

und Derivate dieser Ester mit dieser Theorie nicht erklärt werden können.

Den Beziehungen zwischen Fluorescenz, Luminescenz und chemischer Konstitution werde ich nicht weiter nachgehen, da sie trotz der von Kauffmann entdeckten, an sich sehr bemerkenswerten und interessanten Regelmäßigkeiten keineswegs einen »neuen sicheren Weg zur Konstitutionsbestimmung eröffnen.«

Auch nach meiner Ansicht gilt die soeben von Auwers¹⁾ begründete Auffassung, daß mit H. Kauffmanns theoretischen Ausführungen (z. B. über Auxochrome u. a.) und mit seinen Spekulationen über die Bestimmung des Teilungsverhältnisses der Valenz auf Grund magneto-optischer Messungen »der Boden der exakten Forschung verlassen wird.«

217. A. Hantzsch:

Unveränderlichkeit der Farbe konstitutiv unveränderlicher Säuren bei der Bildung von Alkalisalzen und von Ionen.

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Nach allen bisherigen Untersuchungen über die Körperfarbe ist gerade diese Eigenschaft schon gegenüber den einfachsten und geringfügigsten physikalischen und chemischen Veränderungen außerordentlich empfindlich. Dies zeigt sich am deutlichsten daran, daß sich die Farbe eines gelösten Stoffes innerhalb eines und desselben Lösungsmittels bisweilen schon mit der Konzentration verändert. Denn das sogenannte Beersche Gesetz, d. i. die Unabhängigkeit der Absorption von der Verdünnung, ist zwar neuerdings für verschiedene anorganische wäßrige Salzlösungen, z. B. von Kupfersulfat²⁾ und Kaliumpermanganat³⁾, sowie auch für zahlreiche organische Stoffe wie Azokörper und Chinone in verschiedenen Lösungsmitteln⁴⁾ innerhalb weiter Konzentrationsgebiete als gültig erwiesen worden, aber seiner Allgemeingültigkeit stehen doch verschiedene Ausnahmen im Wege. Im Zusammenhang damit steht auch die wichtige Frage über die Farbveränderung bei der Ionisation. Die von W. Ostwald nachgewiesene Tatsache, daß bei vollkommener Dissoziation eines farbigen Elektrolyten in wäßriger Lösung

¹⁾ Diese Berichte **41**, 409 [1908].

²⁾ E. Müller, *Drudes Ann. d. Phys.* **12**, 767 [1903].

³⁾ A. Pflüger, ebenda S. 430.

⁴⁾ Hantzsch u. Glover, diese Berichte **39**, 4153 [1906] und Hantzsch, ebenda **40**, 1556 [1907].

die Farbe der Lösung sich weder sichtbar noch meßbar mehr ändert, hat die Theorie von der »Farbe der Ionen« erzeugt, aus der — zwar nicht von W. Ostwald selbst, wohl aber häufig von extremen Vertretern der Ionentheorie — häufig gefolgert und anscheinend auch bisweilen bestätigt wurde, daß schon bloße Veränderungen des Dissoziationsgrades wäßriger Lösungen auch Veränderungen der Körperfarbe bedingen könnten, und daß der dissoziierte und undissoziierte Anteil eines farbigen Elektrolyten, also z. B. ein und dieselben chemisch sonst unveränderten Salze, im festen und gelösten Zustand verschiedene Farbe besitzen könnten. Dieser weitverbreitete Standpunkt wird z. B. in Roloffs vortrefflichem »Grundriß der physikalischen Chemie« S. 52 so ausgesprochen, daß »die Ionen ein anderes Absorptionsvermögen haben als dieselben Atomgruppen nicht dissoziierter Moleküle«, wogegen Kayser, und zwar, wie gezeigt werden wird, durchaus richtig, in seinem »Handbuch der Spektroskopie« die auch von mir vertretene Auffassung entwickelt, daß durch den bloßen Vorgang der Ionisation sich die Farbe nicht verändert.

Ferner werden diese Verhältnisse häufig dadurch kompliziert, daß viele auch konstitutiv anscheinend unveränderliche Stoffe ihre Farbe beim Übergang in Lösung bereits je nach der Natur des Lösungsmittels verändern, und daß die Farbe solcher Lösungen sich mit der Temperatur recht stark verändern kann.

Nach der von mir vertretenen Anschauung sind alle derartigen, teilweise recht komplizierten und widerspruchsvollen Farbveränderungen gemäß der chemischen Theorie der Körperfarbe in letzter Instanz chemischen Ursprungs. Von diesem Standpunkte aus ist es auch gelungen, einen festen Ausgangspunkt für die Behandlung dieser eben erwähnten, anscheinend verwickelten Verhältnisse zu gewinnen.

Wenn nach meiner chemischen Theorie diese Farbveränderungen von chemischen Veränderungen herrühren, so müssen andererseits konstitutiv völlig unveränderliche farbige Stoffe beim Übergang in Lösung durch indifferente Lösungsmittel, beim Übergang in Ionen und auch in Salze (durch optisch indifferente Metalle) optisch unveränderlich bleiben. Die einzige Schwierigkeit, diesen Satz zu beweisen, bestand also eigentlich nur in der Auffindung derartiger konstitutiv ganz unveränderlicher farbiger Stoffe.

Der Weg hierzu war durch folgende Überlegung angezeigt: Die »farbveränderlichen« Stoffe, seien sie farbige Elemente wie Jod oder organische Nichtelektrolyte wie Polynitrobenzole, Azobenzol und Chinon, oder saure Elektrolyte wie Azobenzolsulfonsäure und Oxyazobenzol oder Basenanhydride wie Aminoazobenzol oder endlich wasserfreie Salze wie Kupfersulfat oder Kobaltchlorür, besitzen bei aller

Verschiedenheit eine gemeinsame Eigenschaft: Sie sind ungesättigt und vermögen daher andere Stoffe (seien es Elemente wie Wasserstoff und Haloide oder »Lösungsmittel« wie Wasser, Alkohole, Ammoniak u. a. m.) zu addieren. Diese Additionsprodukte sind teils direkt isolierbar (Hydrate von Chlor und Brom, Hydrate und Ammoniakate von Kupfer- und Kobaltsalzen, Hydrate von Oxyazobenzolen, Verbindungen von Polynitrobenzolen mit aromatischen Aminen und Kohlenwasserstoffen), teils wenigstens indirekt nachweisbar (Hydrate und Alkoholate von Jod, von Nitrophenoläthern, von Chinonen). Ferner sind diese Additionsprodukte farbiger Substanzen fast ausnahmslos von mehr oder minder anderer Farbe. Somit verändern fast alle farbigen ungesättigten Stoffe beim Übergang in Lösung durch mehr oder minder feste Bindung des Lösungsmittels auch ihre Farbe mehr oder minder stark.

Andererseits deutet das optische Verhalten folgender Stoffe darauf hin, welcher Bedingung die völlig gesättigten und optisch völlig unveränderlichen Stoffe genügen müssen. Nach obigem gehören, wenigstens in wäßriger Lösung, hierher die Permanganate MnO_4Me und das hydratische Kupfersulfat, das nach Werner, auch wegen der Analogie mit dem Kupfersulfat-Ammoniakat $Cu(NH_3)_4SO_4$, die Formel $Cu(OH_2)_4SO_4, aq$, erhält; ferner, wenigstens annähernd, die Chromate CrO_4Me_2 und Dichromate $Cr_2O_7Me_2$; endlich, allerdings bisher nur nach dem Augenschein, die Platinchlorwasserstoffsäure und ihre Salze $PtCl_6(H_2, Me_2)$, die komplexen Kobalt- und Chromsalze, wie $Co(NH_3)_6Cl_3$, $Co(NO_2)_6K_3$ usw.

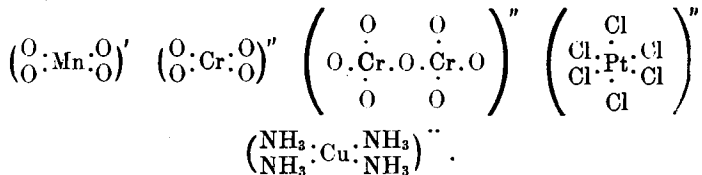
Ebenso verändert sich die Farbe der folgenden farbigen Säuren und Basen nicht merklich bei der Bildung von Salzen mit farblosen Basen und Säuren: $MnO_4H \rightarrow MnO_4Me$; $PtCl_6H_2 \rightarrow PtCl_6K_2$; $Cr_2O_7H_2$ (wäßrige Chromsäure) $\rightarrow Cr_2O_7K_2$; $Cu(NH_3)_4(OH)_2 \rightarrow Cu(NH_3)_4SO_4$ u. a. m. Alle diese Stoffe sind komplexe Salze, Säuren oder Basen. In scharfem Gegensatz hierzu verändert sich aber die Farbe dieser komplexen Stoffe meist schon durch eine geringe Veränderung (so z. B. durch Substitution von H_2O durch H_3N) innerhalb der komplexen Anionen oder Kationen sehr wesentlich; sie verändert sich sogar schon durch die verschiedene Stellung derselben Substituenten innerhalb des Komplexes, da bekanntlich die nach A. Werner stereoisomeren Komplexsalze häufig ganz verschiedenfarbig sind, z. B. die Violeosalze (*cis*-Salze) violette, die isomeren Praseosalze (*trans*-Salze) grüne Farbe besitzen.

Hiernach ist der »Komplex«, d. i. nach Werner das Metall samt seinen meist vier oder sechs durch Nebervalenzen gebundenen Gruppen schon gegenüber sehr geringen konstitutiven Änderungen optisch

außerordentlich empfindlich. Somit war aber auch das Umgekehrte höchst wahrscheinlich. Tatsächlich ist auch, zunächst wenigstens für derartige anorganische Verbindungen, Folgendes nachgewiesen worden:

Der optisch unveränderliche Bestandteil der farbigen Elektrolyte ist der Komplex. Bei Unveränderlichkeit des komplexen farbigen Anions oder Kations und Farblosigkeit des andern Ions wird die Körperfarbe und das Absorptionsspektrum weder durch Lösungsmittel (mit Ausnahme der bereits erwähnten und später zu erklärenden kleinen Abweichungen) noch durch Ionisierung, noch durch Temperaturveränderung, noch endlich durch Salzbildung verändert.

Somit erscheinen die Komplexe im Sinne von Werners Theorie als die wahren gesättigten, konstitutiv und damit auch optisch unveränderlichen Verbindungen, also z. B. die folgenden Gruppen:



Als geeignete Objekte zum Nachweis der optischen Unveränderlichkeit bei Veränderlichkeit der oben angeführten Bedingungen wurde zuerst die Platinchlorwasserstoffsäure und ihr Natriumsalz gewählt, da diese beiden Stoffe alle erforderlichen Eigenschaften besitzen, nämlich außer einer genügend starken Farbe auch Leichtlöslichkeit in Wasser und genügende Löslichkeit in Alkoholen, Eisessig, Aceton usw., so daß auch ziemlich konzentrierte, nur partiell dissoziierte Lösungen, auch in ganz verschieden stark dissoziierend wirkenden Medien einer farbigen Säure und eines zugehörigen Alkalisalzes optisch verglichen werden konnten.

Die optischen Versuche sind zweierlei Art: Erstens quantitative, photometrische Bestimmungen der sogenannten Molekularextinktionen in einem möglichst großen Gebiete des sichtbaren Spektrums; zweitens, als Ergänzung dieser zwar genauesten, aber natürlich immer nur auf einzelne Spektrallinien beschränkten Messungen: photographische Aufnahmen der Gesamtspektren nach der Methode Hartleys auch in Ultraviolett.

1. Die Molekular-Extinktion $A = \frac{\text{Extinkt.-Koeff.}}{\text{Konzentration}}$ oder das sogenannte Absorptionsverhältnis ist von Hrn. Rob. Clark aus dem Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer bestimmt worden und

zwar für die violette und blaue Quecksilberlinie $\lambda = 405$ und 436 einer Quecksilberbogenlampe; außerdem auch noch für die grüne Wasserstofflinie $\lambda = 486$. Das grüne Quecksilberlicht $\lambda = 546$, das dem Gelb noch näher liegt, wurde von den zu untersuchenden gelben Lösungen zu wenig absorbiert. Aber andererseits sind auch die Messungen im Violett wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges für diese lichtschwache Linie etwas unsicher. Deshalb wurden die meisten Vergleichsbestimmungen in Blau und Grün vorgenommen.

Die Zahlen für A sind sehr gut unter einander übereinstimmende Mittelwerte aus zwei oder drei von einander unabhängigen Versuchsserien. Die Schichtdicke der farbigen Lösungen wurde stets so gewählt, daß die beiden Ablesungswinkel möglichst innerhalb der Grenzen von $10-22^\circ$ und von $42-65^\circ$ zu liegen kamen, weil sich alsdann Ablesungsfehler in der Rechnung nur wenig bemerklich machen.

Platinchlorwasserstoffsäure und ihr Natriumsalz wurden fast stets in Form ihrer gut krystallisierenden, luftbeständigen Hexahydrate angewandt. Auch löste sich nur das hydratische Salz noch genügend in Amylalkohol. Daß der Wassergehalt auch in nicht wäßrigen Lösungen fast stets vernachlässigt werden darf, wurde durch die völlige Identität der A-Werte für wasserfreies und wasserhaltiges Salz in Methylalkohollösung nachgewiesen.

Die Messungen wurden bei $17-18^\circ$ ausgeführt, was übrigens ganz unwesentlich war, da nach der Tabelle VI die A-Werte bis 100° absolut konstant bleiben. Die Zahlen bedeuten die Größe der Molekularextinktion A.

I. Natriumplatinchlorid. Violett. $\lambda = 405$ (Hg-Linie).

	$v = 50$	$v = 100$	$v = 500$	$v = 1000$	$v = 5000$
Wasser	132.4	129.8	—	129.3	130.4
Äthylalkohol . .	133.7	130.3	—	129.7	130.7

II. Natriumplatinchlorid. Blau. $\lambda = 436$ (Hg-Linie).

	$v = 50$	$v = 100$	$v = 500$	$v = 1000$	$v = 2000$
Wasser	43.7	43.0	43.6	43.0	43.8
Methylalkohol . .	44.13	44.1	43.8	44.0	43.9
Für H_2O -freies Salz	44.7	43.9	43.6	43.4	43.9
Äthylalkohol . .	43.6	43.2	43.4	43.7	43.3
Amylalkohol . . .	—	—	—	44.8	44.5

III. Wasserstoffplatinchlorid. Blau. $\lambda = 436$ (Hg-Linie).

	$v = 50$	$v = 100$	$v = 500$	$v = 1000$	$v = 2000$
Wasser	44.9	44.2	43.8	43.2	—
Methylalkohol . .	43.7	43.1	43.8	44.0	44.3
Äthylalkohol . .	43.3	43.3	43.0	42.8	—
Amylalkohol . . .	—	—	—	44.2	44.6

IV. Natriumplatinchlorid. Grün. $\lambda = 486$. (H-Linie).

	$v = 10$	$v = 50$	$v = 100$	$v = 200$	$v = 500$	$v = 1000$
Wasser . . .	31.2	31.1	30.5	31.0	30.7	30.5
Methylalkohol	32.2	31.9	32.4	32.4	32.2	32.5
Äthylalkohol	33.0	33.4	32.9	33.1	33.3	33.3
Amylalkohol		nicht genug löslich			37.9	38.3
Aceton . . .	—	34.4	34.1	—	34.2	—
Eisessig . . .	—	33.9	33.6	—	33.5	—

V. Wasserstoffplatinchlorid. Grün. $\lambda = 486$. (H-Linie)

	$v = 50$	$v = 100$	$v = 200$	$v = 500$	$v = 1000$
Wasser	30.8	30.5	30.1	30.4	30.0
Äthylalkohol . . .	33.0	33.3	32.8	32.9	33.3
Amylalkohol . . .	—	—	—	37.7	37.1

VIa. Natriumplatinchlorid bei ca. 100° im Wasserdampf

	Violett $\lambda = 405$.			Blau $\lambda = 436$.		
	$v = 50$	$v = 100$	$v = 1000$	$v = 50$	$v = 100$	$v = 1000$
Wasser	133	130	130	43.8	43.4	43.7
Äthylalkohol . .	132	132	131	43.5	43.7	43.9

VIb. Wasserstoffplatinchlorid bei ca. 100° im Blau

	$v = 50$	$v = 100$	$v = 1000$
Wasser	44.2	43.9	44.0
Äthylalkohol . .	43.9	44.1	44.3

Diese Tabellen beweisen also:

1. Die völlige optische Identität von Säure und Natriumsalz in ein und demselben Lösungsmittel (vergl. Tab. II u. III, IV u. V, VIa u. VIb).

2. Die Unabhängigkeit der Lichtabsorption von Säure und Salz vom Dissoziationsgrade.

Zum Nachweis dieser Tatsache sei nur daran erinnert, daß die Dissoziationsgrade (d) innerhalb der optisch untersuchten, sehr verschiedenen Konzentrationsgebiete (von v_{10} nach Tab. IV bis v_{1000}) und innerhalb der verschiedenen Lösungsmittel sehr stark variieren. Denn es gilt z. B. für Natriumplatinchlorid unter diesen Bedingungen Folgendes:

In wäßriger Lösung steigt d von etwa 80 % bei v_{10} auf fast 100 % bei v_{1000} .

In methylalkoholischer Lösung sinkt d bei v_{10} auf etwa 33 %.

In äthylalkoholischer Lösung sinkt d bei v_{10} auf etwa 18 %.

Daß diese Werte nur geschätzt, also nur annähernd genau sind, ist deshalb belanglos, weil ja nur die große Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades bei optischer Unveränderlichkeit gezeigt zu werden braucht.

3. Die Unabhängigkeit der Lichtabsorption von Säure und Salz von der Temperatur (Tabelle VI a u. b).

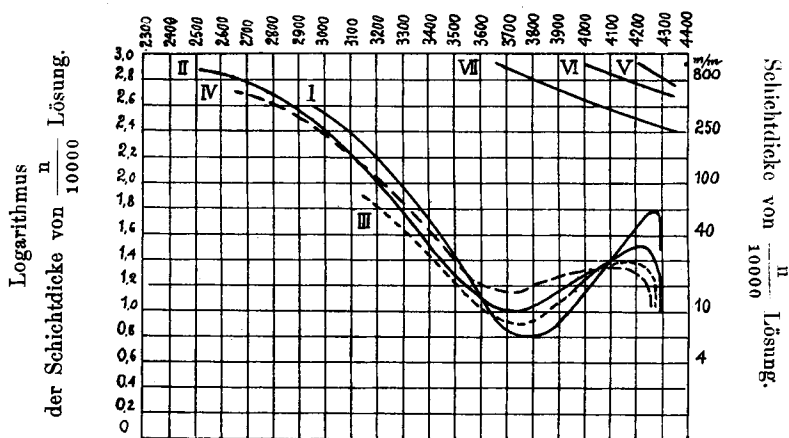
4. Der geringe Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel, der sich in Violett und Blau gar nicht, und nur in Grün etwas bemerklich macht, soll erst später im Zusammenhang mit den folgenden Versuchen behandelt werden, weil er im Ultraviolett etwas deutlicher hervortritt.

B. Der Verlauf der gesamten Lichtabsorption bis ins Ultraviolett wurde nach Hartleys photographischer Methode mit einem großen Steinheilschen Quarz-Spektrographen von Hrn. Dr. Kurt Meyer untersucht; als Lichtquelle diente das Eisenbogenlicht und damit zugleich zur Bestimmung der Lage der Absorptionsbanden das Eisenspektrum. Verwendet wurden ausschließlich $\frac{n}{10000}$ -Lösungen; durch den regelmäßigen Wechsel der Schichtdicke bei gleichzeitiger Belichtungszeit wurde die Intensität (die »Persistence«) der Lichtabsorption bestimmt.

Die graphische Darstellung ist nach Hartley bzw. Baly und Desch in den beiden folgenden Figuren wiedergegeben.

Figur 1.

$$\frac{1}{\lambda} = \text{Schwingungszahlen im Ultraviolett.}$$



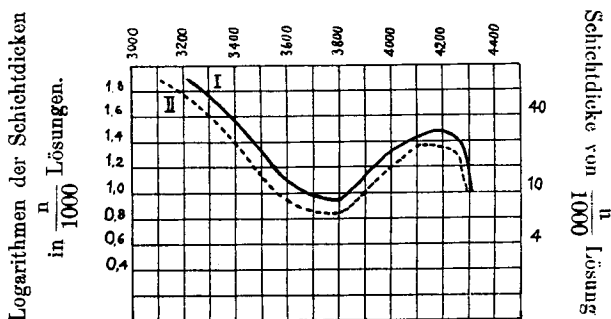
- | | | | | |
|------|--|---------------------|------|-------------------------------|
| I. | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | in Wasser. | V. | Absorption von Methylalkohol. |
| II. | » | » in Methylalkohol. | VI. | Absorption von Äthylalkohol. |
| III. | » | » in Äthylalkohol. | VII. | Absorption von Amylalkohol. |
| IV. | » | » in Amylalkohol. | | |

Hinzuzufügen ist, daß bei Figur 1 Kurve I nicht nur für das Natriumsalz, sondern auch für Platinchlorwasserstoffsäure gilt, was übrigens für die verwendeten $n_{/1000}$ -Lösungen nach der Ionentheorie der Fall sein muß.

Die Figur 2 zeigt den Unterschied der Lichtabsorption des Hexahydrats und des wasserfreien Salzes in absolutem Äthylalkohol.

Figur 2.

$$\frac{1}{\lambda} = \text{Schwingungszahlen im Ultraviolett.}$$



I. $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Äthylalkohol.

II. Na_2PtCl_6 wasserfrei in Äthylalkohol.

Diese Kurven veranschaulichen vor allem den Einfluß der Lösungsmittel auf die Lichtabsorption des komplexen Stoffes. Wie schon aus der Identität der Molekularextinktionen im Violett und Blau für wäßrige, alkoholische, Eisessig- und Acetonlösungen und aus der Ähnlichkeit der obigen Kurven hervorgeht, ist dieser Einfluß hier sehr gering, was um so mehr hervorzuheben ist, als die Dielektrizitätskonstanten bekanntlich sehr verschieden sind und von 80 (für Wasser) bis auf 17 (für Amylalkohol) sinken. Der für die Lichtabsorption nach Hartley und Baly charakteristische Wendepunkt der Kurven bleibt für alle Lösungen unveränderlich. Merklich verändert werden nur die Intensitäten einerseits im äußersten Violett und andererseits im äußersten, noch gut meßbaren Teil des sichtbaren Spektrums, im Grün.

Im Grün wachsen die Molekularextinktionen mit zunehmendem Molekulargewicht der Lösungsmittel um einen sehr kleinen Betrag von nur einigen Prozenten (s. Tabelle IV und V), der bei der sehr großen Veränderlichkeit dieser Größe bei ungesättigten Stoffen in denselben Lösungsmitteln fast vernachlässigt werden könnte. Die Veränderung im äußersten Ultraviolett ist scheinbar größer, aber zweifellos zum Teil dadurch bedingt, daß, wie auf Figur 1 die Linien V,

VI und VII zeigen, die Alkohole schon an sich mit zunehmendem Mol.-Gew. in zunehmender Stärke das äußerste Ultraviolett absorbieren. Alles in allem wird aber, wie man sieht, auch die Lichtabsorption dieser farbigen, komplexen Säure und des Salzes durch optisch fast indifferente Lösungsmittel nur sehr wenig verändert und zwar wohl deshalb, weil der »chromophore Teil« des Moleküls, der Komplex, gesättigt ist und keine weitere Anlagerung in der zweiten Sphäre verträgt. Somit werden optisch indifferente Lösungsmittel nur dann optisch stark wirken, wenn sie sich beim Lösen ungesättigter Stoffe (wie CuCl_2 , CoCl_2) an der Komplexbildung beteiligen. Was für die Platinchlorwasserstoffsäure und ihr Alkalisalz gilt, ist auch — mit geringen, durch spezifische Eigentümlichkeiten bedingten Abweichungen — bereits für die Monochromate, die Dichromate und die freie Dichromsäure, sowie für die Permanganate nachgewiesen worden, soll aber erst später veröffentlicht werden.

Nach alledem führen die Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfärbung zu einer Konstitutionsbestimmung auf optischem Wege auf folgender Grundlage:

Die Lichtabsorption, dargestellt durch Molekularvibrationskurven und quantitativ verglichen durch Molekularextinktionen, ist für gesättigte, farbige Komplexe qualitativ und quantitativ innerhalb der untersuchbaren Grenzen einschließlich des Ultravioletts in ein und demselben Lösungsmittel unabhängig von der Temperatur, der Konzentration und der Salzbildung, also vom Vorhandensein oder vom Grad der Ionisation. Ionen haben also — bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung — nicht ein anderes Lichtabsorptionsvermögen als dieselben Atomgruppen in nicht dissoziiertem Zustand¹⁾.

Die Lichtabsorption ist auch in verschiedenen Lösungsmitteln von sehr verschieden dissoziierender Kraft (Wasser, Alkohole, Eisessig, Aceton) nur im äußersten Ultraviolett merklich verschieden.

Farbe und Spektrum wird also weder durch bloße Bildung von Ionen, noch bei einer farbigen Säure durch bloße Bildung von Alkalisalzen verändert, so lange eben das optisch Unveränderliche (der konstante

¹⁾ Berücksichtigt man, daß farbige Komplexe von verschiedener Valenz also von verschiedener Ladung, bekanntlich auch verschiedene Farbe besitzen, daß also Aufnahme oder Abgabe von Ladungen oder Elektronen sich optisch bemerkbar macht, so nötigt die Gleichfärbigkeit fester und gelöster Elektrolyte zu der Annahme, daß deren Ladungen oder Elektronen schon im festen Zustand auf den Anionen und Kationen fixiert sind, also nicht erst durch den Lösungsvorgang erzeugt und aufgenommen werden.

Chromophor), nämlich der farbige Komplex nicht verändert wird, der in Übereinstimmung mit A. Werners Entwicklungen aus einem zentralen Atom und meist vier oder sechs in der sogenannten »zweiten Sphäre« fixierten Atomen oder Gruppen besteht. Dabei wird natürlich vorausgesetzt, daß das zentrale Atom auch seine Valenz nicht wechselt, da eine Veränderung dieser wesentlichen Eigenschaft des Komplexes bekanntlich auch dessen Farbe verändert (MnO_4' ist violett, MnO_4'' grün).

Hieraus ergibt sich:

Erstens: Salze, Säuren oder Basen mit völlig gesättigten und daher unveränderlichen farbigen Komplexen, also mit Besetzung aller Koordinationsstellen in der zweiten Sphäre sind optisch unveränderlich, gleichviel, ob sie ionisiert oder nicht ionisiert oder mit welchen farblosen Kationen (H, Me) oder Anionen (X) die Komplexe verbunden sind —, wodurch zugleich mein bisweilen angefochtener Satz von der Gleichfarbigkeit konstitutiv unveränderlicher Säuren und Alkalisalze bewiesen worden ist.

Beispiele: $(\text{PtCl}_6)(\text{H}_2, \text{Me}_2) - \text{MnO}_4(\text{H}, \text{Me}) - (\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{H}_2, \text{Me}_2),$
 $(\text{CrO}_4)\text{Me}_2 - [\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{X}_2 - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2.$

Dieser Satz scheint sogar für den festen Zustand zu gelten, da nach den bereits vorhandenen optischen Messungen festes Kaliumdichromat und festes, hydratisches Kupfersulfat sich optisch beim Übergang in Lösung nicht merklich verändern.

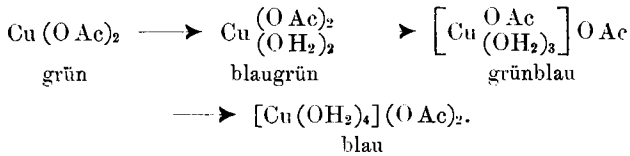
Zweitens: Stoffe, namentlich wasserfreie Salze, die als »ungesättigt« erst durch Addition einer bestimmten Zahl von Wasser (oder Ammoniak)-Molekeln einen gesättigten farbigen Komplex erzeugen, verändern dementsprechend ihre Farbe durch diese Addition sehr stark, aber auch nur so lange, bis der farbige Komplex vollständig gebildet ist; ist dieser Zustand erreicht, so scheinen sie auch bei Überschuß des additionsfähigen Stoffes optisch konstant zu bleiben, gleichviel, ob sie dadurch gelöst oder dissoziiert werden.

Beispiele: $\text{CuSO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ oder $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4, \text{aq.}$

Drittens: Ist der farbige Komplex im festen Zustande nicht isolierbar, also unbeständig, oder nur bei großem Überschuß des zur Komplexbildung nötigen Lösungsmittels beständig, so lassen sich häufig zwischen dem festen und gelösten Salz, je nach der Konzentration der Lösung, »Zwischenkomplexe« annehmen¹⁾, denen dann

¹⁾ Vergl. z. B. Kohlschütter, diese Berichte **37**, 1153 [1904]; Sidgwick und Tizard, Journ. Chem. Soc. **93**, 187 [1908].

»Zwischenfarben« entsprechen. Dies veranschaulicht das folgende, natürlich schematisierte Beispiel des Kupferacetats:



Das Verhalten solcher Salze mit nicht isolierbarem Komplex leitet zu den Farbveränderungen von ungesättigten organischen Salzen oder auch von ungesättigten Nicht-Elektrolyten durch Lösungsmittel über. Betrachtet man in obigen Fällen das Wasser nur als Lösungsmittel, so wirkt es auf farbloses Kupfersulfat auxochrom, oder allgemeiner, da es grünes Kupferchlorid blau und blaues Kobaltchlorür rot löst, eigentlich richtiger »variochrom«. Genau so kann es auf organische farbige Säuren oder Salze wirken. Wenn also z. B. Oxyazobenzol beim Übergang in wäßrig-alkalische Lösung seine Farbe und seine Lichtabsorption verändert, wie Tuck und H. Gorke nachgewiesen haben, so rührt dies nicht von der einfachen Ionenbildung, sondern davon her, daß diese Ionen des ungesättigten Stoffes in wäßriger Lösung hydratisiert und als Hydrate stärker farbig sind¹⁾. Oder verallgemeinert:

Wenn die Ionen ungesättigter anorganischer oder organischer Elektrolyte eine andere (stärkere oder schwächere) Farbe besitzen, als die betreffenden Elektrolyte im undissoziierten Zustande, so sind die sogenannten Anionen oder Kationen des festen Stoffes mit dem Lösungsmittel zu den wahren »komplexen« und daher andersfarbigen Anionen oder Kationen zusammengetreten, die eben nur, im Gegensatz zu den im festen Zustand isolierbaren Komplexsalzen (z. B. $\text{Cu(OH}_2\text{)}_4\text{SO}_4, \text{aq.}$), bei der Wiederherstellung des festen Zustandes meist wieder zerfallen — ähnlich wie das blaue Komplexsalz aus Kupferacetat, $\text{Cu(OH}_2\text{)}_4(\text{OAc})_2$, nur im völlig dissoziierten Zustande besteht, undissoziiert aber in ein wasserärmeres, also verändertes und daher blaugrünes Salz übergeht.

¹⁾ Als chemischer Nachweis dieser Tatsache kann die Beobachtung angesehen werden, daß aus alkalischen, nicht aber aus alkoholischen Lösungen von Oxyazobenzolen durch Säuren häufig primär Oxyazobenzolhydrate von dunklerer Farbe gefällt werden, deren Existenz im festen Zustand auf den Hydratzustand in der alkalischen Lösung hinweist.

So ist es z. B. auch erklärlich, daß nach Hartley Salpetersäure und Nitrate als Elektrolyte im Ultraviolett sich optisch anders verhalten, als das undissoziierte Äthylnitrat¹⁾.

Endlich wird man auf diesem Wege dazu geführt, manche auxochrome Wirkungen auf dieselbe Weise chemisch zu erklären, wie dies am Schlusse der vorangehenden Arbeit entwickelt ist. Wie z. B. organische Stoffe mit ungesättigten Nitrogruppen sich mit anderen ungesättigten Stoffen oder Lösungsmitteln, z. B. Wasser, Alkohol und Aminen additiv vereinigen, die dann »auxochrom« wirken, so kann dieser »extramolekulare Komplex« zu einem »intramolekularen Komplex« werden, indem z. B. die Nitrogruppe mit den Resten des Wassers, Alkohols oder Ammoniaks innerhalb desselben Moleküls vorhanden ist. Diese Betrachtungsweise hat auch den Vorzug, sogenannte auxochrome Wirkungen von Substituenten und von Lösungsmitteln bei organischen Verbindungen sowie bekannte analoge Erscheinungen bei anorganischen Stoffen (z. B. beim Jod) auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen.

Für die Ausführung der zahlreichen photometrischen Bestimmungen habe ich Hrn. Rob. Clark bestens zu danken. Vor allem aber möchte ich hervorheben, daß mein Privatassistent Hr. Dr. Kurt Meyer nicht nur die Messungen im Ultraviolett ausgeführt, sondern auch an der Ausgestaltung dieser Arbeit einen wesentlichen Anteil hat.

218. C. Harries:

Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. März 1908.)

Hr. E. Molinari²⁾ hat vor einigen Monaten eine Arbeit an dieser Stelle publiziert, betitelt: »Neue allgemeine Reaktion mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe«. Er hat dort auseinandergesetzt, man könne die aliphatischen Doppelbindungen von den aromatischen, zentrischen Bindungen und

¹⁾ Wie empfindlich ungesättigte Verbindungen bei der Salzbildung optisch reagieren können, zeigt auch die Tatsache, daß nach Hartley und Hedley (Journ. Chem. Soc. **91**, 314 [1907]) Natriumbenzoat im Ultraviolett stärker absorbiert als Benzoesäure, während Natriumacetat und Essigsäure optisch fast identisch sind. Bei der Salzbildung der Benzoesäure beansprucht also das positive Metall die negative Residualvalenz und erzeugt so ein etwas stärker absorbierendes Salz.

²⁾ Disc. Berichte **40**, 4154 [1907].