213 [1934].

Außerdem: F. Henrich: Theorien der organ. Chemie. Braunschweig 1924. 5. Aufl. S. 332ff.

J. Lifschitz: Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie. Leipzig 1927. 2. Aufl. S. 206ff.

H. Ley in Handbuch d. Physik, Bd. XXI. Berlin 1929. S. 94ff.

absorption wird allgemein auf eine Wirkung des innermolekularen Potentials dieser, und zwar sowohl der elektrostatischen als auch der elektromagnetischen Anteile desselben zurückzuführen sein unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der als Chromophore in Frage kommenden gestörten Oktette.

5. Schlußbetrachtung.

Die Bedeutung der neuen Chromophortheorie auf dem Boden der Elektronentheorie der Valenz dürfte darin liegen, daß sie die richtigen Erkenntnisse der älteren chemischen Theorien in keiner Weise aufhebt, sondern in sich vereinigt. Werden doch sowohl Vorstellungen von der wechselnden Valenzzahl, wie der unvollständigen

Koordinationszahl, als auch von den unvollständig gesättigten Valenzkräften für die anorganischen und für die organischen Verbindungen einheitlich auf den Begriff der gestörten Edelgaskonfiguration der Elektronenhülle zurückgeführt. Über diese einheitliche Beschreibung der chemischen Erkenntnisse hinaus erscheint aber die unmittelbare Verbindung mit den quantitativen Ergebnissen der Untersuchungen von Bandenspektren von Molekülen im Gaszustand, dem Studium der Molekülerme, einerseits und mit den durch weitere physikalische Eigenschaften, wie Paramagnetismus, Dipolmoment, Molrefraktion u. a. m., zugänglichen Vorstellungen von der Molekülstruktur anderseits als ein durch die neue Chromophortheorie erzielter Gewinn für die Darstellung der Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution. [A. 57.]

[A. 57.]

Über die Kinetik von Polymerisationsreaktionen

Von Dr. H. DOSTAL und Prof. Dr. H. MARK

I. Chem. Laboratorium der Universität Wien

Bingg. 4. Februar 1937

Einleitung.

Es ist noch nicht lange Zeit verstrichen, seit sich die Überzeugung, daß die hochpolymeren Natur- und Kunststoffe aus Einheiten von echt molekularem Charakter bestehen, vollständig und widerspruchslös durchgesetzt hat¹⁾. Heute herrscht die Überzeugung vor, daß die polymeren Einheiten, obgleich sie oft Molekulargewichte von 10^4 bis 10^5 haben können²⁾, in sich durch chemische Hauptvalenzen³⁾ zusammengehalten und in genügend verdünnten Lösungen praktisch nicht assoziiert sind⁴⁾. An diesen Stoffen tritt der Zusammenhang zwischen dem chemischen Aufbau und der makroskopisch beobachtbaren mechanischen Festigkeit mit größerer Deutlichkeit hervor als irgendwo sonst; die Festigkeitseigenschaften der aus kleinen Molekülen aufgebauten Kristalle können daneben nur in gebührendem Abstande angeführt werden.

Die grundlegenden Einsichten über die hochmolekularen Stoffe verdankt man den Arbeiten einer großen Zahl von Forschern, unter denen im Hinblick auf die synthetischen Produkte in erster Linie *H. Staudinger* zu nennen ist, der mit einer Reihe von Mitarbeitern das Gebiet seit 1920 systematisch bearbeitet, sowie *W. Carothers*, der in den letzten Jahren besonders erfolgreich in die Strukturaufklärung hochpolymerer Butadienderivate eingegriffen hat. Überaus groß ist die Zahl jener Forscher, die von den natürlichen Hochpolymeren ausgehend, das Gebiet bearbeitet haben und noch weiter bearbeiten⁶.

Erheblich später hat man sich erst dem Studium der Kinetik jener Prozesse zugewendet, die bei der Bildung der Hochmolekularen in Frage kommen. Aber auch auf diesem Gebiet sind in den letzten Jahren Untersuchungen erschienen, welche eine zusammenfassende Darstellung zu rechtfertigen scheinen⁶⁾, um so mehr als diese Reaktionen

von großer technischer Wichtigkeit bei der Herstellung der künstlichen Hochpolymeren sind, welche wieder ihrerseits als Kunststoffe⁷⁾ im weitesten Sinn des Wortes eine große technische und auch volkswirtschaftliche Rolle spielen. Im folgenden sollen daher jene Grundsätze, die man aus der Gesamtheit der Erscheinungen bei Polymerisationsreaktionen bereits heute mit Sicherheit herausschälen kann, kurz dargestellt und hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Verlauf der Gesamtreaktionen besprochen werden. Dabei wird sich die Gelegenheit ergeben, auch einige bisher noch nicht veröffentlichte Mitteilungen und Bemerkungen einzuflechten.

Zunächst ist es wesentlich, vorauszuschicken, daß der Gesamtverlauf von Polymerisationsreaktionen sicherlich überaus verwickelt ist und daß seine vollständige Entwirrung in einem bestimmten gegebenen Fall -- wenn überhaupt -- nur schrittweise und nur in Anlehnung an besonders sorgfältige und unter besonders einfachen Umständen durchgeführte Versuche gelingen kann. Wenn man bedenkt, daß nach unserer gegenwärtigen Kenntnis selbst die einfachsten, im homogenen Gasraum sich abspielenden Zersetzungsreaktionen kleiner organischer Moleküle -- z. B. des Acetaldehyds oder des Azomethans -- wahrscheinlich sehr kompliziert verlaufen, so muß man von vorneherein damit rechnen, bei den Polymerisationsreaktionen auf Verhältnisse zu treffen, die nicht leicht quantitativ wiedergegeben werden können.

Daher sollen zunächst nur solche Systeme in Betracht gezogen werden, bei welchen die Polymerisation nur oder wenigstens fast nur zur Bildung langer kettenförmiger Moleküle führen kann, wo also Verzweigungen und Vernetzungen nicht oder zumindest nur in untergeordnetem Maße auftreten. Als Beispiel sei hier die Polymerisation von Vinylchlorid und Vinylacetat angeführt, welche wohl so gut wie ganz nach dem Schema⁸⁾

¹⁾ Z. B. H. Staudinger, diese Ztschr. **42**, 37 [1929]; Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2427 [1929]; K. H. Meyer, diese Ztschr. **42**, 76 [1929].

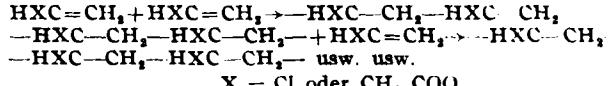
¹⁾ K. H. Meyer u. H. Mark: Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Leipzig AVG 1930; H. Staudinger: Die hochmolekularen Verbindungen, Springer 1932.

3) Deren Trennungsarbeit von der Größenordnung 50—100 kcal pro Mol ist.

4) Grad, Temperaturbereich und Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation hängt sehr weitgehend von dem gerade betrachteten System ab.

*) Eine ausführliche Literaturzusammenstellung findet man in den bereits erwähnten Büchern sowie auch in zahlreichen zusammenfassenden Artikeln in dieser Zeitschrift.

*) *G. Tammann u. A. Pape, Z. anorg. allg. Chem. 200, 113 [1931]; W. Chalmers, J. Amer. chem. Soc. 56, 912 [1934]; G. O.*



X = Cl oder CH_3COO

verlaufen dürfte. Auch hier ist natürlich die Bildung hochpolymerer Ringe nicht ausgeschlossen und beim Vinylchlorid eine Vernetzung durch HCl-Abspaltung aus zwei ver-

⁷⁾ Vgl. die Vorträge beim Reichstreffen Deutscher Chemiker in München 1936, diese *Ztschr.* **49**, 550 [1936].

⁹⁾ Ob allerdings die Substituenten so regelmäßig über die entstehende Kette verteilt sind, steht nicht fest und ist angeblich der röntgenographischen Befunde auch unwahrscheinlich.