

357. Ernst Weitz und Fritz Schmidt: Polarisation und Farbänderung bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. II. Mitteil.*)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1939.)

In der kürzlich veröffentlichten I. Mitteilung haben wir an einigen Beispielen gezeigt, daß solche Verbindungen wie Triphenylchlormethan, die an sich unpolär sind, die jedoch unter gewissen Bedingungen¹⁾ heteropolär werden können und deren polare und unpolare Form verschiedene Farbe besitzen, bei der Adsorption an oberflächen-aktiven Stoffen die gleiche Farbänderung erleiden wie bei der Ionisation, daß also die adsorbierten Moleküle heteropolär geworden sind. Die Erklärung für diese Tatsache ist sehr einfach: offenbar sind die Adsorptionsmittel selbst polar und besitzen an ihrer — überaus stark entwickelten — Oberfläche einen Überschuß einer bestimmten, positiven oder negativen Ladung²⁾. Diese Ladung wirkt dann auf ein in unmittelbarer Nähe befindliches, polarisierbares Molekül, wie Triphenylchlormethan, in der Weise, daß durch einfache elektrische Induktion die nicht ganz getrennten — aber doch grundsätzlich trennbaren — Ladungen des Triphenylmethyl-Restes und des Chloratoms vollkommen getrennt werden, d. h. daß der vorher homöopolare Körper heteropolär wird.

Die an der Oberfläche des Adsorptionsmittels festgehaltenen Moleküle sind dann natürlich alle ausgerichtet, soweit es die unregelmäßige Form der Oberfläche erlaubt. Ob die adsorbierte Schicht nur 1 Molekül dick ist, wie es bei sonstigen Adsorptionen, besonders nach den bekannten Untersuchungen von J. Langmuir die Regel zu sein scheint, muß durch quantitative Versuche noch klargestellt werden.

Eine „elektrische Polarisation durch Adsorption“ haben wir da, wo sie sich durch Farbänderung bemerkbar macht, inzwischen noch in einer Reihe weiterer Fälle festgestellt: zunächst am Triphenylcarbinol, der Pseudobase der Triphenylmethylsalze, selbst; es wird aus seiner farblosen Lösung in Benzol, Chloroform usw. durch Kieselgel mit braungelber, durch Aluminiumoxyd mit gelber Farbe adsorbiert.³⁾ Zusatz von Alkohol oder Aceton, d. h. von solchen Lösungsmitteln, die auch bei den früher angeführten Beispielen

*) Unsere Veröffentlichung „Über das Auftreten von Farbe bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen; usw. (Vorläufige Mitteilung)“, B. **72**, 1740 [1939], wird nachträglich als I. Mitteil. dieser Reihe bezeichnet.

¹⁾ z. B. durch Lösen in flüssigem SO_2 oder durch Komplexbildung mit AlCl_3 u. dergl.

²⁾ Nach H. Rheinboldt u. E. Wedekind, Kolloid-Beih. **17**, 151 usw. [1923], läßt sich das oft sehr unterschiedliche Verhalten basischer und saurer Farbstoffe bei der Adsorption an anorganischen Substraten durch die elektrolytische, d. h. polare Natur der für die Adsorption verantwortlichen, freien Affinitäten an der Oberfläche fester Stoffe erklären. Mit der von uns aufgefundenen polarisierenden Adsorption darf diese „polar auswählende“ Adsorption keinesfalls verwechselt werden.

³⁾ Als Kieselgel benutzten wir das Präparat Sorte E, engporig, der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Bayenthal; als Al_2O_3 das „Aluminimumoxyd zur chromatographischen Analyse“ nach Brockmann der Firma E. Merck. Das Kieselgel wurde zum Gebrauch meist in einer Kugelmühle gemahlen, beide Adsorptionsmittel vor der Verwendung durch Erhitzen auf etwa 200° entwässert. Zur Prüfung der Adsorption verfahren wir bei allen Beispielen der vorliegenden Arbeit so, daß die Lösung der zu untersuchenden Substanz im Reagensglas mit dem Adsorbens geschüttelt und die Farbänderung des letzteren sowie der Lösung beobachtet wurde.

die Adsorption rückgängig machen, bringt die Färbung leicht zum Verschwinden⁴⁾; auf 3 ccm Lösung genügen etwa 0.05 ccm absol. Alkohol.

Wahrscheinlich beruht diese, von der chromatographischen Analyse her geläufige, gerade durch Alkohole und durch Aceton bewirkte leichte Verdrängung („Elution“) adsorbierter Stoffe auf dem Hydroxylgehalt der Alkohole (und des Acetons in der Enolform) und ihrer dadurch bedingten, ausgeprägten Dipol-Natur (die auch die bekannte Assoziation der Alkohole erklärt) und bevorzugten Adsorbierbarkeit. Besonders stark verdrängend wirkt Wasser, das ja auch ein Dipol ist; darum ist die Wirksamkeit („Aktivität“) der Adsorptionsmittel so sehr abhängig von ihrem Trocknungszustand.

Ein augenfälliges Beispiel hierfür ist das Triphenylcarbinol selbst: es wird nur durch scharf getrocknetes Kieselgel adsorbiert, während das — erwartungsgemäß — leichter polarisierbare Triphenylchlormethan auch von lufttrocknem Gel noch mit gelber Farbe (s. auch Note 4) aufgenommen wird; andere Beispiele folgen weiter unten.

Leichter als das unsubstituierte Triphenylcarbinol werden die Di- und Triamido-triphenylcarbinole, d. h. die (farblosen) Pseudobasen der Triphenylmethan-Farbsalze adsorbiert, wie wir am Beispiel der Malachitgrün- und der Krystallviolett-pseudobase (in Benzol-Lösung) festgestellt haben. Die Färbung der Adsorbate entspricht natürlich derjenigen der Farbsalze und ist beim stärker adsorbierenden Kieselgel tiefer als beim Aluminiumoxyd; die Verdrängung durch Alkohol oder Aceton erfolgt lange nicht so leicht wie beim unsubstituierten Carbinol, was mit der „Farbstoff“-Natur der Verbindungen zusammenhängen mag.

Die den beiden Farbsalzen entsprechenden, ebenfalls farblosen amido-substituierten Triaryl-methylcyanide, die bei den Erörterungen über die Konstitution der Farbstoffe eine große Rolle gespielt haben, geben mit unseren Adsorptionsmitteln keine Färbung; sie sind also in keiner Weise „Pseudosalze“, sondern richtige Nitrile der betr. Triphenylsäuren.⁵⁾

In den bisher behandelten Beispielen wurde eine farblose Verbindung farbig durch die bei der Adsorption eintretende Polarisation (Ionisation). Wenn unsere Betrachtungsweise richtig ist, muß es auch den umgekehrten Fall geben, nämlich daß eine farbige Verbindung infolge der Polarisation farblos adsorbiert wird; dies ist zu erwarten bei farbigen Salzen, die durch Vereinigung von 2 farblosen Ionen entstanden sind. Aus der organischen Chemie gehören hierher viele quaternäre Ammoniumjodide der Pyridin-, Chinolin- usw.-Reihe (auch viele Diazoniumjodide), die gelbe bis rote Farbe besitzen, während die entsprechenden Nitrate, Perchlorate (meist auch Chloride) farblos sind. Daß die anomale Farbe dieser Jodide von ihrer unvollkommenen oder ganz fehlenden Heteropolarität herrihrt, ist besonders von Hantzsch schon lange erkannt worden, der auch die Bezeichnung Pseudosalze für diese unvollkommenen Elektrolyte eingeführt hat.

⁴⁾ Setzt man zu dem so entfärbten Gemisch einen Tropfen konz. HCl, so tritt am Kieselgel sofort wieder Gelbfärbung auf, offenbar infolge Bildung des viel stärker heteropolaren Triphenylchlormethans.

⁵⁾ Dies sagt natürlich an sich nichts aus über einen etwaigen Unterschied in der Konstitution der Triaryl-methylcyanide und -chloride, ebenso wenig wie man aus dem verschiedenen Verhalten des Methylchlorids und -cyanids gegen verseifende Mittel auf eine Strukturverschiedenheit schließen dürfte.

Wie wir am Beispiel der gelben Jodalkylate des Chinolins und des Isochinolins sowie des roten [5-Nitro-chinolin]-jodmethylats festgestellt haben, werden diese Pseudosalze aus ihren farbigen Chloroform-Lösungen (in Benzol, CCl_4 u. a. ist die Löslichkeit zu gering) durch Kieselgel und durch Aluminiumoxyd farblos adsorbiert. Auf Zusatz von Alkohol oder Aceton erfolgt wieder Elution. In der I. Mitteilung haben wir ausgeführt, daß die Adsorption sich ähnlich auswirkt wie Komplexbildung mit $AlCl_3$ u. dgl.; tatsächlich werden die gelben Chloroform-Lösungen des Chinolin- und Isochinolin-jodäthylats auch durch Aluminiumchlorid entfärbt und — auf Zusatz von wenig Alkohol — unter Zerfall des Komplexes dann wieder gelb.

Es gibt nun auch eine Reihe von Metallsalzen, deren Farbe sich nicht additiv aus derjenigen des anionischen und des kationischen Teils zusammensetzt. Wieder sind es besonders verschiedene Jodide, die hier von jeher aufgefallen sind, u. a. das aus den farblosen Ionen Hg^{++} und J^- zusammengesetzte rote (bzw. gelbe) Quecksilber II-jodid.

Wegen der geringen Löslichkeit haben wir dies Salz nicht aus einer Lösung, sondern aus dem Gaszustand adsorbiert, und zwar an gekörntem Kieselgel, indem wir über das vorher — im Versuchsrohr⁶⁾ — scharf getrocknete Adsorptionsmittel bei 180° den Dampf des Jodids mittels eines langsamem N_2 -Stromes etwa $\frac{1}{2}$ Stde. lang überleiteten. Während die beiden Glaswollpfropfen, zwischen denen das Kieselgel eingeschlossen war, dann die intensiv gelbe Farbe der oberhalb 126° beständigen Form des HgJ_2 zeigten, erschienen die Körner des Gels vollkommen unverändert, farblos, schwach opalartig. An der Luft, bei Raumtemp., begannen die Körner nach einigen Minuten vom Rand her trüb zu werden, waren nach etwa 1 Stde. vollkommen weiß, wurden später gelblich (wie Zahnbein) und schließlich (nach 1—2 Tagen) rot; sie hatten also das adsorbierte Quecksilberjodid ursprünglich in einer farblosen⁷⁾, weil ionisierten, Form enthalten.

Bringt man die frisch bereiteten HgJ_2 -haltigen Körner sofort über P_2O_5 oder schmilzt man sie ein, so bleiben sie klar, nehmen nur an der Oberfläche allmählich einen zarten rötlichen Hauch an. Die Ausscheidung des Quecksilberjodids (die auch bei diesen trocken aufbewahrten Präparaten durch Zutritt der atmosphärischen Luft jederzeit herbeigeführt werden kann) beruht also offenbar darauf, daß das adsorbierte, farblose Salz durch aufgenommenes Wasser aus der Oberfläche des Adsorptionsmittels verdrängt wird.

Bei vorsichtigem Erhitzen werden die roten Gelkörner wieder hell, opalartig, unter erneuter Adsorption und Polarisation des HgJ_2 ; das Verhalten dieser regenerierten Adsorbate ist das gleiche wie das der frischen. Beachtenswert ist noch, daß das zunächst in gleichmäßig feiner Verteilung ausgeschiedene rote HgJ_2 nach längerer Zeit (Wochen) sich zu einzelnen Krystallchen zusammenzieht („sintert“), ein Beispiel für die auch sonst beobachtete leichte Diffusion an der Oberfläche fester Körper.

Von anderen, wegen unvollkommener Polarität farbigen anorganischen Salzen haben wir noch folgende untersucht:

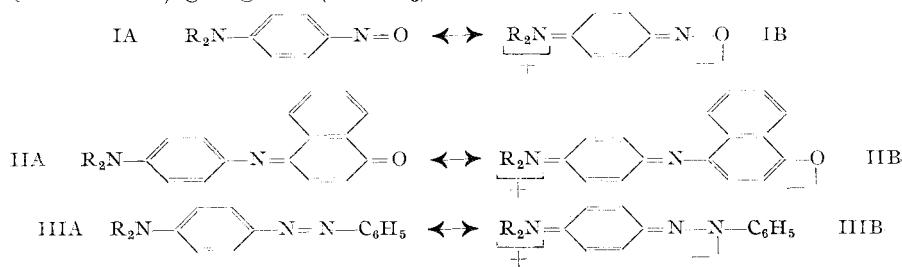
⁶⁾ Das HgJ_2 befand sich nahe dem vorderen Ende, das Kieselgel im letzten Drittel eines Glasrohres, das in einem Heizkasten auf 180° erwärmt werden konnte.

⁷⁾ Eine sehr unbeständige (innerhalb einiger Minuten nach Rot umschlagende) farblose Form des HgJ_2 hat Tammann durch schnelle Kondensation von HgJ_2 -Dampf dargestellt.

1) Das EisenIII-rhodanid; es wird aus seiner intensiv weinroten ätherischen Lösung durch Kieselgel oder Al_2O_3 mit braungelber Farbe adsorbiert und durch Alkohol (besonders vom Al_2O_3) nur schwer, unter Wiederkehr der roten Farbe, verdrängt. 2) Das in festem Zustand schwartzbraune KupferII-bromid wird aus seiner dunkelbraunen absolut. alkohol. Lösung durch Al_2O_3 (nicht durch Kieselgel) mit grünlicher (pastellgrüner) Farbe aufgenommen; mit Wasser färbt sich das Adsorbat hellblau, danach mit Ammoniak tieferblau, ohne daß ein wesentlicher Teil des Kupfers in Lösung geht. 3) Das ebenfalls fast schwarze WismutIII-jodid wird aus seiner gelbbraunen, noch warmen⁸⁾ Lösung in Äthylenbromid durch Al_2O_3 fast farblos adsorbiert.

Nitrosylchlorid, das Chlorid der salpetrigen Säure, die in den festen, farblosen „Salzen“ Nitrosylperchlorat und Nitrosylschwefelsäure den basischen Bestandteil (als Kation NO^+) bildet, läßt sich an Kieselgel oder Al_2O_3 nicht farblos, als Chlorid der „salpetrigen Base“, adsorbieren; seine Homöopolarität ist also doch zu stark ausgeprägt.

Ein besonders dankbares Feld für die Untersuchung der Polarisation adsorbierter Stoffe haben wir schließlich in solchen organischen Verbindungen gefunden, die erstens eine ungesättigte „chromophore“, d. h. anionische^{8a)} Gruppe, wie $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{NR}$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}-$, $-\text{N}=\text{O}^-$ oder $-\text{N}=\text{N}-$, und zweitens — durch eine gerade Anzahl von abwechselnd doppelt und einfach gebundenen C- (oder N-) Atomen davon getrennt — eine der zum Übergang in den „Onium“-Zustand fähigen „auxochromen“, d. h. kationische Gruppen $-\text{NR}_2^+$, $-\text{OR}$ oder $-\text{SR}$ enthalten⁹⁾. Es sind dies größtenteils Farbstoffe im Sinne der bekannten Theorie von O. N. Witt. Nach neueren Anschauungen¹⁰⁾ wirken in solchen Verbindungen der anionische und der kationische Teil aufeinander unter gegenseitiger Oxydation und Reduktion, d. h. unter Elektronenverschiebung bzw. Polarisation ein. Der Extremfall wäre dann die Ausbildung eines Moleküls, das je eine ganze positive und negative freie Ladung enthält, d. h. eines Zwitterions, wie an den Beispielen des *p*-Nitrosodimethylanilins (IA und B), des α -Naphtholblaus (IIA und B) und des *p*-Amidoazobenzols (IIIA und B) gezeigt sei ($\text{R}=\text{CH}_3$).



⁸⁾ In der Kälte ist die Löslichkeit zu gering; auch die warme Lösung ist noch recht verdünnt.

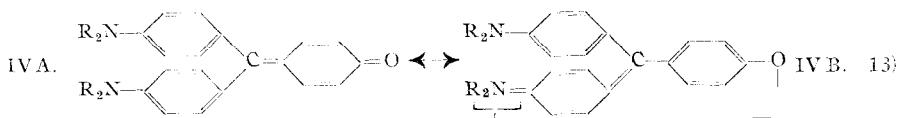
^{8a)} Vergl. E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 540 [1928].

⁹⁾ R kann, ebenso wie in der Gruppe $>\text{C}=\text{NR}$, ein H-Atom oder einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

¹⁰⁾ Vergl. W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 1 [1926]; Dilthey u. Wizinger, ebenda **118**, 342 [1928]; Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 541 [1928].

In Wirklichkeit jedoch befindet sich das Molekül in einem Zustand, der irgendwo zwischen den beiden Formen A und B liegt¹¹⁾; diese Extremformen unterscheiden sich nur durch die Bindungsart (Vertauschung der doppelten und der einfachen Bindungen im konjuguierten System) der Atome, nicht jedoch durch deren Lage (Bindestelle). Nach Wieland¹²⁾ nennt man zwei solche Formen A und B valenztautomer; neuerdings hat sich für diese Art der Isomerie die Bezeichnung Mesomerie eingebürgert.

Für viele derartige Verbindungen ist es charakteristisch, daß die Farbe ihrer Lösungen in ausgeprägter Weise von der Natur des Lösungsmittels (und zwar von der Dielektrizitätskonstante, anscheinend auch von anderen Eigenschaften) abhängt. Das ist verständlich, wenn die Farbe durch den elektrischen Zustand des Moleküls bedingt ist. Ein Körper mit besonders starkem Wechsel der Farbe — je nach der Art des Lösungsmittels — ist das *p, p'*-Tetramethyldiamido-fuchson (IVA und IVB).



das folgende Färbungen zeigt: in Alkoholen: fuchsinrot, in Äther: braungelb, in Benzol: gelbbraun (roststichig ablaufend), in Chloroform: rot, in Nitrobenzol: konz. blutrot, beim Verdünnen olivgrün, schließlich grün, in Benzoniitril: konz. karminrot, beim Verdünnen violett, schließlich blaugrün, in Acetonitril: rot, in Nitromethan: rot, bei starker Verdünnung grün, in Formamid: blaurot.

Meist ist die Farbe in Wasser oder wasserähnlichen Mitteln (wie Alkoholen) tiefer als z. B. in Benzol oder Äther, nur beim *p*-Nitrosodimethyl-anilin (und anderen *p*-Nitrosoaminen) ist umgekehrt die Benzollösung tieffarbiger (grün, gegenüber gelbbraun bzw. gelbgrün), was mit der besonders starken Farbwirkung der Nitrosogruppe zusammenhängt.

Es hat sich nun gezeigt, daß alle von uns untersuchten, zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen in Benzol- (oder Chloroform- usw.) Lösung¹⁴⁾ durch Kieselgel oder aktives Al_2O_3 unter Farbvertiefung (außer beim Nitrosodimethylanilin, s. o.) adsorbiert werden; vergl. die Tafel auf S. 2104. Im Sinne der angedeuteten Farbtheorie, die dadurch eine wesentliche Stütze erhält, zeigt dies, daß die Adsorption hier wiederum mit einer Polarisation des Moleküls verknüpft ist. Um einen Vergleich mit der Farbe der Lösung in einem polarisierenden Lösungsmittel zu geben, ist bei mehreren Stoffen, die in Benzol und in Alkohol verschieden gefärbt sind, auch die Farbe der alkoholischen Lösung mit angegeben; sie stimmt oft überein mit derjenigen der Adsorbate.

¹¹⁾ Auf das Bestehen dieses Zwischenzustandes bei valenztautomeren Verbindungen hat zuerst Weitz, B. **55**, 2868 [1922], hingewiesen; nach seiner Ansicht (vergl. Ztschr. Elektrochem. **34**, 542 [1928]) soll gerade diese „unvollständige Heteropolarität“ (genau wie in anderen Fällen) der Grund für die Färbung sein.

¹²⁾ Wieland, B. **53**, 1317 [1920].

¹³⁾ In Wirklichkeit ist die posit. Ladung gleichmäßig über die beiden Dimethyl-anilido-Gruppen verteilt zu denken.

¹⁴⁾ Die Adsorption tritt auch ein in CCl_4 , Äther oder Essigester.

Tafel.

Verbindung	Lösungsfarbe in Benzol (in Alkohol)	Adsorbat aus Benzol-Lösung an		Elution durch Alkohol	mit AlCl_3 in Benzol
		a) Kieselgel	b) Al_2O_3		
1. <i>p</i> -Nitrosodimethylanilin	grün (gelbgrün)	braun	gelb-braun	1. ¹⁵⁾	
2. <i>o</i> -Nitranilin	schwach ci- tronengelb (intens. gelb)	orange	orange	1.	orange, später rot
3. <i>p</i> -Nitranilin	farblos (schwach gelb)	gelb	gelb	schwerer als ortho	gelb
4. <i>p</i> -Nitrodimethylanilin ...	schwach gelb (intens. gelb)	intensiv rot- braun	intensiv gelbbraun	1.	gelb-braun
5. 3,3'-Dinitrobenzidin	gelb	braunrot	braun	1.	
6. <i>p</i> -Dimethylamido-benz- aldehyd	farblos	schwach gelb	schwach gelb	1.	
7. 2,5-Bis-dimethylamido- benzochinon	braunrot	grünstichig braunrot	schmutzig schokolad.- braun	II.	
8. α -Amido-anthrachinon ..	braungelb (braunrot)	carminrot	carminrot	1.	zuerst rot
9. β -Amido-anthrachinon ..	gelb (rotbraun)	braunrot	braunrot	1.	zuerst rot
10. Michlers Keton	farblos (hellgelb)	intensiv gelbbraun	tieff gelb	1.	gelb-orange beständig
11. Tetramethylamido- fuchson	orangebraun (fuchsinnrot)	olivgrün (sehr trocken) apfelfarben (lufttrock.)	braun (sehr trocken) violett (lufttrock.)	a) ss. Adsorb. b) 1. Adsorb.	erst grün, dann blau und braun
12. α -Naphtholblau	tiefblau (desgl.)	schmutzig- grün	chromgrün (s. tr.), Spur H_2O : blau	II.	grünlich, dann schnell gelb
13. <i>p</i> -Dimethylamido-indan- 1,3-dion	intensiv braungelb	fuchsinnrot	rot	a) m. 1. b) 1.	
14. Auramin-Base	farblos (intens. gelb)	braungelb	gelb	a) m. 1. b) 1.	
15. Homolka-Base	braungelb	fuchsinnrot	fuchsinnrot	s.	
16. <i>p</i> -Amidoazobenzol	braungelb	rot	braungelb	1.	
17. <i>p</i> -Dimethylamido-azo- benzol	intensiv gelbbraun	fuchsinnrot	orange	1.	
18. α -[<i>p</i> -Dimethylamino- phenylimino]-phenyl- acetonitril ¹⁶⁾	intensiv rot- braun	rot	rot	a) m. 1. b) 1.	

¹⁵⁾ 1. bedeutet leicht, II. sehr leicht, s. schwer, ss. sehr schwer, m. mäßig.¹⁶⁾ Bährlich u. Sachs, B. 32, 2344 [1899]. Kondens.-Prod. aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid.

Tafel (Fortsetzung).

Verbindung	Lösungsfarbe in Benzol (in Alkohol)	Adsorbat aus Benzol-Lösung an		Elution durch Alkohol	mit AlCl_3 in Benzol
		a) Kieselgel	b) Al_2O_3		
19. Indigo (in Nitrobenzol!) ..	blau	blau (etwas graustichig)	chromgrün (s. tr.), Spur H_2O : blau	1.	
20. Thioindigo	rot, gelb fluoresz. (carminrot)	blauviolett	indigoblau (s. tr.), Spur H_2O : rot	11.	
21. Naphthazarin	intensiv fuchsinrot	blaurot	violett	a) s. b) ss.	
22. Chinizarin	rotstichig braun	braunrot	intensiv rot	a) m. 1. b) s.	
23. <i>N</i> - <i>p</i> -Oxyphenylchinon-imid (Indophenol)	rotbraun	violettrot	violettblau	a) 1. b) m. 1.	
24. Pikrinsäure	fast farblos	citronengelb	gelb	a) m. 1. b) s.	
25. <i>p</i> -Nitroanisol	farblos	schwach gelb	hellgelb	11.	
26. Nitron (Salze farblos)	intensiv braun	fast farblos	fast farblos	a) s. b) 1.	
27. Besthornscher Farbstoff aus Chinaldinsäure ¹⁷⁾	fuchsinrot, gelb fluoresz. (braun- gelb, gelb fluoresz.)	braungelb	braungelb	a) m. 1. b) 1.	

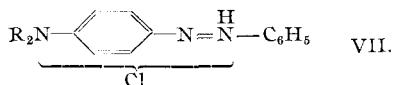
Genau wie bei den in zwei getrennte Ionen spaltbaren Verbindungen werden die Adsorbate der Dipole durch Alkohol oder Aceton meist leicht (d. h. bei einem Zusatz von 2—3%) zerlegt; Ausnahmen können eintreten bei Stoffen, die als basische oder saure Farbstoffe wirken können (wie beim Tetramethyldiamidofuchson Nr. 11, beim Naphthazarin Nr. 21 und beim Chinizarin Nr. 22), wo sich dann evtl. das „latent saure“ Kieselgel und das „latent basische“ Aluminiumoxyd recht verschieden verhalten. Daß die Farbtiefe wirklich mit der Aktivität des Adsorbens, d. h. der Stärke der Polarisation zusammenhängt, zeigen die Beispiele des α -Naphtolblaus (Nr. 12) und des Indigos (Nr. 19), die nur mit ganz frisch erhitztem Al_2O_3 ein grünes, sonst ein blaues Adsorbat geben, und des Thioindigos (Nr. 20), der durch scharf getrocknetes Al_2O_3 mit indigoblauer, bei Anwesenheit einer Spur H_2O mit roter Farbe adsorbiert wird. Gerade die Farbänderung des Indigos und des Thioindigos ist eine Stütze für die neuerdings durch verschiedene Formeln zum Ausdruck gebrachte Tatsache, daß die Carbonyl- und die Imido- (bzw. Sulfid-) Gruppe des Indigos (bzw. Thioindigos) in einem gewissen polaren Gegensatz (innerer Salzbildung) stehen, d. h. sich in einem Zustand befinden, der irgendwo zwischen den durch die beiden Symbole V A und B bzw. VIA und B angedeuteten Extremformen liegt.

¹⁷⁾ B. 37, 1236 [1904]; 38, 2127 [1905]; 46, 2762 [1913]; Krollpfeiffer u. Schneider, A. 530, 34 [1937].



Daß der Thioindigo nur rot ist und erst durch die verstärkte Polarisation an hochaktivem Al_2O_3 indigoblau wird, hängt sicher damit zusammen, daß bei einem Thioäther die Tendenz zum Übergang in den Onium-Zustand viel kleiner ist als bei einem Amin; diesen chemischen Mangel macht die elektrische Induktion im Falle der Adsorption wett.

Sehr bemerkenswert ist sodann, daß in verschiedenen Fällen die Farbe der Adsorbate der „freien Farbbasen“ kaum verschieden ist von der Farbe der zugehörigen (z. B. salzsäuren) Salze, so z. B. beim Auramin, beim Dimethylamido-azo-benzol, beim Tetramethylamido-fuchson und bei der Homolkaschen Base¹⁸⁾. Die Farbe der Salze wird durch die merichinoiden Formulierung (z. B. Formel VII für das Salz des Dimethylamidoazobenzols) erklärt, d. h. durch die Annahme der Verteilung der positiven Ladung des Kations auf 2 (oder 3) verschiedene Stellen („unvollständige Heteropolarität“ an den einzelnen Amido- bzw. Ammonium-gruppen, vergl. Note 11).



Da es auf das Anion nicht ankommt, handelt es sich z. B. bei dem Farbsalz VII im wesentlichen darum, daß in dem System $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{HN}$ eine Ladung keinen festen Platz hat, daß infolgedessen 1 oder mehrere Elektronen besonders locker sitzen, leicht auf ein höheres Energie-Niveau gehoben werden und dabei bestimmte Energiequanten aufnehmen, was optisch der Adsorption einer bestimmten Wellenlänge entspricht. Bei dem freien Dimethylamido-azobenzol (s. Formel III B) haben wir nun bis auf den an einem N sitzenden Wasserstoffkern, der sein Elektron an das gleichzeitig vorhandene Cl-Atom (Ion) abgegeben hat, genau das gleiche Atom- bzw. Elektronen-System, in dem wiederum ein oder mehrere locker sitzende Elektronen enthalten sind; die Energie, die zur Hebung dieser Elektronen in höhere Quantenbahnen nötig ist, ist dann offenbar von derjenigen im Farbsalz-kation VII kaum verschieden. Auf diese Weise erklärt es sich auch, wenn — wie Hantzsch¹⁹⁾ gefunden hat — merichinoid zu formulierende farbige Salze von 1,3-Diketonen und die zugehörigen Enoläther fast ein identisches Absorptionsspektrum haben. Näheres hierüber wird demnächst in anderem Zusammenhang ausgeführt.

Wie die letzte Spalte der Tafel zeigt, geben die organischen dipolartigen Stoffe mit Aluminiumchlorid Komplexverbindungen, die allerdings oft sehr zersetztlich sind, deren ursprüngliche Farbe jedoch meist derjenigen

¹⁸⁾ Das Adsorbat der Homolkaschen Base (d. i. der Anhydربase des Parafuchsins) hat auch fast genau das gleiche Absorptionsspektrum wie eine Parafuchsin-Lösung.

¹⁹⁾ Am Beispiel des Bis-indandions und des Oxy-trisindandions, A. **392**, 326, 346 [1912].

der Adsorptionsverbindungen gleicht. Weit charakteristischere Komplexe entstehen mit Silberperchlorat, wie wir schon früher²⁰⁾ zusammen mit H. W. Schwechten gefunden haben und wie H. Korn²¹⁾ in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat.

Das Nitron (Nr. 26) schließlich ist in die Tafel aufgenommen, weil es bei der Adsorption ebenso entfärbt wird wie bei der Salzbildung; eine Erklärung für diese Farbänderung steht vorerst noch aus.

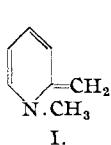
Bei der Ausführung dieser Untersuchung, die nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt wird, hat uns Hr. Dipl.-Chem. Josef Singer aufs beste unterstützt.

358. Otto Mumm, Hans Hinz und Jürgen Diederichsen:
Über das *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid und das gewöhnlich als „Fischersche Base“ bezeichnete *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid.

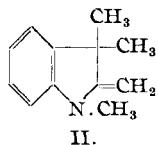
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. November 1939.)

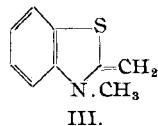
Die meisten der als Sensibilisatoren wichtigen Cyaninfarbstoffe leiten sich vom Pyridin (bzw. Chinolin), Indolenin oder Benzthiazol ab. Die diesen Heterocyclen zugehörigen, am Stickstoff alkylierten α -Methylenbasen (I, II u. III) sind als wichtige Zwischenprodukte bei der Darstellung dieser Farbstoffe erkannt worden, und es unterliegt keinem Zweifel, daß deren Skelett auch an der Ausbildung der Farbe einen wesentlichen Anteil hat.



I.



II.



III.

Vertreter der nach Formel I gebauten, als *N*-Methyl-2-pyridon-methide bezeichneten Stoffe sind zuerst von Mumm und Mitarbeitern¹⁾ in krystallisiertem Zustande dargestellt und nach allen Richtungen hin eingehend untersucht worden. Die unter II und III formulierten Grundkörper, die entsprechend als *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid und *N*-Methyl-2-benzthiazolon-methid bezeichnet werden sollen, waren unter verschiedenen Namen schon viel länger bekannt, aber trotz sehr häufiger Untersuchung derselben harnten wesentliche Züge in ihrem chemischen Verhalten noch der Aufklärung. Dies gab uns den Anlaß, ihr Studium, besonders wegen der mit den Pyridonmethiden bestehenden Parallelen, erneut in Angriff zu nehmen.

Das *N*.3.3-Trimethyl-2-indolinon-methid wurde bereits 1887 von Emil Fischer²⁾ hergestellt und wird nach ihm auch als „Fischersche Base“ bezeichnet. Er vermutete in ihm allerdings ein Chinolinderivat, und erst 11 Jahre später erkannte Brunner³⁾ es richtig als Abkömmling des Indols.

²⁰⁾ Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 542 [1928].

²¹⁾ H. Korn, Dissertat. Gießen 1939 (D 26).

¹⁾ Mumm u. Hingst, B. **56**, 2301 [1923]; A. **443**, 272 [1925].

²⁾ E. Fischer u. Steche, A. **242**, 353 [1887]. ³⁾ B. **31**, 613 [1898].