

Die Lage des Absorptionsmaximums der Indigos wechselt mit dem Medium und dem Dispersitätsgrad. Unsere Messungen ergaben für Indigo in Anilin 6330 (Svedberg: Chloroformlösung 6000, Krüß und Öconomides 6048¹⁾). Der Verlauf der Absorptionskurve in Anilin stimmt mit demjenigen der Svedbergschen Extinktionskurve für Chloroformlösung gut überein. Die frühere Angabe von Krüß und Öconomides¹⁾ 6051 für Schwefelsäurelösung ist sicher unrichtig.

Für Dithioindigo finden wir in Übereinstimmung mit Friedländer²⁾ 5470 Schwingungseinheiten für das Absorptionsmaximum.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

130. J. Lifschitz: Über den Sättigungszustand von Chromophoren.

Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Kauffmann⁴⁾.

(Eingegangen am 12. Mai 1917.)

Im Hinblick auf eine wertvolle Arbeit von H. Ley³⁾ über die Chromophor-Eigenschaften der Äthylenbindung hat H. Kauffmann⁴⁾ im Aprilheft der Berichte vor einer Überschätzung des Begriffes der Ungesättigtheit für die Farbenchemie gewarnt. Zwischen dem ungesättigten Charakter und der Farbtiefe bestehe nämlich im allgemeinen kein Parallelismus.

Da sich Kauffmann hierbei auf meine Formulierung der Chromophortheorie⁵⁾ beruft, in der ein solcher Parallelismus behauptet sein soll, und anschließend eine Kritik gibt, die einer mißverständlichen Auffassung meiner Darlegungen entspringt und zu einer solchen führen dürfte, bin ich genötigt, mich zu seinen Ausführungen kurz zu äußern.

I. Zwischen der Farbtiefe eines Stoffes und der Ungesättigtheit irgend eines beliebigen seiner Chromophore besteht tatsächlich im allgemeinen gar keine Beziehung, dies ist auch nie von mir behauptet oder ausgesprochen worden.

Ein Atom oder eine Atomgruppe wirken chromophor, wenn sie koordinativ oder wenigstens absolut ungesättigt sind. Die entsprechenden Banden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der betreffende Chromophor ist.

Das Absorptionsspektrum einer Verbindung entsteht aber durch Überlagerung einer ganzen Reihe von Banden und Bandenserien der

¹⁾ B. 16, 2051 [1883].

²⁾ B. 41, 777 [1908].

³⁾ B. 50, 243 [1917].

⁴⁾ B. 50, 630 [1917].

⁵⁾ Ztschr. für wissenschaftl. Photogr. 16, 101.

verschiedenen in ihrem Molekül anwesenden Chromophore. Die experimentell erhaltene Absorptionskurve ist die Resultierende aller dieser Beiträge. Sie in die richtigen Partialkurven zu zerlegen und letztere richtig den einzelnen chromophoren Atomen oder Atomgruppen zuzuordnen, ist zwar gewöhnlich schwierig genug, aber unerlässlich, wenn man die Beziehung zwischen Ungesättigtheit und Bandenlage eines der anwesenden Chromophore beurteilen will. Es hat aber auch nur Sinn, von der Verschiebung der speziellen Bande eines Chromophors mit dessen Eigenschaften zu sprechen.

So ist es sicher, daß im Stilben die $\text{CH}:\text{CH}$ -Gruppe chromophor wirkt. Daß es aber ihre (elektronischen) Eigenfrequenzen sind, die die Absorption des Stilbens im langwelligen Ultraviolett bedingen und bei Substitution farbgebend in das sichtbare Spektrum rücken, ist ebenso sicher unrichtig.

Die Banden der Äthylenbindungen, auch derjenigen des Stilbens, liegen in Wirklichkeit bei sehr viel kürzeren Wellen. Substituiert man an ihr, so verschieben sie sich in bestimmter Weise, und naturgemäß wirkt diese Modifikation an dem Äthylen-Chromophor in gewisser, aber zu untersuchender Weise auf die übrigen Chromophore des Moleküls, hier also die Benzolkerne, zurück. Ganz Analoges geschieht bei der Substitution an den Benzolkernen. Sind die Substituenten wieder Chromophore, so treten neue Komplikationen auf, die die Übersicht weiter erschweren werden.

Beobachtet man nun lediglich die Verschiebung der im Sichtbaren liegenden »Farbbanden«, die Änderung der Farbtiefe, so muß man sich zunächst klar darüber sein, welchem Chromophor die betreffenden Frequenzen überhaupt zugehören. Im Falle der Stilbene ist derselbe sicher nicht in der Äthylenbindung, sondern in den Benzolkernen zu suchen. Ebenso wenig wie Nitrobenzol oder Anilin ihre Absorption im langwelligen Ultraviolett der NO_2 - oder gar der NH_2 -Gruppe verdanken, sondern, wie gerade Kauffmann so klar erkannte, einem speziellen Benzolzustande, ist dies bei den Stilbenen der Fall. Man braucht kaum darauf hinzuweisen, daß Stoffe wie Dimethyläthylen, Butadien usw., ja selbst Maleinsäure, wo die Äthylenbindung zwischen zwei ungesättigten Gruppen sitzt, keineswegs in dem Spektralbereiche absorbieren wie die Styrole und Stilbene. Bei ersteren würde Kauffmann mit dem von ihm angewendeten Verfahren finden, daß die Äthylenbindung weder ein Chromophor noch überhaupt durch Substitution beeinflussbar ist, denn eine Farbe geschweige Farbvertiefung ist gar nicht vorhanden.

Soll also irgend etwas für oder wider den von zahlreichen Fachgenossen angenommenen, von mir selbst formulierten Parallelismus

zwischen Chromophor-Funktion, nicht Farbtiefe, und Ungesättigtheit bewiesen werden, so muß auch im vorliegenden Falle zunächst ermittelt werden, wo im Stilbenspektrum die Banden der Äthylenbindung liegen, und deren Verschiebung, nach ihrer Isolierung als Partialkurve, verfolgt werden. Ich bezweifle vorläufig lebhaft, daß Kauffmann dabei auf die Ungültigkeit meines zweiten Satzes der Chromophor-Theorie stoßen wird.

II. Trotzdem Kauffmann in seiner Arbeit selbst den Beziehungen zwischen Ungesättigtheit und Chromophor-Funktion nachgeht und bindende Schlüsse abzuleiten sucht, erklärt er den Begriff der Ungesättigtheit einige Seiten später »als viel zu unbestimmt, als daß man auf ihn bauen könnte.« Daß ich gerade darum, im Gegensatz zu Kauffmann, diesen Begriff diskutiert und scharf zu umschreiben gesucht habe¹⁾, wird leider nicht beachtet.

Es wurde dabei zunächst darauf hingewiesen, daß die Atome sowohl koordinativ als absolut ungesättigt sein können. Nur die koordinative Ungesättigtheit, die sich durch Anlagerungsfähigkeit und Additionsvermögen äußert, ist mit rein chemischen Methoden zu fassen. Als Maß für die absolute Ungesättigtheit ist die an sich noch verfügbare Arbeitsfähigkeit der Affinitätsfelder der betrachteten Atome aufzufassen.

Die Affinität ist selektiver Natur; bei der Bindung eines Atomes X an ein betrachtetes A wird eine bald größere, bald geringere Arbeit geleistet und ein entsprechender Affinitätsbetrag abgesättigt. Aus rein sterischen Gründen wird nur eine bestimmte Anzahl X an A gebunden werden können, daß dabei immer die gesamten überhaupt verfügbaren Affinitätskräfte abgesättigt werden, ist gar nicht zu erwarten. Ich habe diese Verhältnisse an einem einfachen Modell dargelegt; will man elektroatomistische Vorstellungen einführen, so kann man sagen, daß eben nicht alle Valenzelektronen wesentlich verbindend zwischen zwei speziellen Atomen wirken, neben den Bindungselektronen bleiben gelockerte und ungesättigte Valenzelektronen an der Oberfläche des Atomes. Die Zahl und Frequenz derselben gibt dann, neben dem Streuungsmaß der Felder der Bindungselektronen, ein Maß für die Ungesättigtheit des einzelnen Atomes.

Daß es vorerst höchst schwierig, rein präparativ sogar unmöglich ist, ein exaktes Maß für diese Ungesättigtheit zu finden, ist klar, liegt aber nicht in der Unbestimmtheit der Begriffe, sondern der Komplikation atomarer Felder begründet. Man muß daher vorerst entweder sehr einfache Fälle wählen oder sich mit rohen Näherungsmethoden begnügen, wenn man einschlägige Probleme studieren will.

¹⁾ l. c.

Bei ein und demselben einfachen Chromophor, wie $>C:C<$, $>C:O$ usw. hat man als solch rohes Maß mit Recht die Anlagerungsfähigkeit bestimmter Agenzien benutzt, und so ist man tatsächlich rein empirisch dazu gekommen, jenen Parallelismus zwischen Ungesättigtheit und — nicht Farbtiefe eines ganzen, oft so komplizierten Moleküls —, sondern Bandenlage des speziellen Chromophors zu behaupten. Sämtliche Absorptionstheorien sind bisher a posteriori zur Erklärung der beobachteten Spektren ersonnen worden, die Voraussagen über Absorption, auch die von Kauffmann selbst erfolgreich gemachten, sind im Grunde keine Theoreme, sondern experimentell nahegelegte Analogieschlüsse.

Was nun Acetylen, Isonitrile und ähnliche Stoffe anlangt, so scheint mir spektroskopisch viel zu wenig über sie bekannt. Es kann sehr wohl sein, daß Acetylen z. B. außer seinen 12 ultravioletten Banden noch langwellige im Ultrarot besitzt, die gar nicht zur sichtbaren Farbe beitragen. Es könnten aber übrigens auch diese Stoffe nach Nef als Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff anzusehen sein, und über dessen Chromophor-Funktion kann a priori gar nichts gesagt werden.

Über die Chromophore der Molekülverbindungen habe ich mich an anderer Stelle eingehend ausgesprochen¹⁾, auch auf die generelle Auxochrom-Funktion einseitig ungesättigter Gruppen, die dabei natürlich noch (schwach) chromophor wirken können, habe ich vor Jahren schon hingewiesen²⁾.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

131. O. Loew: Notiz über Nitrat-Assimilation.

Herrn O. Baudisch zur Erwiderung.

(Eingegangen am 12. Mai 1917.)

Vor kurzem hat O. Baudisch³⁾ in einem Artikel über Nitrat-Assimilation einige Bemerkungen gegen mich gerichtet, welche der sachlichen Begründung entbehren. Nach Baudisch sollen salpetersaure Salze nur in den Blättern bei Belichtung unter Sauerstoff-Abspaltung assimiliert werden, wenn Eiweißbildung in den Blättern erfolgt. Ich habe aber schon vor langer Zeit die Beobachtung ge-

¹⁾ Ztschr. f. wissensch. Photogr. 16, 269.

²⁾ Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren. Stuttgart 1914. S. 10 ff.

³⁾ B. 50, 657 [1917].