

Violursäuren hingewiesen. Die Absorptionskurven der entsprechenden Salzlösungen sind einander so ähnlich, daß die Verschiedenartigkeit der Ringe gegenüber den Veränderungen in der Gruppe (CO—CNO) ganz zurücktritt, daß die letztere also als der wahre Chromophor erscheint, dessen intramolekulare Veränderungen durch die optischen Veränderungen sichtbar gemacht worden.

5. A. Hantzsch: Über die Pantomchromie von Violuraten und verwandten Oximidoketonsalzen.

(Eingegangen am 15. November 1909.)

Die experimentellen Ergebnisse der Arbeiten über die verschiedenfarbigen Salze aus α -Oximidoketonen und namentlich über das optische Verhalten der Alkalosalze in indifferenten Medien lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Alle polychromen Salzlösungen enthalten monomolekulare, also isomere (und nicht polymere) Salze.

2. Die Lösungsfarbe der Salze vertieft sich von gelb und orange über rot und violett zu blau mit Zunahme der positiven Natur der (Alkali-) Metalle in der bekannten Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs, (NR₄) und mit der der Lösungsmittel vom Phenol über Chloroform, Essigester usw. bis zum Aceton und schließlich bis zum Pyridin.

3. Die schwachfarbigen (gelben) Salzlösungen stehen zufolge ihrer Absorptionskurven den (fast) nur allgemein und nur im Ultraviolett absorbierenden Lösungen der freien Oximidoketone und indifferenten Medien sowie ihren strukturell unveränderlichen Alkyl- und Acylderivaten am nächsten; die stärkst farbigen blauen Salzlösungen von stark selektiver Absorption stehen optisch den Lösungen der blauen aliphatischen Nitrosokörper sehr nahe; letztere enthalten also Nitrosoenolsalze.

Hieraus folgt zunächst für die Lösungen der Salze: Die wesentliche Ursache der Farbvertiefung bei der Salzbildung ist chemischer Art und beruht auf der Umwandlung des Oximidoketons (1) als Pseudosäure in Salze vom Typus der isomeren Nitrosoenole (2):

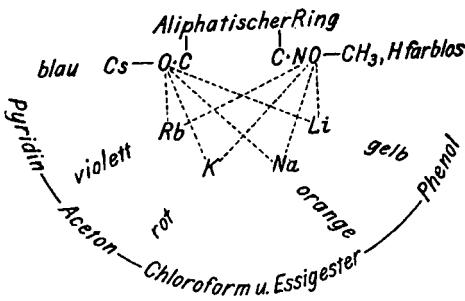


4. Zwischen den blauen Nitrosoenolsalz-Lösungen und den fast farblosen Oximidoketonlösungen stehen alle andersfarbigen Lösungen; und zwar entspricht der Farbveränderung blau — violett — rot — orange — gelb eine ganz analoge Veränderung der Absorptionskurven:

Das Nitrosoband wird immer kleiner und immer weiter nach der ultravioletten Seite des Spektrums hin verschoben und verschwindet endlich in gewissen gelben Lösungen vollständig; doch unterscheiden sich derartige Lösungen dann immer noch von denen der freien Oximidoketone und ihrer Alkyl- und Acylderivate durch das Vorhandensein eines starken ultravioletten Bandes, das sich bei letzteren nicht oder nur sehr schwach zeigt.

5. Diesen Zwischenlagen der Absorptionskurven entsprechend können die Zwischenfarben der orangen, roten und violetten Salzlösungen tatsächlich auch als Mischfarben hergestellt werden, daß also hier wie übrigens auch in anderen Fällen die Mischfarbe zwischen gelb und blau nicht als grün, sondern als rot empfunden wird. So erhält man z. B. beim Vermischen einer gelben Acetonlösung von Zink-diphenylviolurat mit einer blauen Acetonlösung von Kaliumdiphenylviolurat in geeigneten Verhältnissen nicht eine grüne, sondern eine rote Lösung. Endlich ist zu bemerken, daß farblose Salzlösungen sich aus den wenig zahlreichen festen Leukosalzen nicht herstellen lassen. Denn letztere werden entweder gar nicht, oder unter dem verändernden Einfluß des betreffenden Lösungsmittels farbig (meist gelb) gelöst. Somit werden auch die echten Oximidoketonsalze in Lösung bereits mehr oder minder im Sinne der Nitrosoenolsalze verändert.

Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich zunächst die Polychromie der Salzlösungen, deren Farbübergänge anscheinend kontinuierlich verlaufen, in folgendem Bilde schematisch darstellen:



Das Schema bedeutet also: die Anionen der Violursäuren und der verwandten Oximidoketone besitzen in ihrer für die Salzbildung wesentlichen Gruppe $OC\cdot CNO$ zwei verschiedene Sauerstoffatome und damit zwei verschiedene Stellen, an die sich Metalle anlagern können. Durch ausschließliche Anlagerung an den Oximsauerstoff würden die strukturell begünstigten, also an sich stabilen, aber am schwächsten negativen, farblosen Anionen der echten Oximidoketone, durch aus-

schließliche Anlagerung an den Carbonylsauerstoff die strukturell unbegünstigten, aber stärkst negativen blauen Anionen der Nitrosoenole gebildet werden.

Durch die punktierten Linien sind die zwischen dem Oximidoketon- und dem Nitrosoenoltypus stehenden Salze mit Zwischenfarben bezeichnet, die sich also, und zwar in Lösung anscheinend kontinuierlich und regelmäßig, mit Zunahme der positiven Natur von Metall und Lösungsmittel immer mehr den Nitrosoenolsalzen nähern¹⁾.

Es entsteht nun die Frage, ob es sich bei diesen Salzen mit Zwischenfarben um bloße Gleichgewichte oder außerdem noch um bestimmte, definierte Zwischenformen zwischen den beiden strukturisomeren Typen handelt. Diese Frage läßt sich, wenigstens annähernd, beantworten durch die Natur und die besonderen Eigentümlichkeiten der festen Salze. Hierbei ist zunächst dem Einwand zu begegnen, daß die Farbverschiedenheit der festen Salze durch bloße Polymorphie hervorgerufen sein könnte²⁾. Dies ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil eine so bunte Farbenprägtigkeits bei keiner anderen Gruppe farbiger Salze, und speziell Alkalosalze, beobachtet worden ist. Daß diese Polycromie der festen Salze im Prinzip auf dieselben chemischen Ursachen zurückzuführen ist, wie die der Lösungen, wird dadurch angezeigt, daß aus blauen Lösungen meist blaue, aus roten Lösungen meist rote Salze usw. gefällt werden, und daß auch die Farbe der festen Salze im allgemeinen durch Steigerung der positiven Natur den Kationen und der angelagerten Medien vertieft und im umgekehrten Falle geschwächt wird.

¹⁾ Daß dieses Gleichgewicht in Salzlösungen praktisch niemals vollständig auf Seite der reinen Oximsalze liegt, geht daraus hervor, daß auch die hellsten Lösungen optisch stets von denen der freien Oxime und ihrer Methyl-ester zufolge des stets auftretenden Ultraviolettbandes nach der Seite der Nitrososalze divergieren; daß das Gleichgewicht andererseits nicht vollständig auf die Seite der blauen Nitrosoverbindungen verschoben sein wird, läßt sich zwar nicht analog beweisen, weil die konstitutiv unveränderlichen Repräsentanten der blauen Formen, die den Oximidoketonäthern strukturisomeren Nitrosoenoläther sich leider bisher nicht darstellen und daher auch nicht mit den blauen Salzen optisch vergleichen ließen. Doch wird dies durch die immerhin erhebliche Abweichung der Absorptionskurven der blauen Violurate von der des Nitrosoisopropylacetons wenigstens wahrscheinlich.

²⁾ Übrigens hat A. Fock soeben (diese Berichte 42, 4527 [1909]) die wohl vielfach geteilte Ansicht entwickelt und gestützt, daß jede Polymorphie im letzten Grunde auf chemische Verschiedenheit bezw. auf Isomerie zurückzuführen ist.

So zeigt die stabile Reihe der Diphenylviolurate (und ähnlich auch anderer Salzreihen) folgende Farbänderungen:

Zn-Salz hellgelb, Mg-Salz citronengelb, Li-Salz dunkelgelb, Na-Salz rot, NH₄-Salz violett, K-, Rb-, Cs-Salze blau;

ferner sind von den Alkalosalzen aller Oximidoketone nur gewisse Lithiumsalze gelb und andere höchstens rot, aber nie violett oder gar blau; die Natriumsalze sind bisher noch nicht gelb, sondern meist rot oder violett, aber noch nicht rein blau zu erhalten; Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze aber in ihren stabilen Formen meist rein blau.

So zeigt sich die hypsochrome Wirkung des negativen Phenols auch bei den festen Alkalosalzen; denn aus ihren hellsten Phenollösungen werden auch feste Phenolate von viel hellerer Farbe gefällt; so sind die Phenolverbindungen blauer Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze hellrot. Und die bathochrome Wirkung des positiven Pyridins zeigt sich analog dadurch, daß z. B. auch die fast farblosen Silbersalze fast stets tiefblaue Pyridinverbindungen erzeugen.

Auch daß die zwischen gelben und blauen Salzen stehenden festen roten Salze Mischsalze sind, läßt sich dadurch zeigen, daß die rote Farbe auch bei den festen Salzen als Mischfarbe durch Mischung oder gemeinsame Fällung von gelben und blauen Salzen erzeugt werden kann: so läßt sich aus der blauen Acetonlösung von Kaliumdiphenylviolurat und der gelben Acetonlösung von Zinkdiphenylviolurat nicht nur eine rote Mischlösung herstellen, sondern auch durch Petroläther ein rotes Salzgemisch ausfällen, das aus dem blauen Kaliumsalz und dem gelben Zinksalz besteht.

Nun zeigen sich allerdings bei den festen Salzen gegenüber den Lösungen gewisse Komplikationen; vor allem darin, daß die oben erwähnten, für Lösungen ausnahmslos geltenden Regeln für die festen Salze nicht ohne Ausnahmen sind.

Die wichtigste Ausnahme bildet die Existenz verschiedenfarbiger chromatroper Formen ein und desselben Salzes. Dieselben charakterisieren sich, abgesehen von einigen amorphen Silbersalzen, durch ihre gegenseitige scharfe Abgrenzung als gesonderte chemische Individuen; also z. B. durch das Nebeneinander-Auftreten von gelben und roten Lithiumsalzen, hellroten oder fleischfarbenen und blauen Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzen, grünen und blauen Silberdipyridin-Salzen, roten und blauen Piperidinsalzen usw. Sie sind somit, da Polymerie und Polymorphie nach Obigem ganz unwahrscheinlich ist, als echte Isomere oder wenigstens als Verbindungen von Isomeren aufzufassen. Auch die Abscheidung der verschiedenfarbigen festen Salze aus ihren Lösungen weist darauf hin, daß sie wirkliche Isomere, also nicht polymorphe Salze sind: in der Lösung eines in polychromen

Formen auftretenden Salzes sind sämtliche möglichen Formen auch wirklich vorhanden, obgleich die Menge der einen Form praktisch fast auf Null sinken kann. Durch Zusatz eines Fällungsmittels wird das Lösungsgleichgewicht in der Richtung des später ausfallenden Salzes verschoben und alsdann das unter den herrschenden Bedingungen am wenigsten lösliche Salz zuerst, bezw. ausschließlich ausgefällt, gleichviel ob es labil oder stabil ist. So können schon durch geringe (manchmal nicht einmal nachweisbare) Änderungen der Fällungsbedingungen bisweilen mehrere verschiedenfarbige Salze nach oder neben einander entstehen. Die unter diesen Bedingungen labilen Salze besitzen auch alle wesentlichen Eigenschaften der starren metastabilen Gebilde; sie werden durch Spuren von Katalysatoren (meist Lösungsmitteln), durch Erwärmen und namentlich auch durch »Keime« der bereits vorhandenen stabilen Form mehr oder minder rasch in letztere umgewandelt und halten sich daher um so besser, je reiner und je trockner sie sind.

Nach alledem erscheinen also die verschiedenfarbigen, festen Salze als Isomere von verschiedener Stabilität, die als gesonderte Formen nur im starren Zustand neben einander (vorübergelend) bestehen können, durch den Lösungsvorgang aber sofort in Gleichgewichte dieser Isomeren übergehen. Wenn die Farbe der festen Salze nicht ausnahmslos wie die der Lösungen mit zunehmender Stärke der Kationen sich vertieft, wenn also z. B. einige feste Caesiumsalze im stabilen Zustand nicht blau, sondern fleischfarben sind, so ist dies wohl auf sekundäre Beeinflussungen der intramolekularen Bindungsverhältnisse im starren Zustand zurückzuführen, die teils (wie bei den fleischfarbenen Caesiumsalzen) durch die Größe des Atomgewichts, teils (wie bei manchen organischen Ammoniumsalzen) durch die Konfiguration des Kations veranlaßt sein dürften.

Eine zweite Komplikation zeigt sich bei den festen Salzen darin, daß sie wirklich pantochrom sind, während die Lösungen, wenigstens der hier behandelten Salze, nur polychrom sind. Denn es gibt außer den gelben, orangen, roten, violetten und blauen Salzen noch fast farblose Leukosalze und grüne Salze, aber keine fast farblosen und keine grünen Lösungen von Violuraten und Oximidoxazolonsalzen. Diese beiden hier nur in fester Form existierenden Modifikationen sind daher noch zu behandeln bezw. zu erklären.

Leukosalze sind bisher nur bei einigen Silber- und Thalliumsalzen beobachtet worden, also bei zwei Schwermetallen, die trotz ihrer Alkalähnlichkeit bekanntlich noch schwächer positiv sind als Lithium. Es ist daher begreiflich, daß, wenn das schwächste Alkali-

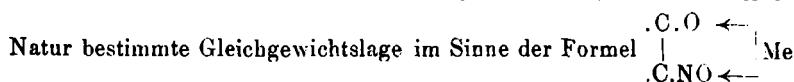
metall bereits feste, gelbe Salze bilden kann, das noch schwächere Silber und Thallium farblose Salze zu erzeugen vermag. Diese Leukosalze stehen natürlich den (fast) farblosen, freien Wasserstoffverbindungen, den echten Oximidoketonen, am nächsten.

Grüne Salze treten ebenfalls nur vereinzelt auf, und zwar unter den vielen hundert andersfarbigen Monometallsalzen aliphatischer Oximidoketone, ähnlich den Leukosalzen, nur beim Silber und Thallium¹⁾). Nun zeigen aber gerade diese zwei alkaliähnlichen Schwermetalle von hohem Atomgewichte schon in gewissen anorganischen Salzen auxochrome Wirkungen; manche Silber- und Thalliumsalze sind farbig, während die zugehörigen Alkalosalze farblos sind; man braucht nur an die tertiären Phosphate und Arseniate und an die Jodide zu erinnern. Danach wird die grüne Farbe gewisser fester Silber- und Thallium-Oximidoketonsalze auch auf eine spezifische, auxochrome Wirkung dieser beiden Kationen zurückzuführen sein, deren Erklärung übrigens demnächst gegeben werden wird. Diese festen, grünen Silber- und Thalliumsalze sind also wohl als gelbe Salze anzusehen, deren Farbe durch die auxochrome Wirkung von Silber oder Thallium zu Grün vertieft worden ist. Sie können daher, da ihre Existenz auf den festen Zustand beschränkt und auf eine spezielle Wirkung dieser zwei Metalle zurückzuführen ist, aus der allgemeinen Betrachtung ausgeschaltet werden.

Konstitution der festen Salze. Bei der großen Analogie der festen, polychromen Salze mit den polychromen Salzlösungen wird die Ursache der Polychromie auch hier in erster Linie auf Strukturisomerie zurückzuführen sein: Die (fast) farblosen Leukosalze sind danach echte Oximidoketonsalze, die tiefblauen Chromosalze Nitrosoenolsalze. Wie steht es aber mit der Natur der Verbindungsglieder, d. i. der tiefgelben, orangen, roten und violetten Salze? Als Zwischen-

¹⁾ Gewisse später zu behandelnde Oximidoketone, zu denen übrigens auch das Oximidotriazolon nach O. Dimroth gehört, geben allerdings nach Art der Chinonoxime auch grüne Alkalosalze, dann aber auch stets grüne Salzlösungen. Diese letzteren sind aber, wie voreingend bemerkt werde, von den blauen Salzen und blauen Salzlösungen optisch nur insoweit verschieden, wie z. B. die grünen Nitrosobenzole von den blauen Nitrosoparaffinen. Ihr Spektrum ist infolge einer stärker auxochromen Wirkung des Benzolrestes noch etwas stärker nach dem Rot hin verschoben, als das der blauen Lösungen und wirkt daher physiologisch als grün. Dieses tiefe Blaugrün ist also von dem Lichtgrün der hier besprochenen festen Silber- und Thalliumsalze verschieden und durch ganz andere Ursachen hervorgebracht.

stufen müssen sie zunächst auch Zwischenformen sein, können also nicht, wie dies z. B. früher besonders für die roten Salze diskutiert wurde, einem neuen strukturisomeren Typus entsprechen. Man könnte nun für diese festen Salze ein ähnliches Schema, wie für die Lösungen auf S. 83 aufzustellen geneigt sein: Das Metall würde danach zwischen den beiden Sauerstoffatomen des Anions um eine von seiner



oszillieren und sich um so mehr von der Sphäre des Oximsauerstoffs zu der des ursprünglichen Ketonsauerstoffs bewegen, je stärker positiv es an sich ist oder durch Addition positiver Medien gemacht wird. Diese Annahme ist jedoch mit der Existenz verschiedener, meist wohl definierter Formen ein und desselben Salzes nicht vereinbar; denn man müßte danach mindestens zweien dieser polychromen Salze, z. B. den gelben und den roten Lithiumsalzen oder den blauen und den fleischfarbenen Caesiumsalzen, zwei verschiedene Schwingungsformeln, und damit also ein und demselben Metall zwei verschiedene Schwingungszustände zuschreiben — was ohne weitere Zusatzhypothese eine *contradicatio in adjecto* wäre. Vielmehr nötigt das Vorhandensein verschiedener chromotroper Salze von scharf gesonderter Individualität, sie auf gesonderte, bestimmte Formeln zurückzuführen, die allerdings einander sehr ähnlich und sehr leicht in einander umzuwandeln sein müssen¹⁾.

Derartigen Bedingungen wird am einfachsten genügt, wenn man die obigen Strukturformeln mit Hilfe von Nebenvalenzen weiter ausbildet. Dies kann auf zweierlei Art geschehen.

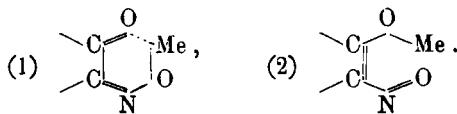
Die erste Art der Formulierung basiert auf A. Werners Entwicklungen über Nebenvalenzen bei Metallen²⁾ und ihrer speziellen Anwendung auf die von H. Ley, Tschugaeff und G. Bruni entdeckten bzw. untersuchten inneren Komplexsalze.

Nimmt man an, daß Alkalimetalle und Ammoniumionen mit je einer Nebenvalenz auftreten, so können sie entweder mit der Hauptvalenz am Oximsauerstoff und mit der Nebenvalenz am Carbonylsauerstoff gebunden sein oder diese Bindungsverhältnisse umkehren

¹⁾ Auch W. Schlenk (Ann. d. Chem. 368, 293) hat aus anderen Gründen A. v. Baeyers Schwingungstheorie zur Erklärung der Farbe des Diphenylmethan-Farbstoffsalze ablehnen müssen.

²⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 241; diese Berichte 41, 1062 [1908] a. a. O.

und danach die folgenden zwei verschiedenen Gruppierungen von inneren Komplexsalzen erzeugen:



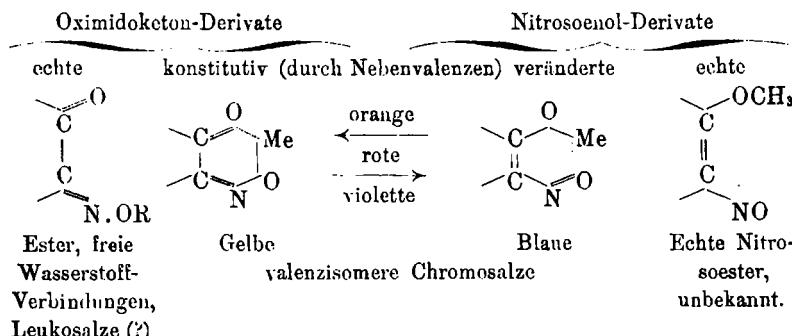
Hiernach liegt bei polychromen und chromoisomeren Salzen eine auf der Basis der Strukturisomerie mit Hilfe von Nebenvalenzen konstruierte kompliziertere Isomerie vor, die sich ohne jede Veränderung der Atome im Molekül nur durch deren Bindungswechsel zwischen Haupt- und Nebenvalenzen unterscheidet. Ich habe diese Isomerie neulich »Allodesmie« genannt¹⁾), werde dafür aber von nun ab die von A. Werner für ähnliche anorganische Isomeren bereits eingeführte Bezeichnung »Valenzisomerie«²⁾ gebrauchen, deren reinste (von anderen Isomeren freie) Form wohl in derartigen Chromoisomeren vorliegt.

Man wird hiernach höchstens in den farblosen, nur in festem Zustande bekannten Leukosalzen des Silbers und Thalliums echte Oximidoketonsalze anzunehmen haben; wahrscheinlich entwickeln derartig relativ schwach positive Metalle unter diesen Umständen keine Nebenvalenzen; die gelben Salze und Salzlösungen sind danach strukturell zwar noch Oximidosalze, aber von den Leukosalzen durch Nebenvalenzbindung verschieden, welche die sichtbare Farbe und die stärkere und etwas andere Lichtabsorption hervorruft. Aus diesen gelben Salzen gehen durch Bindungswechsel die valenzisomeren blauen Salze hervor, die zwar strukturell Nitrosoenolsalze und dementsprechend eben blau sind, sich aber von den echten Nitrosokörpern, ganz analog wie die gelben Salze von den Leukosalzen, unterscheiden, was auch dem optischen Unterschiede zwischen beiden entspricht. Die zwischen den gelben und den blauen Salzen stehenden Salze sind natürlich Mischsalze; beim Überwiegen der gelben Formen werden orange Salze, beim Überwiegen der blauen Formen violette Salze, und endlich bei etwa gleichem Mengenverhältnis rote Salze entstehen. Die chromoisomeren Salze sind danach also valenzisomere Salze oder Verbindungen (eventuell auch feste Lösungen) von valenzisomeren Salzen, deren Chromotropie auf einem Wechsel der Bindungen, insbesondere von Haupt- und Nebenvalenzen, beruht. Man kann daher die pantochromen und

¹⁾ Diese Berichte 42, 985 [1909]

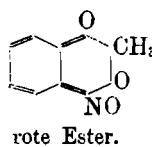
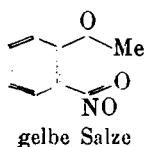
²⁾ Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie [1909], S. 290 u. a. O.

chromotropen Salze aus Violursäure und verwandten Oximidoketonen folgendermaßen darstellen:



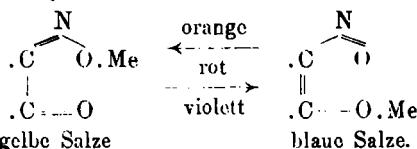
Diese Nebenvalenzformeln geben zwar alle hier behandelten eigen-tümlichen Phänomene befriedigend wieder, führen aber bei Übertragung auf andere Phänomene und andere Chromoisomeren zu ziemlich weitgehenden Konsequenzen. Erstens gegenüber dem Vorgang der Ionisation. Denn da die Ionen dieser (und auch aller übrigen) chromoisomeren Salze sehr ähnliche Farbe und Absorptionsverhältnisse, wie die undissoziierten Salze besitzen (was später gezeigt werden wird), so müßte beim Übergang des Salzes in sein Ion das Metall aus dem Ring treten, letzterer also zerstört oder wenigstens sehr stark verändert werden. Die Schwierigkeit, diese Tatsache im Sinne obiger Formeln zu erklären, kann nur dadurch umgangen werden, daß bekanntlich der chemische Vorgang der Ionisation und die chemische Natur der Ionen noch unbekannt ist.

Eine zweite Schwierigkeit erwächst diesen Formeln durch die Existenz von Chromoestern, die zwar nicht hier, wohl aber in der Reihe der Nitrophenole und des Trinitrophenylmalonsäureesters von mir entdeckt worden sind. Denn man wird dadurch genötigt, gleich den Metallen und dem Wasserstoff auch den Alkylen die Fähigkeit zuzuschreiben, wenigstens unter gewissen Bedingungen eine Nebenvalenz zu betätigen und mittels derselben ringförmige Chromoverbindungen zu bilden. Denn die gelben und roten Nitrophenolsalze und die roten *aci*-Nitrophenolester sind alsdann folgendermaßen zu formulieren:



da den roten Chromoestern wohl kaum eine andere Konstitution als den roten Salzen (etwa im Sinne der Formel $C_6H_4\begin{matrix} \leqslant \\ NO_2 \end{matrix}O\cdot OCH_3$) zuerteilt werden kann^{1).}

Wenn man diesen Schwierigkeiten ausweichen will, so bleibt — ohne Einführung eines ganz neuen Prinzips der Isomerie — wohl nur noch die folgende Auffassung der polychromen Salze übrig, bei der man die Nebenvalenzisomerie ausschließlich auf die Anionen beschränkt, also die Kationen und damit auch die Alkyle (in den Chromoestern) ausschaltet. Danach würden sich die beiden negativen Sauerstoffatome der Anionen durch Haupt- und Nebenvalenz an der Bindestelle der positiven Metalle vereinigen und dadurch deren negative Natur an diesem Punkte gewissermaßen konzentrieren. Dem würden die folgenden Valenzisomeren entsprechen:



Da aber auch gegen diese Formeln verschiedene, hier nicht zu erörternde Einwände erhoben werden können, und da außerdem durch die Existenz einer gelben und einer roten Modifikation des Benzoyloximidophenyltriazolons²⁾ die Isomerieverhältnisse noch komplizierter werden, kann über die speziellen Nebenvalenzformeln der polychromen Salze aus Oximidketonen noch nicht entschieden werden. Daß dies aber nur in der Unzulänglichkeit unserer Lehre über Valenz und Nebenvalenz beruht und besonders mit der prinzipiell wichtigen, aber noch unerledigten Frage über die Bindung von Metallen auch in einfachen Salzen, wie z. B. in den Acetaten, zusammenhängt, wird später gezeigt werden.

¹⁾ Derartige Bedenken haben mich bisher verhindert, die für zahlreiche Fälle gut begründeten Nebenvalenzformeln A. Werners auf diese und andere farbige Salze, z. B. aus Nitrophenolen, zu übertragen. Doch sei zu dor soeben erschienenen Arbeit Werners ²⁾ zur Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution (diese Berichte 42, 4324 [1909]) ergänzend bemerkt, daß ich bereits die Bildung farbiger Additionsprodukte aus Nitrokörpern genau nach Werners Formel auf Nebenvalenz-Bindung zurückgeführt habe; beispielsweise beim Nitrohydrochinonäther (diese Berichte 40, 1570 1907) und bei den Polynitrobenzol-Additionsprodukten (diese Berichte 41, 1212 [1908]), wobei auch die Nitraniline, sowie die Aminoazokörper mit Nebenvalenzen formuliert werden — was deshalb zu erwähnen ist, weil sich in Werners Arbeit keine hierauf bezügliche Bemerkung findet.

²⁾ O. Dimroth, diese Berichte **41**, 4055 [1908].