

Die Stereoisomerie organischer Farbstoffe und ihr Zusammenhang mit Konstitution und Eigenschaften reversibel polymerer Farbstoffe

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Eingeg. 15. August 1939

Betrachten wir ein Molekül, dessen einzelne Atome durch homöopolare Valenzen zusammengehalten werden, z. B. Benzol, so genügt es in erster Näherung, ein solches Gebilde als abgeschlossen zu behandeln. Kommen sich solche Moleküle nahe, sei es nur kurzzeitig beim Stoß im Gasraum, sei es dauernd, aber im wesentlichen ohne bestimmten gegenseitigen Abstand und Orientierung in Flüssigkeiten oder schließlich in ganz bestimmten Abständen und mit genau festgelegter gegenseitiger Orientierung im Kristall, so verändern sich manche Eigenschaften der Einzelmoleküle nicht wesentlich, während andere eine merkliche Änderung erleiden. Eine solche veränderliche Eigenschaft ist die Lichtabsorption. Die Veränderlichkeit der Lichtabsorption ist aber bei verschiedenartigen Molekülen von sehr verschiedener Größe. Bei Benzol ist z. B. in allen drei Aggregatzuständen sowohl die Hauptlage der Absorption, die durch die Energie des Elektronenübergangs bedingt wird, kaum verändert, als auch die durch die Schwingung verursachte Struktur des Spektrums. Lediglich die durch die Rotation der Moleküle bedingte Feinstruktur wird in der Flüssigkeit und im Kristall verwischt. Die Ursache für dieses Verhalten ist, daß die die Lichtabsorption verursachenden Elektronen sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand sehr geschützt liegen und daß durch die hohe Symmetrie des Moleküls nach außen greifende Felder nicht wesentlich vorhanden sind¹⁾.

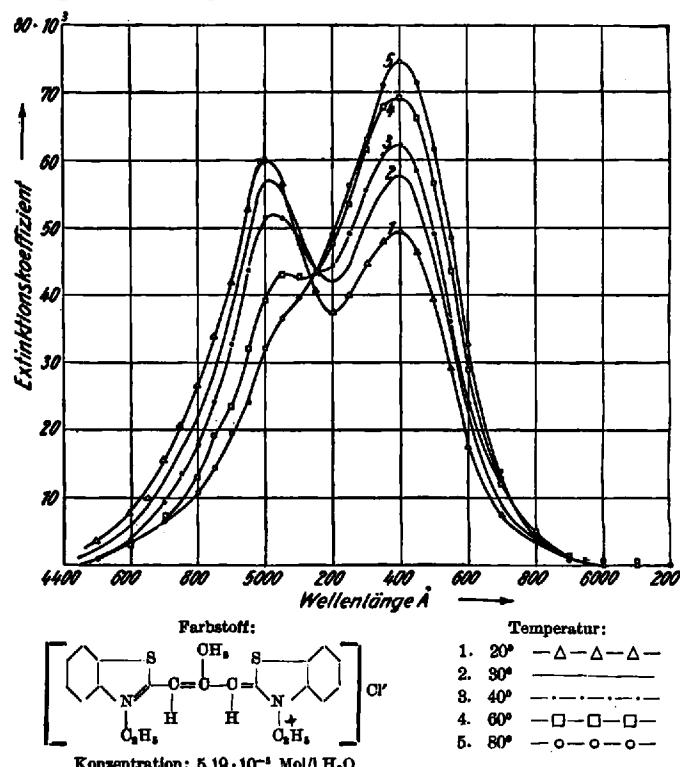
Sind dagegen solche Felder vorhanden, so sind auch stärkere Veränderungen des Spektrums zu beobachten. Das konnte besonders bei Molekülen mit permanenten Dipolen gezeigt werden, die untereinander oder auch unter der Wirkung von Nachbarmolekülen in Lösungen Veränderungen des Spektrums erleiden, die sich mit der Größe, dem Sitz und der Abschirmung des Dipols verstehen lassen²⁾.

Auch durch die Dispersionskräfte können solche Veränderungen des Spektrums hervorgerufen werden³⁾. Bei diesen Erscheinungen konnte je nach den wirkenden Molekülen die Veränderung des Spektrums, die in einer Verschiebung des Schwerpunkts und einer Veränderung der Höhe der Absorptionsbanden besteht, graduell verschieden sein. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses verschiedener einwirkender Moleküle läßt sich sogar die Wirkung in jeder beliebigen Größe abstimmen. Aus diesen Erscheinungen läßt sich der Schluß ziehen, daß es sich hier um Kraftwirkungen und Felder handelt, die in keiner Weise spezifisch sind und nicht zu Absättigungen in stöchiometrischen Verhältnissen führen.

Es gibt aber auch einzelne Fälle, wo derartige Kräfte, die der Chemiker als Nebervalenzen zu bezeichnen pflegt, zu stöchiometrischen Verbindungen führen. Solchen Fällen kommt ein ganz besonderes Interesse zu, da bei ihnen der Angriff an ganz bestimmten Stellen der Moleküle erfolgt und dabei Gebilde entstehen, in denen die Eigenschaften der ursprünglichen Moleküle sehr wesentlich geändert sein können. In den letzten Jahren wurden solche Erscheinungen an den Molekülen organischer Farbstoffe näher studiert,

um einen Einblick in den Mechanismus zu erhalten. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen im Zusammenhang dargestellt werden, soweit sie die Erkenntnis über den Aufbau derartiger Moleküle höherer Ordnung gefördert haben. Der wesentliche Teil der Untersuchungen ist bisher noch nicht veröffentlicht.

Mißt man das Absorptionsspektrum genügend leicht löslicher Farbstoffsalze der verschiedensten Arten bei höherer Konzentration in wäßriger Lösung, so zeigt sich, daß das Beersche Gesetz, wie auch G. Kortüm⁴⁾ festgestellt hat, nicht mehr gültig ist. Mißt man nicht nur bei einzelnen Wellenlängen, sondern nimmt die ganzen Absorptionskurven auf⁵⁾, dann zeigt sich deutlich, daß es sich hier um Gleichgewichte zwischen definierten chemischen Verbindungen handelt. Wir haben diese Erscheinung besonders bei den Polymethinfarbstoffen verfolgt und festgestellt, daß die in der wäßrigen Lösung praktisch vollständig dissoziierten Farbstoffionen bei großer Verdünnung als monomolekulare Ionen vorliegen, bei höheren Konzentrationen in reversibler Weise in Doppelionen übergehen und schließlich bei weiterer Erhöhung der Konzentration zu noch höhernmolekularen Riesenionen sich zusammenlagern, die ebenfalls durch Erwärmen oder Verdünnen wieder dissoziieren. Bei diesem Vorgang ändert sich das Absorptionsspektrum grundlegend. Es kommt jeder dieser einzelnen Stufen ein charakteristisches Absorptionsspektrum zu. Die Formen, die als Doppelionen oder hochmolekulare Ionen vorliegen, bilden eine „Absorptionseinheit“. Am Beispiel des C₆-Methylcarbothiocyaninchlorids sei der



¹⁾ Siehe G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2625 [1926].

²⁾ G. Scheibe u. Mitarb.; K. L. Wolf u. Mitarb., Lit. siehe Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 9, S. 175.

³⁾ Lauer, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 851 [1936].

⁴⁾ Z. physik. Chem. Abt. A. 84, 255 [1936].

⁵⁾ G. Scheibe, diese Ztschr. 50, 212 [1937]; Kolloid-Z. 82, 1 [1938].

Übergang des Monoions in das Doppelion durch Veränderung der Temperatur gezeigt⁸⁾. (Abb. 1). Daß für diese Zusammenlagerung der Farbstoffionen und damit für die charakteristische Änderung des Spektrums nur ganz bestimmte Stellen des Moleküls verantwortlich zu machen sind, geht daraus hervor, daß man Farbstoffaggregate der gleichen mittleren Molekülgroße herstellen kann, die aber ihr Absorptionsspektrum gegenüber der monomolekularen Form in keiner Weise geändert haben. Das konnten wir durch die Messung des Verteilungskoeffizienten von Pinacyanolchlorid zwischen einer wäßrigen Lösung und einer benzolhaltigen Amylalkohollösung nachweisen⁹⁾. Es gibt also eine optisch wirksame Aneinanderlagerung der Moleküle und eine optisch unwirksame. Diese letztere beruht sehr wahrscheinlich auf den elektrostatischen Kräften der Farbstoffsalze. Um den wesentlichen Unterschied dieser Aggregation mittels elektrostatischer Kräfte (Schwarmbildung) gegenüber der optisch wirksamen Aneinanderlagerung zu betonen, haben wir für diese letztere vorläufig den Ausdruck reversible Polymerisation gewählt⁸⁾.

Wir haben versucht, die Konstitution dieser reversiblen Polymerisate aufzuklären. Die Erscheinung der reversiblen Polymerisation läßt sich nur in wäßriger Lösung beobachten. In anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Keton usw., soweit sie die salzartigen Farbstoffe überhaupt lösen, ist von der Erscheinung nichts zu bemerken, ja Zusatz von Alkohol zu den wäßrigen Lösungen läßt bereits bei sehr kleinen Zusatzmengen die Polymerisation rückläufig werden. Wir haben daraus den Schluß gezogen⁹⁾, daß die Kohlenwasserstoffreste, u. zw. sowohl die konjugierte Kette zwischen den aromatischen Ringen als auch diese selbst, die Ausgangspunkte für die zur Polymerisation führenden Kräfte sind. An diese Kohlenwasserstoffreste, die ausgesprochen hydrophob sind, lagert sich das Wasser kaum an, so daß es die gegenseitige Bindung dieser Reste nicht stört. Andererseits besetzt das Wasser die ionogenen Stellen des Farbstoffs, vermittelt so die Löslichkeit des gesamten Farbstoffs und hat vermutlich noch weiterhin die Rolle, die Farbstoffionen in eine für die reversible Polymerisation günstige gegenseitige Lage zu bringen¹⁰⁾.

Die hochpolymere Form dieser Farbstoffe zeigt nun bei Farbstoffen der Pseudoisocyaninreihe¹¹⁾ ganz besondere Eigenschaften. Die hochpolymere Form ist hier durch ein langwelliges, außerordentlich schmales Absorptionsband gekennzeichnet, das eine ganz andere Form als gewöhnliche Farbstoffbanden hat¹²⁾. Bei Absorption in dieser Bande tritt eine Fluorescenz auf, die die gleiche Wellenlänge besitzt und somit als Resonanzfluorescenz¹³⁾ bezeichnet werden kann. An der monomolekularen und der hochpolymeren Form der Pseudoisocyanine läßt sich nun eine Reihe von Beobachtungen machen, die genauere Aussagen über die Konstitution dieser reversiblen Polymerisate erlauben.

Von E. Hücke¹⁴⁾ ist aus theoretischen Gründen gefordert worden, daß die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe eben gebaut sind. Aus denselben quantenmechanischen Überlegungen muß man diese Forderungen auch

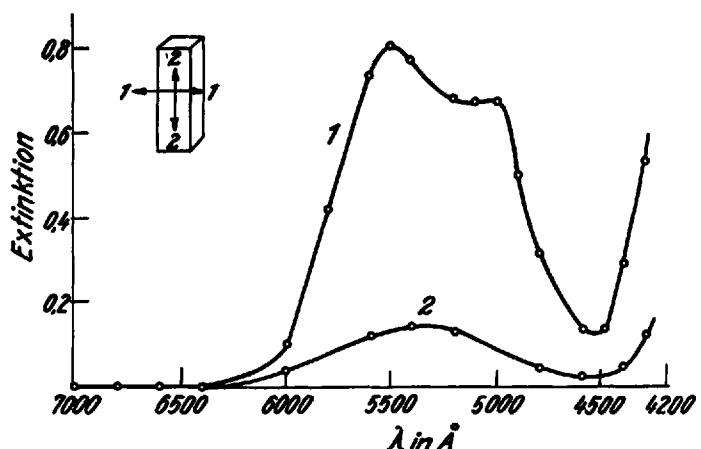


Abb. 2. Absorption des Mischkristalls Chinaldinjodäthylat-Pseudoisocyaninjodid in verschiedenen Richtungen (aus alkoholischer Lösung auskristallisiert).

für die Polymethinfarbstoffe stellen und z. B. das Pseudoisocyanin als in einer Ebene liegend ansehen. Wir konnten nun auf experimentellem Wege dieses Bild bestätigen. Baut man den Farbstoff in einen Kristall ein, so daß alle Moleküle parallel ausgerichtet sind, so zeigt sich, daß die Farbstoffabsorption im polarisierten Licht nur auftritt, wenn der elektrische Vektor des Lichts parallel der Molekülebene schwingt, senkrecht zu dieser Ebene tritt nur eine schwache und anders geartete Absorption auf¹⁵⁾. In Abb. 2 ist die Absorptionskurve 1 mit Licht mit elektrischem Vektor parallel der Molekülebene aufgenommen, 2 senkrecht dazu. Als Einbaukristall bewährt sich Chinaldin-Jodäthylat und verwandte Verbindungen.

Die ebene Struktur solcher Farbstoffe wird nach der Theorie festgehalten durch die Kopplungskräfte zwischen den p-Elektronen der am Aufbau beteiligten aromatischen Ringe und Doppelbindungen. Infolgedessen muß man für derartige Farbstoffe mehrere stereoisomere Formen voraussehen, die bisher nicht nachgewiesen wurden. Für das Pseudoisocyanin lassen sich 3 solche Haupttypen (Abb. 3) voraussehen, falls

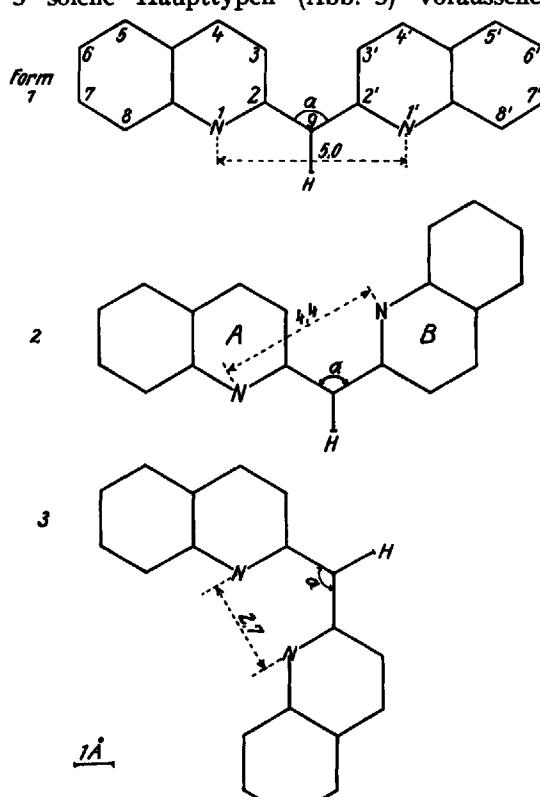


Abb. 3. Pseudoisocyanin: Stereoisomere

⁸⁾ Unveröffentlichte Messungen von J. Hell. Daß hier ein Gleichgewicht zweier definierter Moleküle vorliegt, ersieht man aus dem scharfen Schnittpunkt der Kurven. Zur Begründung s. G. Scheibe, diese Ztschr. 50, 215 [1937] u. Kolloid-Z. 82, 4 [1938].

⁹⁾ G. Scheibe, Kolloid-Z. 82, 2 [1938].

¹⁰⁾ Diese Ztschr. 50, 217 [1937]; Kolloid-Z. 81, 1 [1938].

¹¹⁾ Diese Ztschr. 50, 212 [1937].

¹²⁾ Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 38, 1 [1939].

¹³⁾ Über Konstitution u. Synthese dieser Farbstoffe s. O. Fischer u. G. Scheibe, J. prakt. Chem. 100, 86 [1920]; G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 786 [1921]. In der englischen Literatur ist später diese Farbstoffreihe in Pseudo-Cyanin umgetauft worden.

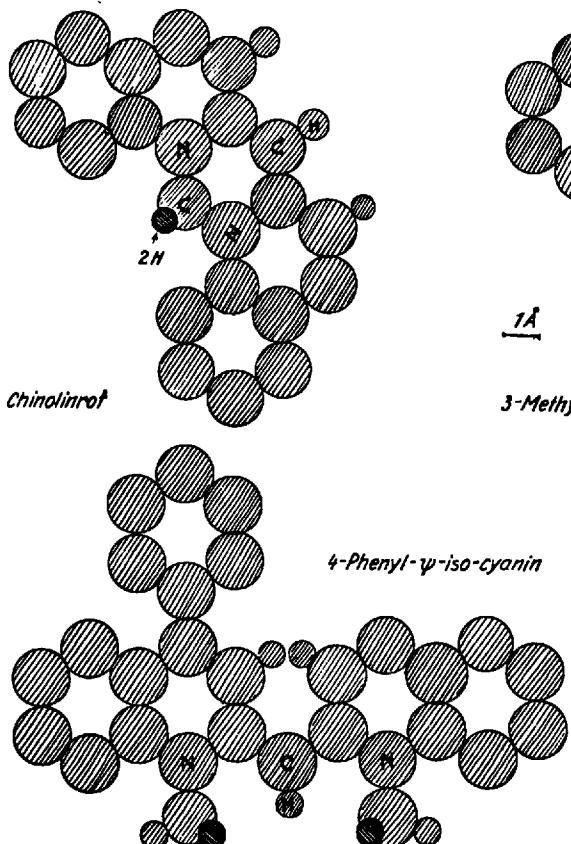
¹⁴⁾ Naturwiss. 27, 499 [1939]. ¹⁵⁾ Diese Ztschr. 50, 51, 218 [1937].

¹⁶⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 752, 827 [1937]; s. a. Th. Förster, ebenda 45, 548 [1939].

die beiden Chinolinringe identisch sind; bei Verschiedenheit der beiden Chinolinringe bestehen für die Form 2 noch zwei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung. (N des Chinolinrings A benachbart der 3-Stellung des Ringes B, oder umgekehrt). Es ist nun die Frage, welche Form kommt dem Molekül des Pseudoisocyanins in der reversibel polymeren Form zu. Form 3 liegt bestimmt im Chinolinrot (Abb. 4) vor¹⁸⁾, in dem das beiden

Substituiert man dagegen an einem Chinolinring in 3-Stellung eine Methylgruppe, so ist sowohl die gestreckte Form 1 als auch die gewinkelte 2 etwa gleich wahrscheinlich, da die notwendigen Verbiegungen in beiden Stellungen etwa den gleichen Betrag ausmachen.

Nun unterscheidet sich ein Pseudoisocyanin, das in 3-Stellung ein Methyl trägt oder an dem in 3,4-Stellung ein Benzolkern anelliert ist, im Absorptionsspektrum deutlich



●-2H Atome, oberhalb und unterhalb der Zeichenebene

Abb. 4.

Stickstoffatomen gemeinsame Alkyl einen 6-Ring schließt. Aus sterischen Gründen ist hier nur die Anordnung 3 möglich. Das Chinolinrot unterscheidet sich aber sehr vom Pseudoisocyanin. Seine Absorptionsbande (Abb. 6) hat zwar ungefähr die gleiche Lage im Spektrum wie die des Pseudoisocyanins¹⁷⁾, ist aber nur $\frac{1}{3}$ so hoch. Ferner zeigt das Chinolinrot schon in verd. Lösungen in monomolekularer Form Fluoreszenz, und sein Spektrum verändert sich auch in konz. wäßrigen Lösungen nicht¹⁸⁾, woraus hervorgeht, daß ihm die Fähigkeit zur reversiblen Polymerisation fehlt. Auch aus rein räumlichen Gründen kommt die Form 3 für das Pseudo-Isocyanin nicht in Frage, denn es würden sich die beiden am N sitzenden Alkyle in der Form 3 stören, so daß eine ebene Form nicht mehr möglich wäre. Es muß also für Pseudoisocyanin entweder Form 1 oder Form 2 in Frage kommen.

Am Modell (Abb. 5) läßt sich feststellen, daß beim einfachen Pseudo-Isocyanin die gewinkelte Form 2 der gestreckten Form 1 gegenüber unwahrscheinlicher ist, da in dieser Stellung das am Stickstoff sitzende Alkyl dem Wasserstoff in der 3-Stellung des anderen Chinolinrings schon so nahe kommt, daß eine geringe Verbiegung mehrerer Bindungen notwendig ist, um unter Aufrechterhaltung der ebenen Struktur die Atome unterzubringen.

¹⁸⁾ G. Scheibe u. W. Fischer Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 502 [1926].

¹⁷⁾ Zusätzlich tritt noch eine langwellige Bande auf, deren Entstehung noch nicht geklärt werden konnte.

¹⁹⁾ Kolloid-Z. **82**, 10 [1938].

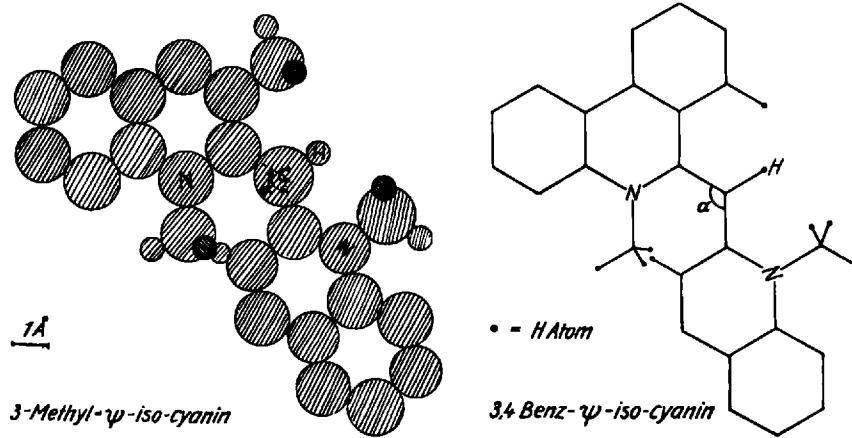
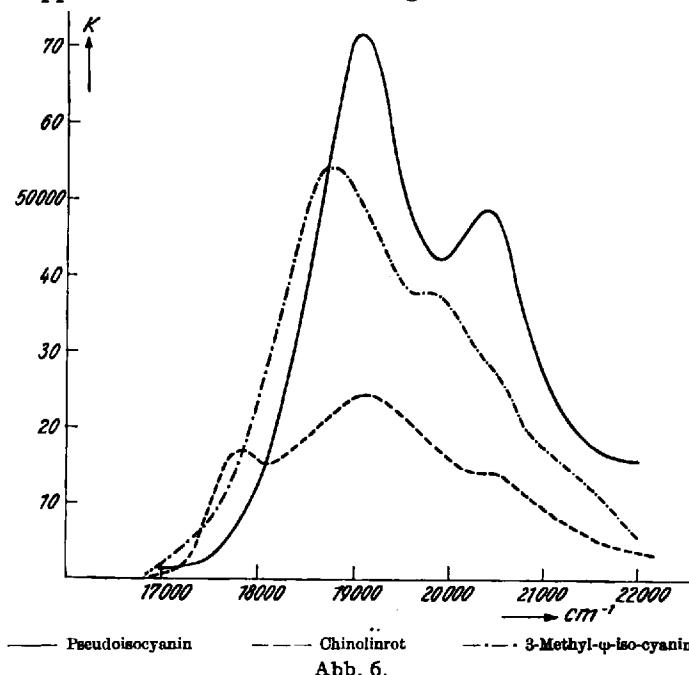


Abb. 5.

vom einfachen Pseudoisocyanin¹⁹⁾. Wie die Kurvenbilder zeigen (Abb. 6 u. 7), ist für den zuletzt genannten Farbstoff mit annellierteem Benzolring die Absorptionsintensität nur etwa $\frac{2}{3}$ von der des Pseudoisocyanins, und außerdem erscheinen in der Absorptionskurve die Nebenbanden nur noch angedeutet. Ähnlich ist das Bild für das 3-Methyl-Pseudoisocyanin. Das ist höchstwahrscheinlich nicht auf die optische Wirkung der Anfügung der Substituenten direkt zurückzuführen, denn wenn man dem Pseudoisocyanin in 5,6-Stellung einen Benzolring annellierte oder in 4-Stellung einen Phenylkern anhängt (Abb. 4), unterscheiden sich die Absorptionsspektren weder in Höhe noch in Form wesentlich von dem des Pseudoisocyanins (Abb. 6 u. 7). Vermutlich bildet sich zwischen den verschiedenen möglichen Formen ein Gleichgewicht aus. Die Aktivierungswärme für die Umwandlung der verschiedenen Formen ineinander liegt nach quantenmechanischen Überlegungen²⁰⁾ zwischen der einer Doppel- und einer Einfachbindung. Sie wird auch sicher



19) Unveröffentlichte Versuche von W. Franz.
20) Wir sind Herrn Dr. Th. Förster, Leipzig, für zahlreiche klärende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

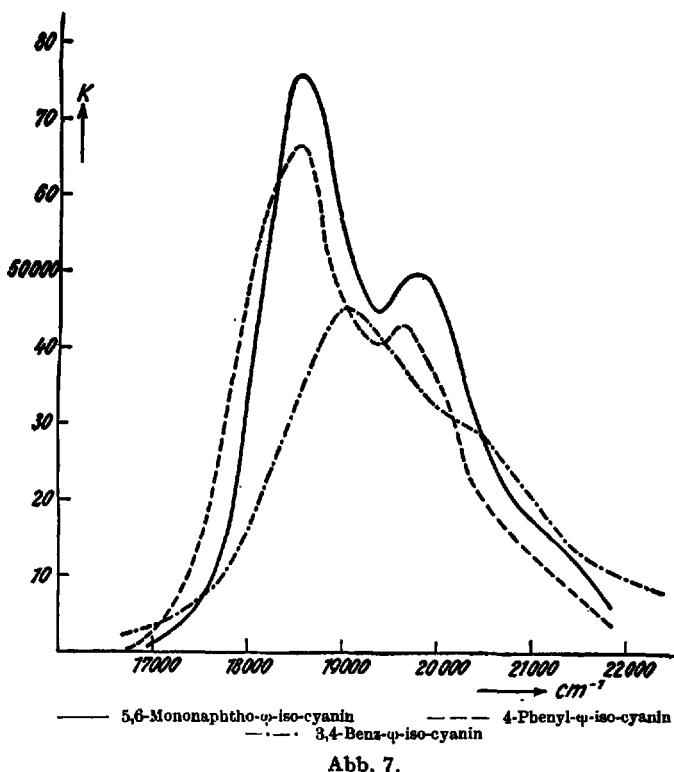


Abb. 7.

erniedrigt durch Absorption von Licht in der Absorptionsbande. Daher gelang bisher die Isolierung der Stereoisomeren nicht. Dagegen fanden wir bereits Andeutungen einer Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur²¹⁾. Hierüber sind weitere Versuche im Gange. Es ist sehr wahrscheinlich, daß solche Stereoisomeren, soweit sie durch Asymmetrie bemerkbar werden können, bei allen Farbstoffen auftreten, da sie alle eben gebaut sein müssen. Sie wurden bisher nicht entdeckt, weil die Gleichgewichte in den meisten Fällen sehr stark nach einer Seite verschoben sind und die Umwandlungsgeschwindigkeit auch in den anderen Fällen eine Isolierung nicht ohne weiteres ermöglicht.

Eine Stütze findet unser Schluß der Zuordnung der 3 Formen auch aus theoretischen Überlegungen über das Absorptionsspektrum. Der eigentliche Chromophor ist in allen 3 Formen des Farbstoffs der gleiche. Er ist die konjugierte Kette zwischen den beiden Stickstoffatomen. Die Intensität der Absorption wird nun bedingt durch das Übergangsmoment, das nach Th. Förster²²⁾ sehr einfach mit dem sterischen Bau in Verbindung zu bringen ist. Man kann z. B. als rohes Maß für das resultierende Übergangsmoment den geraden Abstand der beiden N-Atome des Chromophors nehmen. So erscheint das Übergangsmoment des Chinolinrots am kleinsten, das einer gestreckten Form des Pseudoisocyanins am größten (Abb. 3). In der gleichen Richtung liegen die Intensitäten der Lichtabsorption. Die in Abb. 3 als gestrichelte Doppelpfeile angedeuteten Übergangsmomente sind nur für qualitative Betrachtungen brauchbar, da man den Einfluß der übrigen Teile des Moleküls nicht abschätzen kann.

Weiterhin ist zu erwähnen, daß das 3-Methyl-substituierte Pseudoisocyanin noch in die hochpolymere Form mit dem charakteristischen schmalen Absorptionsband überzuführen ist, wenn auch erheblich schwerer. (Die notwendige Farbstoffkonzentration liegt höher als beim Pseudoisocyanin). Dagegen ist es bisher nicht gelungen, das 3,4-Benz-ψ-isocyanin in die hochpolymere Form überzuführen. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß

²¹⁾ Unveröffentlichte Versuche mit W. Franz.

²²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 559 [1939]. Auch die gestreckte Form des Butadiens absorbiert erheblich stärker als das zusammengebogene Cyclopentadien. Siehe G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1333 [1926].

der annellierte Ring seine H-Atome in der Ebene trägt und sicher schwer verbiegbare ist, so daß die gestreckte Stellung auch unter Zwang kaum erreichbar ist, während beim Methyl die beiden in Betracht kommenden H-Atome in Spreizstellung mehr Platz lassen und die einfache C—C-Bindung leichter verbiegbare ist. Nur der im Gleichgewicht vorhandene Anteil der gestreckten Form kann in die hochpolymere Form übergehen, und dieser Anteil ist offenbar nur im 3-Methyl-Pseudoisocyanin erheblich.

Bei den verwendeten Modellen haben wir sowohl bei der aromatischen C—C-Bindung und C—N-Bindung als auch beim C—C-Abstand der Methinbrücke einen Wert von 1,42 Å (bei der einfachen C—C-Bindung 1,54 Å, bei der einfachen C—N-Bindung 1,48 Å und bei der C—H-Bindung 1,08 Å) zugrunde gelegt, da die Effekte, auf die es ankam, verhältnismäßig grob sind und die jedenfalls an verschiedenen Stellen vorhandenen Unterschiede relativ klein, aber nicht sicher angebbar sind. In den Zeichnungen sind die aus den Atomabständen folgenden Atomradien verwendet. Daß die gaskinetischen Wirkungssphären, die für das „An-einandervorbeikommen“ der Ringe maßgebend sind, diesen in erster Näherung entsprechen, folgt daraus, daß das Verhalten der Moleküle mit diesen Modellen unter Annahme plausibler Verbiegungen der Valenzen widerspruchsfrei beschrieben werden kann.

Man kann aber auch noch auf einem völlig unabhängigen Wege zeigen, daß für das Pseudoisocyanin die gestreckte Form in Frage kommt und daß diese insbes. auch diejenige ist, die am Aufbau der polymeren Form beteiligt ist. Wie wir schon früher gezeigt haben²³⁾, tritt die Polymerisation des Pseudoisocyanins zur hochpolymeren Form in rein wäßriger Lösung bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Konzentration ein, wobei die Intensität des „polymeren Bandes“ an dieser Stelle in einer genau messbaren Kurve einsetzt. Dieser Polymerisations„punkt“, der in Wirklichkeit ein enges Intervall ist, wird zu niedrigeren Konzentrationen verschoben, wenn die Polymerisation durch Adsorption an Oberflächen einsetzt²⁴⁾. Der Grund ist, daß die Polymerisation durch die Ausrichtung der Farbstoffmoleküle in der Oberfläche durch die Adsorptionskräfte unterstützt wird. Ganz besonders gut eignet sich zu solchen Adsorptionsversuchen frisch gespalterner Glimmer²⁵⁾. Hier wird bereits bei einer Lösung von $3 \cdot 10^{-4}$ molar an Pseudoisocyanin-N,N'-diäthylchlorid Sättigung erreicht, die aber auch bei hundertmal konzentrierterer Lösung nicht mehr überschritten wird, d. h. die Extinktion des Absorptionsstreifens des im polymeren Zustand adsorbierten Farbstoffs bleibt über dieses große Intervall hin völlig konstant. Der adsorbierte Farbstoff läßt sich von dem in der Lösung entstehenden Polymerisat bequem unterscheiden, weil sein Absorptionsstreifen um etwa 70 Å langwelliger liegt. Man kann nun feststellen, wieviel Farbstoffmoleküle auf 1 cm³ Glimmeroberfläche sitzen, indem man eine gemessene Menge Farbstofflösung bekannter Konzentration zwischen 2 Glimmerplatten auspreßt. Hierbei holt sich die Glimmeroberfläche den Farbstoff aus der Lösung. Solange die Grenzkonzentration der polymeren Adsorption noch nicht unterschritten wird, wird der Farbstoff polymer adsorbiert, und die vom polymeren Farbstoff bedeckte Fläche nimmt zu. Hat die Glimmeroberfläche so viel Farbstoff aus der Lösung herausgenommen, daß diese Grenzkonzentration unterschritten ist, so breitet

²³⁾ Kolloid-Z. 82, 8 [1938].

²⁴⁾ In einer früheren Arbeit (Naturwiss. 25, 75 [1937]) wurde angegeben, daß eine solche polymere Adsorption auch an gespaltenem Gips eintritt. Es hat sich herausgestellt, daß dies dadurch vorgetäuscht war, daß etwas Gips in Lösung ging und durch Salzwirkung die Polymerisation in der Lösung hervorrief. Durch Zusatz von Salz schon in sehr kleinen Konzentrationen kann nämlich die Polymerisation hervorgerufen werden.

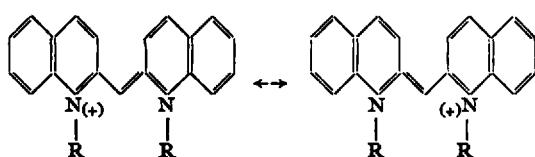
²⁵⁾ Das folgt u. a. aus der unten mitgeteilten Besetzungsfläche.

sich zwischen den gequetschten Glimmerplatten nur noch eine ganz verdünnte Farbstofflösung aus (unter 10^{-4} molar). Dank dem Umstand, daß die Extinktion dieser zweifellos monomolekularen Schicht noch gut messbar ist ($\epsilon = \sim 0,3$), läßt sich die Fläche, die von dem polymer adsorbierten Farbstoff bedeckt wird, leicht bestimmen. Man erhält also die Zahl der Farbstoffmoleküle, die auf einer bekannten Fläche adsorbiert sind, und errechnet hieraus die Fläche, die ein Farbstoffmolekül bedeckt, zu $\sim 70-80 \text{ \AA}^2$ ²⁸⁾.

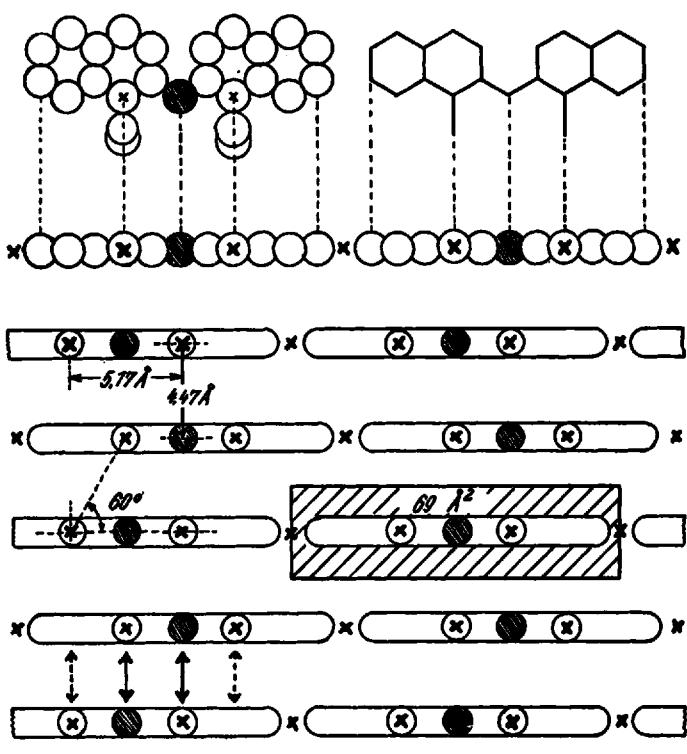
Vergleicht man nun die Abmessungen des Pseudoisocyaninmoleküls mit den Abmessungen des Glimmergitters, so erhält man ein außerordentlich einfaches Bild für die Konstitution des adsorbierten Polymerisats.

In der Spaltfläche des Glimmers liegen die Kaliumionen, und zwar in einer hexagonalen Anordnung, wie sie durch die nachstehende Zeichnung (Abb. 8) angedeutet wird. Der Abstand zweier Kaliumionen beträgt $5,17 \text{ \AA}$. Konstruiert man sich aus den oben verwendeten Abständen der Atome ein maßstabgerechtes Modell der gestreckten Form des Pseudoisocyanins, so erhält man für den Abstand der beiden Stickstoffatome $\sim 5,0 \text{ \AA}$ (Abb. 3, 1). Je nachdem, welchen Winkel α man für die Valenzen des Methinkohlenstoffs einsetzt (in Frage kommen Werte zwischen 120 u. 125°), verändert sich dieser Wert um einige hundertstel \AA . Dieser Wert liegt also sehr nahe am Abstand der K^+ -Ionen. Betrachtet man das Glimmergitter, so stellt man fest, daß bei Wegnahme der Kaliumionen ein verhältnismäßig großer Hohlraum entsteht. Bei der Spaltung des Glimmers bleibt aus Gründen der Ladungssymmetrie die eine Hälfte der Kaliumionen an der einen Spalthälfte, die andere Hälfte an der anderen. Es wechselt also im Mittel immer eine Lücke an der Gitteroberfläche, an der eine halbe positive Ladung sitzen sollte, ab mit einer Stelle, an der ein positives Kaliumion, also eine halbe positive Ladung zuviel, sitzt. Die auffallend gute Übereinstimmung des Abstandes der beiden Stickstoffatome im Farbstoff-

molekül und der Besetzungsstelle zweier Kaliumionen in der Gitteroberfläche des Glimmers legt nun folgenden Mechanismus nahe. Infolge der Mesomerie²⁷⁾ tragen im Mittel die beiden



Stickstoffatome des Farbstoffs je eine halbe positive Ladung und können daher an den Ort von zwei Kaliumionen treten. Das einfach negativ geladene Halogenion des Farbstoffs kann nun die Ladung des einen positiven Kaliumions, das auf jeder zweiten Gitterstelle sitzt, kompensieren und mit diesem an die wässrige Lösung übergehen. Der Farbstoff hat damit 2 Stellen in der Gitteroberfläche besetzt und neutralisiert. Setzt sich ein weiteres Farbstoffmolekül parallel zum ersten auf die nächsten beiden Gitterpunkte, so ist der senkrechte Abstand der Ebene der beiden Farbstoffe $4,47 \text{ \AA}$. Das entsprechende N-Atom des zweiten Farbstoffmoleküls ist von der Ebene des ersten gerechnet unter einem Winkel von 60° zu finden. Ein weiterer Anbau kann nun entweder unter Einhaltung eines Winkels von 60° erfolgen, so daß die Farbstoffmoleküle ein treppenartiges Gebilde darstellen, oder es kann das dritte Farbstoffmolekül wieder senkrecht über dem ersten angeordnet sein, so daß ein zickzackförmiges Gebilde entsteht, wie es Abb. 8 zeigt. Es ist nun die Frage, ob der Abstand von $4,47 \text{ \AA}$ zwischen den Ebenen der einzelnen Farbstoffmoleküle für ein derartiges polymeres Gebilde plausibel ist. Der Abstand zweier Ebenen im Graphitgitter beträgt $3,45 \text{ \AA}$, der Abstand der Naphthalinmoleküle senkrecht zur Ebene des Moleküls im Naphthalinkristall beträgt $4,15 \text{ \AA}$, im Anthracen $4,29 \text{ \AA}$. Nachdem an den Stickstoffatomen des Farbstoffs Methyl- oder Äthylgruppen sitzen, die einen etwas größeren Raum beanspruchen, als es die Dicke eines aromatischen Ringes ist, ist also der Abstand von $4,47 \text{ \AA}$ durchaus verständlich. Durch die Kräfte des Glimmergitters scheint ja auch eine kleine Zerrung des Gefüges des reversiblen Polymerisats aufzutreten, wie aus der Verschiebung des polymeren Absorptionsbandes von 5720 \AA in der wässrigen Lösung auf 5790 \AA , an Glimmer adsorbiert, hervorgeht. Da es sich bei der Bindung an das Glimmergitter um elektrostatische Kräfte handelt, müssen die Stickstoffatome des Farbstoffs nicht genau in der gleichen Ebene sitzen wie die Kaliumionen. Bei der Substitution des Stickstoffs durch Methyl oder Äthyl ist die Einhaltung des Platzes noch nahezu möglich. Substituiert man größere Alkyle, z. B. den Benzylrest²⁸⁾, so kann der Farbstoff aus rein räumlichen Gründen nicht mehr genügend nahe an die Glimmeroberfläche heran, und tatsächlich zeigt der Versuch, daß beim *N*-Benzyl-*N'*-Methylpseudoisocyaninchlorid die polymere Adsorption an Glimmer nur noch schwach auftritt, trotzdem eine Polymerisation in wässriger Lösung normal beobachtet wird. Betrachtet man Abb. 8, so stellt man fest, daß wegen der beiden aus Benzolkernen gebildeten Flügel des Farbstoffs dieser nicht alle Punkte mit N-Atomen besetzen kann, an denen Kaliumionen saßen; vielmehr muß bei dichtester Anordnung auf zwei besetzte Stellen jeweils eine frei bleiben. An dieser werden wir abwechselnd eine Lücke oder ein Kaliumion antreffen. Die Fläche, die ein Farbstoffmolekül besetzt, ergibt sich so in der in Abb. 8 schraffierten Größe und berechnet sich zu fast genau 70 \AA^2 , eine Größe, wie wir sie oben im Experiment gefunden haben. Daß die gefundene Fläche im Mittel etwas darüber hinausgeht, kann seine Ursache



* - Stelle eines K^+ in der Glimmeroberfläche

○ - N Atom

● - Methin-C-Atom

Abb. 8.

²⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche von Tibor Skerlak.

²⁷⁾ Über den Begriff der Mesomerie s. B. Eistert: Tautomerie und Mesomerie, F. Enke, Stuttgart 1938; s. a. diese Ztschr. 52, 353 [1939].

²⁸⁾ Unveröffentlichte Versuche von R. Schiffmann.

haben 1. in Versuchsfehlern, die hier immerhin 10—20% betragen, 2. aber auch darin, daß bei Änderung der Richtung derartiger polymerer Anordnungen weitere Gitterpunkte frei bleiben müssen.

Die beschriebenen Experimente ergeben nun auch ein Bild für die Konstitution des reversiblen Polymerisats in Lösung; denn bei der weitgehenden Übereinstimmung der Lichtabsorption im adsorbierten und gelösten Zustand kann dieses Bild ohne weiteres auch auf die Lösungen übertragen werden. Zu entscheiden ist nur noch zwischen treppenförmigen und zickzackförmigen Polymerisationen. Wir möchten aus optischen Gründen (Anisotropie der Lichtabsorption) die in der Abbildung gezeichnete zickzackförmige Konstitution für die wahrscheinlichere halten.

Es entstehen also zunächst die in den Lösungen nachgewiesenen Doppelionen²⁹⁾ durch Aneinanderlagerung zweier Farbstoffionen, wobei jeweils 1 Stickstoffatom einem Methinkohlenstoffatom gegenüberliegt. Vermutlich werden an diesem Ladungen induziert, die zur Bildung eines Quadrupols führen. Derartige Quadrupole lagern sich nun zu der hochpolymeren Verbindung zusammen. Als Kräfte kommen bei diesem zweiten Vorgang sowohl Restfelder der Quadrupole in Frage als auch besonders Dispersionskräfte, die von den aromatischen Ringen ausgehen. Die Entstehung der neuen Bande, die für die hochpolymere Form charakteristisch ist, hängt sehr wahrscheinlich gerade mit diesen Kräften zusammen, denn wir haben ja am 2,3-Benzanthracen nachgewiesen³⁰⁾, daß die Aneinanderlagerung derartiger aromatischer Ringe mit ihren ebenen Flächen zum Auftreten einer neuen langwelligeren Absorptionsbande führt, die Licht mit elektrischem Vektor senkrecht zur Molekülebene absorbiert, wie das ja auch der polymere Farbstoff zeigt³⁰⁾. Über die Kräfte, mit denen sich aromatische Ringe und Dipole anziehen können, haben die Arbeiten von G. Briegleb³¹⁾ Aufschluß gegeben. Aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts fanden wir die Wärmestellung der Aneinanderlagerung in der gleichen Größenordnung wie Briegleb³²⁾.

Die Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption des ψ -Iso-Cyanins ist durch Einbau in Kristalle bereits oben nachgewiesen worden (Abb. 2). Hierbei konnte über die Orientierung der kurzen und langen Achse des einzelnen Farbstoffmoleküls keine Angabe gemacht werden.

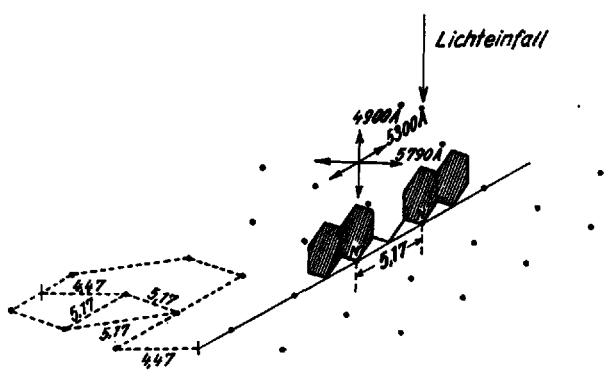


Abb. 9. Adsorption an Glimmer.

Im adsorbierten Zustand sind die polymeren Farbstoffmoleküle nach unserer Vorstellung alle mit den N-Atomen nach der Glimmeroberfläche gerichtet. Es ist daher hier die Untersuchung der Lichtabsorption von besonderem

²⁹⁾ Kolloid-Z. 82, 4 [1938].

³⁰⁾ Naturwiss. 26, 412 [1938].
³¹⁾ G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekülstruktur. Stuttgart 1937.

³²⁾ S. H. Ecker, Diss. München 1939.

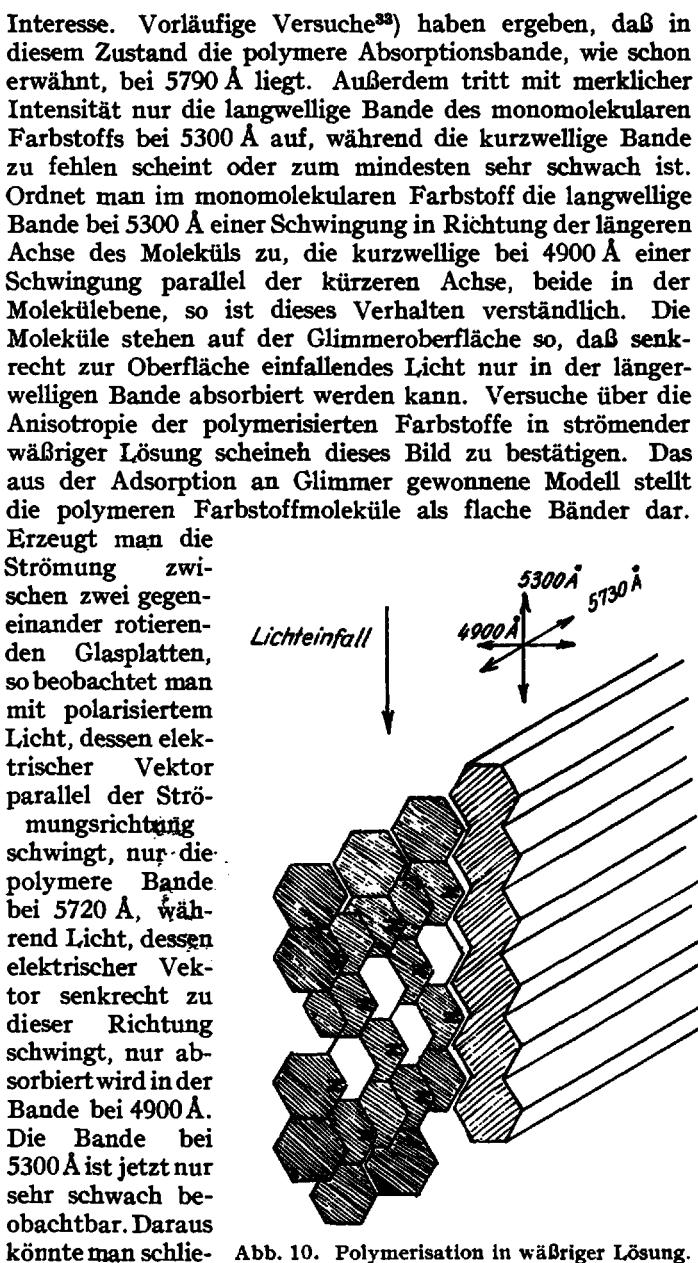


Abb. 10. Polymerisation in wässriger Lösung.

Wie wir in früheren Arbeiten gezeigt haben, ist die Kopplung zwischen den einzelnen Farbstoffmolekülen in dem reversiblen Polymerisat sehr eng. Das zeigt sich dadurch, daß man mit Farbstoffgemischen neue polymere Banden erhält, die sich nicht additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen, sondern neue bilden, die zwischen denen der Komponenten liegen³³⁾. Es wird also eine Absorptionseinheit gebildet. Die Beziehung ist ferner so eng, daß Energie, die z. B. durch Lichteinstrahlung in das Polymerisat gebracht wird, in diesem fortgeleitet werden kann und an beliebiger Stelle, z. B. durch Stoß, abgegeben werden kann. So gelingt es, die Fluoreszenz durch Zusatz bestimmter Stoffe, z. B. Phenole, zu löschen, u. zw. genügt wegen der Energiefortleitung, je nach der Länge der poly-

³³⁾ Unveröffentlichte Versuche von T. Skerlak.

³⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche von A. Schöntag, R. Müller u. J. Aßmann.

³⁵⁾ Naturwiss. 25, 474 [1937].

meren Kette, 1 Löschmolekül auf 1000—1000000 Farbstoffmoleküle, um merkliche Lösung zu erzielen²⁶). Die abgegebene Energie kann auch in chemische Energie verwandelt werden, wie die Zersetzung von Silbersalzen zeigt. Man kann nämlich durch die adsorbierten polymeren Moleküle die photographische Platte im polymeren Absorptionsband sensibilisieren²⁷). Das Ziel der weiteren Arbeiten ist: 1. den Mechanismus der Aneinanderlagerung von Molekülen und die hierdurch bedingten physikalischen, insbes. optischen Eigenschaften näher zu studieren, 2. die Untersuchung der Wirkungen, die der

²⁶) Naturwiss. 27, 499 [1939].

²⁷) Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 38, 1 [1939].

artige Absorptionseinheiten mit der Fähigkeit der Energiefortleitung bei chemischen Prozessen haben können. Da vermutlich bei dem Assimilationsprozeß in den grünen Pflanzen derartige Absorptionseinheiten und die Energiefortleitung eine Rolle spielen, kommt diesen Modellversuchen ein Interesse zu.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die gewährte wertvolle Unterstützung. Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst und Werk Wolfen (Agfa), danken wir bestens für die Überlassung von Ausgangsmaterial. Herrn R. Müller danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen. [A. 66.]

Entfernen von Sauerstoff aus Gasen mittels aktiven Kupfers

Von Dr. F.-R. MEYER, Leverkusen, und Dr. GRETE RONGE, Darmstadt

Eingeg. 6. September 1939

Ein seit langem bekanntes Mittel, Sauerstoff aus Gasen zu entfernen, ist metallisches Kupfer. Bei den zu einer raschen Absorption nötigen hohen Temperaturen macht sich jedoch der Zersetzungldruck der Kupferoxyde störend bemerkbar, so daß eine vollständige Befreiung von Sauerstoff mit glühendem Kupfer nicht möglich ist. Von R. Fricke u. F.-R. Meyer¹⁾ wurden vor kurzem Kupferpräparate mit unterschiedlichem Wärmeinhalt untersucht, darunter auch solche, die sich besonders lebhaft schon bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff verbinden und sich wie das 1878 von Wright u. Luff entdeckte „pyrophore“ Kupfer an der Luft entzünden. Die große Reaktionsfähigkeit eines solchen „aktiven“ Kupfers wurde von den Verfassern benutzt, ein Sauerstoffabsorptionsmittel herzustellen, das aus indifferenten Gasen, wie Stickstoff, Wasserstoff, Edelgasen u. a., den Sauerstoff weitgehend entfernt. Als Absorptionsmittel war ein Kupfer auf Trägersubstanz geeignet, das bei 200° leicht in Oxyd übergeht, also einer Temperatur, bei der der Zersetzungldruck der gebildeten Oxyde noch sehr gering ist. Zudem besitzt das aktive Kupfer eine sehr große Oberfläche und kann bei ebenfalls 200° durch Überleiten von Wasserstoff wieder rasch reduziert werden.

Versuchsanordnung:

Die Versuchsanordnung geht aus Abb. 1 hervor. Das Absorptionsmittel war in einem 4 cm weiten und 75 cm langen senkrecht stehenden Glasrohr untergebracht (Abb. 1), das mit einem Widerstandsdräht (6,4 Ω/m; 10 m) umwickelt und von einem weiteren Glasrohr als Heizmantel umgeben war. Die in unserem Falle zur Aufrechterhaltung einer Temperatur von 200° im inneren Rohr nötige Ofenspannung betrug rd. 100 V. An seinem oberen Ende hatte das innere Rohr einen weiten Schliff, durch den die Substanz eingefüllt und auch das Gas eingeleitet wurde. An das untere Ende war eine Erweiterung direkt angeschmolzen, in der sich das bei der Regeneration entstehende Wasser sammeln und durch einen Glashahn A abgelassen werden konnte. Ein weiteres Rohr mit Hahn (B) führte aus dem Erweiterungsgefäß das von Sauerstoff befreite Gas fort. Sollte der Absorptionsturm in Betrieb genommen werden, so wurde der elektrische Strom eingeschaltet und gleichzeitig bei geschlossenem Hahn B und geöffnetem Hahn A ein mit CaCl_2 getrockneter und mit Absorptionskohle vorgereinigter Stickstoffstrom durch den Turm geleitet. Sobald der Ofen heiß ist, ist der Stickstoff gebrauchsfertig und kann durch Öffnen von B und durch Schließen von A in die Apparatur gelassen werden. Während eines Versuches konnte

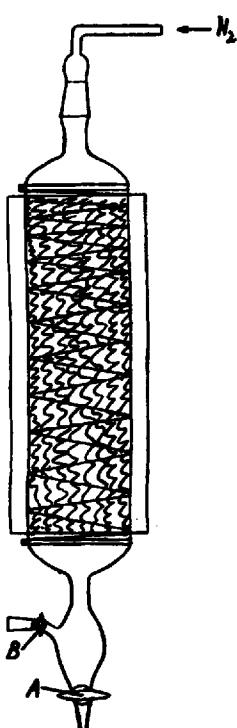


Abb. 1.

¹⁾ Z. physik. Chem. Abt. A. 188, 177 [1938].

man an der Farbe des Absorptionsmittels leicht erkennen, wieviel Kupfer bereits oxydiert war. An der Stelle, an der gerade die Absorption stattfindet, entsteht eine ziemlich scharfe, gelbe Trennungsschicht aus Kupferoxydul, die sich deutlich wahrnehmbar zwischen das noch unverbrauchte dunkelviolette Kupfer und das braune Oxyd schaltet. Dabei darf die Strömungsgeschwindigkeit im Verhältnis zum Rohrdurchmesser nicht zu groß sein. Waren etwa $\frac{1}{3}$ des Absorptionsmittels verbraucht, so wurde die Substanz regeneriert, indem aus einer H_2 -Bombe ein ebenfalls durch CaCl_2 und Absorptionskohle gereinigter Wasserstoffstrom durch den Ofen geleitet wurde. Ein Glashahn nach Schiff ermöglichte es, den Absorptionsturm schnell von der einen Gasleitung auf die andere umzuschalten. Hahn B ist bei der Reduktion geschlossen. Das entstehende Wasser und der Wasserstoff entweichen durch Hahn A. Ist das Oxyd wieder zu dunkelviolettem Kupfer reduziert, dann wird der Wasserstoffstrom abgestellt und der Wasserstoff im Turm durch Stickstoff verdrängt.

Herstellung der Kupferpräparate.

Um das Kupfer vor Alterung zu schützen und seine Oberfläche möglichst groß zu machen, wurde eine größere Menge Trägersubstanz verwendet, als zur Darstellung eines pyrophoren Kupfers nötig ist. Die Präparate waren daher an der Luft nicht selbstentzündlich.

Beispiel 1: 120 g $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ wurden in 2 l konz. Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde mit 420 g gereinigter Infusoriererde (Merck) auf dem Wasserbade eingedampft, der noch etwas feuchte Kuchen mit einem Spatel auf mindestens 5 mm zerkleinert und im Trockenschrank bei 150—180° vollständig getrocknet, bis die Stücke einen bräunlichen Schimmer hatten.

Dieses Material wird durch Sieben auf einem weitmaschigen Eisendrahtnetz von Staub befreit und in den Absorptionsturm eingefüllt. Durch den Turm wird Wasserstoff geleitet. Ist die Luft aus dem Turm verdrängt, so wird der Widerstandsdräht geheizt. Die Substanz auf dem SiO_2 -Träger zersetzt sich und nimmt schließlich eine dunkelviolette Farbe an. Damit ist sie zur Verwendung fertig.

Beispiel 2: 250 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 2 l Wasser gelöst, 250 g Infusoriererde zugegeben und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 200 g Natronlauge in 500 cm³ Wasser bei 60° gefällt. Nach etwa 10 min wurde die Masse in 10 l dest. Wasser gegossen, nach dem Absitzen des Niederschlages das überstehende Wasser abgehebelt und die Oxydmischung auf einer großen Nutsche abgesaugt und gewaschen. Die Weiterbehandlung war die gleiche wie oben.

Nimmt man an, daß nur ein Drittel des verwendeten Kupfers in Oxyd übergeführt wird, so können von einem Grammatom Kupfer 0,17 Mol oder rd. 4 l Sauerstoff gebunden werden. Enthält das zu reinigende Gas 1% Sauerstoff, so können ohne Unterbrechung 400 l Gas von Sauerstoff befreit werden. Bei einer Versuchsanordnung mit zwei Absorptionsrohren, von denen abwechselnd eines zur Absorption dient, während das andere regeneriert werden kann, hat man ständig einen Gasstrom von außerordentlich geringem Sauerstoffgehalt zur Verfügung.

Auch ein geformtes Silicagel wurde als Kontaktträger ausprobiert, erwies sich aber als der Infusoriererde nicht ebenbürtig. Die Sauerstoffabsorption war bei den sonst