

0.1347 g Sbst.: 0.3611 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1783 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₄N₂. Ber. C 74.02, H 8.70, N 17.28. Gef. C 73.64, H 9.22, N 17.57.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in konz. Salzsäure und in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1806 g Sbst.: 0.2156 g AgCl. — C₁₀H₁₄N₂Cl₂. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 29.53.

Das Diacetylderivat bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 240°.

Das Dibenzoylderivat krystallisiert in Blättchen vom Schmp. 258°. 0.0774 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 750 mm). — C₂₄H₂₂O₂N₂. Ber. N 7.77. Gef. N 7.70.

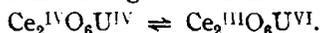
Den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., die auch die pharmakologische Prüfung der neu dargestellten Verbindungen übernommen haben, danken wir verbindlich für die Überlassung des 2.7- und des 2.6-Dioxy-naphthalins.

343. Eduard Zintl und August Rauch: Zur Theorie der konstitutiven Färbung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. August 1924.)

Schon A. Werner¹⁾ wies darauf hin, daß gewisse Komplexe des zweiwertigen Platins mit solchen des vierwertigen Platins Additionsverbindungen liefern, die im Gegensatz zu den wenig gefärbten Komponenten intensive Farbe zeigen. Bei ihrer Untersuchung über das Berlinerblau kamen K. A. Hofmann und F. Resenscheck²⁾ zu dem Schluß, daß das Vorhandensein von 2- und 3-wertigem Eisen im selben Molekül Bedingung für intensive Lichtabsorption und damit für charakteristische Färbung sei. Sie weisen auf die Analogie hin, die in dieser Beziehung zwischen dem Berlinerblau und dem Äthiops martialis, der Mennige, sowie dem Schwefelsquioxid besteht. Auch im Ultramarin scheinen vielleicht nach K. A. Hofmann und W. Metzener³⁾ angesichts seiner Beständigkeit gegen hochkonzentrierte Säuren ähnliche Verhältnisse für die Färbung maßgebend zu sein wie im Schwefelsquioxid. Das Cer-uran-blau von K. A. Hofmann und K. Hörschele⁴⁾ zeichnet sich ebenfalls durch eine auffallend tiefe Färbung gegenüber seinen Komponenten aus, und die genannten Autoren nehmen an, daß in ihm unter der Wirkung des absorbierten Lichtes ein oszillierender Wechsel der Oxydationsstufe erfolgen kann nach dem Schema:



Sie führen weiterhin ganz allgemein die konstitutive Färbung auf die Möglichkeit zurück, daß zwischen den Atomen eines und desselben Moleküls im Licht ein oszillierender Austausch der Wertigkeit erfolgen kann: „Um konstitutive Färbung zu erzeugen, d. h. solche, die sich nicht durch Addition der Einzelfarben der Komponenten ergibt, sondern erst bei der Vereinigung unerwartet hervortritt, ist es erforderlich, daß die Verteilung des Oxydationszustandes innerhalb des Moleküls unter dem Antrieb gewisser Lichtarten wechseln kann, um so die Lichtabsorption und somit die Färbung zu bewirken. Dieser Fall tritt in der anorganischen Chemie am häufigsten dann ein, wenn dasselbe Element in mehreren Oxydationsstufen im Molekül verkettet wird.“

¹⁾ Z. a. Ch. 12, 46 [1896].

²⁾ A. 342, 364 [1905].

³⁾ B. 38, 2486 [1905].

⁴⁾ B. 48, 20 [1915].

Eine sehr große Anzahl von Beispielen außer den oben genannten läßt sich noch angeben: die aus teilweise oxydiertem Ferrophosphat bestehenden blauen Vivianite, die Eisentinten, Mennige (Blei-orthoplumbat), das orange-gelbe Blei-sesquioxyd (Blei-metaplumbat), die blauen Oxyde Mo_3O_8 und W_3O_8 , das schwarze U_3O_8 , die Wolfram-bronz^{II IV}en usw.

Wenn nun z. B. in der Mennige, die als $\text{Pb}_2[\text{PbO}_4]$ aufgefaßt wird, im Licht ein die Farbe hervorrufender oszillierender Austausch der Wertigkeit zwischen den Bleiatomen stattfände, so müßte damit auch ein Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen verbunden sein. Derartige Schwingungsvorgänge im Molekül sind nun bei organischen Körpern schon öfter zur Erklärung der Farbe herangezogen worden, und diese Annahmen stützen sich u. a. auf den Befund von Baly und Desch⁵⁾, wonach im Acetessigester bei dynamischem Gleichgewicht ein Absorptionsband auftritt, das weder der reinen Keto- noch der reinen Enol-Form zukommt. Ganz ähnlich dieser sog. Isorhopesis sind die Vorstellungen A. v. Baeyers⁶⁾ zur Erklärung des Farbstoffcharakters von Triphenylmethan-Derivaten. Im Anschluß hieran nehmen R. Willstätter und J. Piccard⁷⁾ in ihrer Theorie der merichinoiden

⁵⁾ Soc. 85, 1029 [1904], 87, 766 [1905]; P. Ch. S. 22, 44, 34, 35 [1906].

⁶⁾ A. 354, 163 [1907]. A. v. Baeyer bemerkt, daß nach seiner Theorie eine erhebliche Änderung des optischen Verhaltens der Anilinfarbstoffe bei der Temperatur der flüssigen Luft zu erwarten sei. Über die angekündigten Versuche wurde unseres Wissens nichts publiziert.

J. Becquerel (Physikal. Zeitschr. 8, 929 [1907]) konstatierte bei gewissen Mineralien der seltenen Erden, daß ihre Absorptionsbanden durch Abkühlung auf -180° erheblich schmaler und schärfer werden, und umgekehrt liegt eine große Anzahl von Beobachtungen vor, nach denen allgemein Absorptionsbanden mit steigender Temperatur verwaschener werden (vergl. dazu die bei J. Becquerel, loc. cit. angegebene Literatur). Hierher gehört auch die Beobachtung von Nichols und Merritt (Phys. Rev. 33, 354 [1911]), daß sich die Breite der Fluoreszenzbanden von Uranyl^{II}salzen mit sinkender Temperatur derart verringert, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft das Spektrum das Aussehen eines Linienspektrums annimmt, und schließlich der Versuch von L. Vegard (Nature 113, 716 [1924]), nach dem beim Bombardement von festem Stickstoff mit Kathodenstrahlen Linien des Nordlicht-Spektrums auftreten.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß gewisse Banden im Absorptionsspektrum fester Körper bei sehr tiefer Temperatur sich in diskrete Linien auflösen, und zwar auf Grund folgender Vorstellungen: Das absorbierende Atom (oder Ion) befindet sich in einem elektrischen Feld, welches durch das Zusammenwirken der Atomfelder sämtlicher übrigen Atome entsteht. Infolge der Wärmeschwingungen der Atome kommt ein zeitlich wechselnder Stark-Effekt zustande, d. h. die Elektronenbahnen des absorbierenden Atoms erfahren eine zeitlich veränderliche Deformation, infolgedessen ist auch die Energie des Quantensprunges von der Zeit abhängig, und als Resultat ergibt sich eine im Zeitmittel zur Bande verbreiterte Absorptionslinie. In ähnlicher Weise wurde schon die Verbreiterung der Linien im Emissionsspektrum von Gasen durch Druck von J. Stark (Elektr. Spektralanalyse chem. Atome, Leipzig 1914) qualitativ gedeutet und von J. Holtzmark (Ann. d. Phys. 58, 577 [1919] u. Physikal. Zeitschr. 25, 73 [1924]) in gewissen Fällen quantitativ erklärt. Beim absoluten Nullpunkt ruhen die absorbierenden Atome, die Deformation ihrer Elektronenhüllen und damit das absorbierte Quantum ist zeitlich unveränderlich. Nach J. Becquerel (loc. cit.) ist die Breite der Banden seltener Erden proportional \sqrt{T} ; um zu scharfen Absorptionslinien zu kommen, wird man daher unter die Temperatur der flüssigen Luft etwa auf die des flüssigen Heliums gehen müssen.

⁷⁾ B. 41, 1458 [1908].

Verbindungen eine gleichmäßige Verteilung des chinoiden Zustandes eines Benzolkerns auf 2 oder 3 Moleküle durch ein dynamisches Gleichgewicht an und betonen die Ähnlichkeit der Chinhydrone und der *meri*-Chinoide mit manchen anorganischen tieffarbigen Verbindungen, die ebenfalls einen Bestandteil in 2 verschiedenen Oxydationsstufen enthalten. A. Werner⁸⁾ hatte umgekehrt schon auf die Analogie seiner oben erwähnten Platinverbindungen mit den Chinhydrone hingewiesen.

Eine experimentelle Prüfung einer solchen Annahme von Atom-schwingungen oder des oszillierenden Wechsels der Wertigkeit in konstitutiv gefärbten Körpern schien nun mit Hilfe radioaktiver Indicatormethoden bei den Doppeloxyden des Bleis möglich. Radioaktive Indicatoren haben bekanntlich in den Händen von v. Hevesy und Paneth schon viele wertvolle Aufschlüsse gegeben, und G. v. Hevesy und L. Zechmeister⁹⁾ zeigten speziell, daß zwischen Salzen radioaktiver Blei-Isotopen und inaktiven Bleisalzen in Lösung stets dann eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Atome auf beide Salze stattfindet, wenn sie das Blei in ionisierbarer Form enthalten. Werden z. B. Lösungen äquimolekularer Mengen aktiven Plumbiacetats und inaktiven Plumboacetats in Eisessig vermischt, und isoliert man danach das Plumbiacetat wieder, so ist seine Aktivität auf die Hälfte gesunken. Kein Austausch erfolgt aber beispielsweise zwischen Bleichlorid und dem nicht dissoziierten Tetraphenylblei.

G. Grube¹⁰⁾ zeigte nun, daß man durch Fällen von Plumbat-Lösungen mit Plumbit in 2.3–4.9-n. Lauge definiertes $Pb_2O_3 + 3H_2O$ erhält, und daß aus dem gleichen Gemisch in Alkali von 6.9-n. an aufwärts langsam Mennige kristallisiert.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, solche Bleiplumbate herzustellen, die beispielsweise radioaktiv indiziertes zweiwertiges und inaktives vierwertiges Blei im selben Molekül enthalten, vorausgesetzt, daß nicht etwa schon in der Lösung ein Austausch der Bleiatome zwischen Plumbit und Plumbat vor sich geht.

Wenn nun etwa in einem Mennige-Präparat mit radioaktiv indiziertem zweiwertigen und inaktivem vierwertigen Blei im Licht ein oszillatorischer Austausch der Oxydationsstufe im Sinne der oben genannten Autoren stattfindet, so müßte eine gleichmäßige Verteilung des radioaktiven Isotopen auf alle Bleiatome erfolgen. Ist aber die Annahme eines solchen Schwingungszustandes nicht zutreffend, so bleibt das vierwertige Blei inaktiv. Gelingt es nun, aus dem Präparat das vier- oder das zweiwertige Blei zu isolieren, ohne daß bei dieser Operation Gelegenheit zum Austausch geboten wird, so kann durch Aktivitätsmessungen die Entscheidung erbracht werden.

Die Isolierung des vierwertigen Bleis aus Mennige oder Bleisesquioxid scheint sich am einfachsten durch Behandlung mit verdünnten Säuren ausführen zu lassen, wobei Pb^{II} in Lösung geht, Pb^{IV} als hydratisches PbO_2 zurückbleibt. G. v. Hevesy¹¹⁾ zeigte jedoch, daß zwischen PbO_2 und Bleinitrat-Lösung an der Grenzfläche ein kinetischer Austausch der Bleiatome stattfindet, und es war zu erwarten, daß in unserem Fall, wo die Oberfläche der Bleisäure sehr groß ist, dieser Austausch nahezu vollständig sein würde.

⁸⁾ loc. cit. ⁹⁾ B. 53, 410 [1920]; Z. El. Ch. 26, 151 [1920].

¹⁰⁾ Z. El. Ch. 28, 273 [1922]. ¹¹⁾ Phys. Zeitschr. 16, 52 [1915].

In der Tat ergab sich, daß ein Präparat von Bleisesquioxid mit indiziertem zweiwertigen Blei nach Zerlegung mit Säure zwei- und vierwertiges Blei von gleicher Aktivität lieferte, und zwar betrug die Aktivität eines jeden die Hälfte von jener des ursprünglich verwendeten aktiven Präparats, das als Plumbo-Komponente in das Doppeloxyd eingeführt worden war (siehe Versuch 1 in der unten gegebenen Tabelle). Dieser Befund ist aber keineswegs eindeutig, weil der Austausch entweder schon bei der Bildung des Pb_2O_3 oder im Molekül oder erst bei der Zerlegung stattfinden konnte.

Um zu eindeutigen Resultaten zu gelangen, mußte also bei der Zerlegung die Anwesenheit von Säure vermieden werden. In stark alkalischer Lösung sind nun Plumbit und besonders das Plumbat stark komplex, wie aus den Messungen von G. Grube¹²⁾ hervorgeht, der die Konzentration der freien Plumbi-Ionen in einer 8.4-n. alkalischen, molaren Plumbat-Lösung zu $2.95 \cdot 10^{-72}$ berechnete. Diese Zahl ist nur eine Fiktion¹³⁾; aus ihr geht hervor, daß in der Plumbat-Lösung praktisch keine freien Plumbi-Ionen auftreten. Voraussichtlich würde also in stark alkalischer Lösung kein Austausch zwischen Plumbit und Plumbat stattfinden.

Wir fanden nun, daß Plumbat in stark alkalischer Lösung durch überschüssiges Bariumhydroxyd quantitativ als Bariumplumbat gefällt wird, während Plumbit dabei in Lösung bleibt, so daß man auf diesem Weg zwei- und vierwertiges Blei trennen kann.

Wir stellten die zwei folgenden Versuche an (Nr. 2 und 3 in der unten gegebenen Tabelle): Äquimolekulare Lösungen von inaktivem Plumbat und radioaktiv indiziertem Plumbit in 10-n. Lauge wurden vermischt, einmal sofort und in einem zweiten Ansatz erst nach 3 Wochen mit Bariumhydroxyd gefällt. Die Aktivität des isolierten vierwertigen Bleis war im Vergleich zu der des zweiwertigen sehr gering (0.8 bzw. 2.2%) und dem Mitreißen von Plumbit durch den Bariumplumbat-Niederschlag zuzuschreiben, wie weiter unten gezeigt werden wird. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß zwischen Plumbit und Plumbat in alkalischer Lösung jedenfalls kein wesentlicher Austausch der Bleiatome stattfindet.

Zur Prüfung der Frage, ob nun innermolekular ein Funktionswechsel der Bleiatome eintreten kann, eignet sich $Pb_2O_3 + 3H_2O$ besser als Mennige, weil sich das erstgenannte Salz in viel besserer Ausbeute aus der Plumbit-Plumbat-Lösung bildet als die nur sehr langsam krystallisierende Mennige, und weil es außerdem der vorstehend erwähnten Trennungsmethode für Pb^{IV} und Pb^{II} in alkalischer Lösung zugänglich ist, da es sich in starker Lauge (ca. 12-n.) leicht wieder auflöst.

Wir stellten also $Pb_2O_3 + 3H_2O$ durch Fällen einer 3-n-alkalischen Lösung von inaktivem Plumbat mit einer 3-n-alkalischen Lösung von radioaktiv indiziertem Plumbit her, lösten den orangegelben, flockigen Niederschlag nach 3-stdg. Belichtung in 12-n. Lauge und isolierten daraus das vierwertige Blei mit Hilfe des schwerlöslichen Bariumplumbats. Die Aktivität des vierwertigen Bleis betrug nur 1.3% jener des zweiwertigen (Versuch Nr. 5 in der Tabelle).

Damit ist erwiesen, daß im $Pb_2O_3 + 3H_2O$ ein oszillierender Austausch der Oxydationsstufe im Molekül unter dem Einfluß des Lichts nicht stattfindet, und es ist daher unwahrscheinlich, daß

¹²⁾ loc. cit. ¹³⁾ vergl. dazu F. Haber, Z. El. Ch. **10**, 433, 773 [1904].

auch in anderen Fällen solche innermolekularen Schwingungsvorgänge die Lichtabsorption und damit die konstitutive Färbung veranlassen. Eine Erklärung dieser Erscheinungen wird vielmehr auf Grund der von K. Fajans¹⁴⁾ entwickelten Anschauungen über die Deformation der Elektronenhüllen zu geben sein.

Beschreibung der Versuche.

Plumbat-Lösungen stellten wir zuerst nach G. Grube¹⁵⁾ durch anodische Oxydation von Kaliumplumbit-Lösung her, später aber einfacher durch Eintragen von Bleitetraacetat in heiße, 12-n. Kalilauge und nachfolgendes Verdünnen.

Als aktives Bleipräparat diente ein sorgfältig gereinigtes Uranbleinitrat, das zu Atomgewichts-Bestimmungen gedient hatte und von Hrn. Prof. Hönigschmid in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war.

Gibt man zu einer alkalischen Plumbat-Lösung in Lauge suspendiertes, überschüssiges Bariumhydroxyd, so fällt ein schlammiger, weißer Niederschlag aus, der aus Bariumplumbat, Bariumcarbonat und dem überschüssigen Bariumhydroxyd besteht; in der überstehenden Lösung ist mit Jodkalium und Säure kein vierwertiges Blei mehr nachweisbar. Es ist wichtig, daß bei dieser Fällung überschüssiges Bariumhydroxyd angewandt wird, weil das Bariumcarbonat schwerer löslich ist als das Plumbat und die Lauge stets carbonat-haltig ist. Man kann daher Bariumplumbat durch eine alkalische Pottasche-Lösung leicht in Bariumcarbonat und eine Lösung von Alkaliplumbat überführen.

Das Auswaschen der Bariumplumbat-Niederschläge wurde durch Dekantieren mit Lauge vorgenommen, die durch Zusatz überschüssigen Bariumhydroxyds von Carbonat befreit worden war. Nach etwa 7-maliger Dekantation ließ sich in der Lösung mit Schwefelammonium kein Blei mehr nachweisen. Der Niederschlag enthielt aber noch eingeschlossenes Plumbit, denn nach Behandlung mit alkalischem Kaliumcarbonat und erneuter Fällung der filtrierten Lösung mit Bariumhydroxyd gab die überstehende Lösung eine ziemlich starke Bleireaktion.

Bei Versuch 4 (siehe die untenstehende Tabelle) wurde die Trennung von Plumbit und Plumbat durch einmalige Fällung vorgenommen, bei Versuch 5 aber die Fällung nach Behandlung des ersten Niederschlags mit Kaliumcarbonat wiederholt, und man sieht, daß die Aktivität des vierwertigen Bleis dadurch auf die Hälfte zurückging. Zweifellos würde eine weitere Wiederholung zu noch günstigeren Resultaten führen, jedoch genügt die Feststellung einer ganz verschiedenen Größenordnung der Aktivität bei den Versuchen 1 und 5 für unseren Zweck.

Die isolierten Bleipräparate wurden in PbO_2 übergeführt und in gesättigter Schicht, deren Dicke wir experimentell feststellten, nach 60 Tagen gemessen, weil in dieser Zeit sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen RaD und RaE einstellt, dessen β -Aktivität wir bestimmten.

¹⁴⁾ Naturwissenschaften 11, 165 [1923]; Z. El. Ch. 29, 495 [1923]; Zeitschr. f. Physik 23, 1 [1924].

¹⁵⁾ loc. cit.

Nr.		Akt. in Skalent./min		Akt. von Pb ^{IV} in % d. Akt. von Pb ^{II}
		Pb ^{IV}	Pb ^{II}	
1	Pb ₂ O ₃ , zerlegt mit verd. HNO ₃	32	31	103
2	Plumbit-Plumbat, mit Ba(OH) ₂ sofort getrennt	0.5	60	0.8
3	Plumbit-Plumbat, mit Ba(OH) ₂ nach 3 Wochen getrennt	1.33	60	2.2
4	Pb ₂ O ₃ , gelöst in 12-n. Lauge, Pb ^{IV} und Pb ^{II} mit Ba(OH) ₂ getrennt	1.6	60	2.7
5	Pb ₂ O ₃ , gelöst in 12-n. Lauge, Pb ^{IV} und Pb ^I durch doppelte Fällung mit Ba(OH) ₂ getrennt	0.8	60	1.3

Wir benützen die Gelegenheit, um auch hier Hrn. Prof. Hönigschmid für das liebenswürdige Entgegenkommen unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

344. Jakob Meisenheimer, Luise Angermann, Oskar Finn¹⁾ und Erich Vieweg²⁾: Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs. (VI. Mitteilung³⁾ zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs.)

[Aus den chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin u. d. Universitäten Greifswald u. Tübingen.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

Die Frage nach der Existenz stereoisomerer Verbindungen des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten⁴⁾ bejahend beantwortet worden. In keinem Falle aber ist es bisher gelungen, eine solche Verbindung des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs in optisch aktiver Form zu gewinnen, sondern das Vorhandensein eines „asymmetrischen“ Stickstoffatoms ist immer nur daraus gefolgert worden, daß der betreffende Stoff in einer größeren Zahl von Isomeren auftrat, als bei Nichtannahme eines asymmetrischen Stickstoffatoms zu erwarten war. Es ist klar, daß diese Art der Lösung keine endgültige Entscheidung des Problems bedeutet, da es sehr schwierig ist, jede Möglichkeit einer anderen Ursache der Isomerie auszuschließen.

Erfolglose Versuche, unsymmetrisch substituierte Ammoniak-Abkömmlinge in optische Antipoden zu spalten, sind wiederholt beschrieben worden; die Mehrzahl von ihnen ist für die Beurteilung der Frage belanglos, weil sie nicht mit tertiären, sondern mit sekundären Aminen angestellt sind, nämlich mit Äthyl-benzyl-amin⁵⁾, Benzyl-hydroxylamin⁶⁾, *N*-Methyl-ani-

¹⁾ vergl. Dissertation von Oskar Finn, Berlin 1913.

²⁾ vergl. Dissertation von Erich Vieweg, Tübingen 1924.

³⁾ IV.: A. 498, 217 [1924]; V.: B. 57, 1715 [1924].

⁴⁾ Über die Literatur vergl. man B. 56, 1353 [1923].

⁵⁾ F. Kraft, B. 23, 2780 [1890].

⁶⁾ R. Behrend u. E. König, A. 263, 184 [1891].