

carbonat neutralisiert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. 22 g Methylisoharnstoff-hydrochlorid (0.2 Mol) ergaben 12 g Endprodukt (46% d. Th.). Eigenschaften s. oben.

Die schwach alkalische Mutterlauge wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Petroläther extrahiert. Die mit Calciumchlorid getrockneten Auszüge hinterließen nach Verdampfen des Petroläthers (trockner Luftstrom, Zimmertemperatur) einen schwach gelblichen, stechend riechenden Rückstand, aus dem beim Erwärmen auf 35–40° Schwefeldicyanid in Form glänzender, farbloser Blättchen, Schmp. 62° (Zers.), heraussublimierte (Misch-Schmp. mit unabhängig hergestellter Substanz keine Depression).

$p_H$ -Abhängigkeit der Cyclisierung von *N*-Rhodan-methylisoharnstoff: Je 260 mg *N*-Rhodan-methylisoharnstoff wurden in 25 ccm Pufferlösung bei 0° eingetragen. Nach dem Verschwinden der oxydierenden Wirkung wurden die Lösungen mit dest. Wasser verdünnt (200 Tle. auf 1 Tl.) und auf Grund der Extinktion bei 244  $\mu$  die Menge des Aminothiodiazols bestimmt.

## 124. Fritz Kröhnke: Über farbvertiefte Jodide, Rhodanide und andere Salze<sup>\*)</sup>

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen (Baden)]

(Eingegangen am 16. März 1955)

An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, daß Substituenten im organischen Kation von Cyclammoniumjodiden, -bromiden, -rhodaniden, -aziden, -sulfiten und -nitriten einen bathochromen Effekt haben, wenn sie die Elektrophilie des Kations verstärken. Es werden weitere Faktoren untersucht, von denen die Farbvertiefung bei der Salzbildung abhängt und zwei Ursachen der Bathochromie unterschieden: Ionendeformation und Redoxpotential zwischen den Ionen.

Die gleichen „elektronensaugenden“ Cyclammonium-Kationen, die tief-farbige Hexacyanoferrate(II) (Ferrocyanide) und Oktacyanomolybdate(IV) geben, liefern bathochrome Salze auch mit anderen Anionen, falls diese nur die Neigung aufweisen, Elektronen abzustößen bzw. oxydierbar zu sein. Es lag am nächsten, hier an das Jod-Ion zu denken. Bereits H. Decker<sup>1)</sup> hat auf gelbe und rote Jodide mit farblosem, organischem Kation aufmerksam gemacht, denen farblose Chloride, meist auch farblose Bromide, zugehören.

*N*-Methyl-pyridiniumjodid ist farblos (bei 100° gelb!)<sup>2)</sup>, *N*-Methyl-isochinoliniumjodid ist hellgelb<sup>3)</sup>, die Chinolinium-Verbindung schwefelgelb, wasserfrei dunkelgelb, geschmolzen rot<sup>4)</sup>, das *N*-Methyl-acridiniumjodid<sup>5)</sup> schließlich ist orangerot. Die gleichen Farben und Farbunterschiede findet man bei allen gewöhnlichen Alkyl-, insbesondere auch bei den Allyl-, Phenäthyl-, Benzyl- und Phenacyl-cyclammoniumjodiden, die also in der Pyridinium-Reihe farblos, in der des Isochinoliniums hellgelb usw. sind. Substitution durch Halogen oder Cyan hat meist nur geringen Einfluß (s. z. B. Tafel I, Nr. 1–3), doch sind z. B. 3.4-Dichlor- und vor allem *m*-Jod- (Tafel I, Nr. 5) und 2.6-Dichlor- (Tafel I, Nr. 6), aber auch *p*-Cyan-benzyl-pyridiniumjodid hellgelb bis gelb; das 2.6-Dichlor-benzyl-chinoliniumjodid (Tafel I, Nr. 7) ist gar orangerot. Gelb sind auch die (subst.) *N*-Phenyl<sup>6)</sup>, die Diphenylmethyl- und sämtliche Nitrobenzyl- (Tafel I, Nr. 8, 14, 15),

<sup>\*)</sup> IV. Mitteil. über „Bathochromie durch Salzbildung“; III. Mitteil.: F. Kröhnke, Chem. Ber. 87, 1126 [1954].

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1984 [1891]; 37, 2931, 2935 [1904]; J. prakt. Chem. 79, 339 [1909]. <sup>2)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 81 [1909].

<sup>3)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch, Bd. 2, III, S. 1022. <sup>4)</sup> l. c.<sup>3)</sup> S. 930.

<sup>5)</sup> H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2938 [1904]. <sup>6)</sup> Beilstein, Erg.-Bd. XX, 72.

Tafel I. Jodide und Bromide

Nr.	Kation	Anion	Farbe, Kristallform, Verlust und Wiederaufnahme (W.A.), evtl. Analyse	Schmp. u. Farbe der Schmelze	Luminescenz Sonstiges
1	<i>p</i> -Chlorbenzyl-pyridinium-	J <sup>⊖</sup>	farblose, schmale Prismen aus Wasser, Verlust 11%, keine W.A.	149—144°: gelb	gelbe Luminescenz. Das Salz löst sich mit gelber Farbe in Tetrachlorkäthan
2	<i>p</i> -Chlorbenzyl-isochinolinium-	J <sup>⊖</sup>	citrongelbe Rhomboeder aus 50-proz. Alkohol	173—174°	gelbe Luminescenz
3	<i>p</i> -Chlorbenzyl-chinolinium-	J <sup>⊖</sup>	sattgelbe, derbe Prismen	187—188°	gelbe Luminescenz. — Tiefgelb, öllich in kaltem Chloroform
4	<i>p</i> -Jodbenzyl-chinolinium-	J <sup>⊖</sup>	hellrotgelbe rhomb. und sechseckige Tafeln aus 20-proz. Alkohol oder aus viel Wasser	196—197° (dunkelrot)	schwach dunkelgelbrote Luminescenz
5	<i>m</i> -Jodbenzyl-pyridinium-	J <sup>⊖</sup>	bläugelbe, schiefl. 4- und 6seitige Tafeln sowie Polyeder	110° (gelb)	
6	2,6-Dichlorbenzyl-pyridinium-	J <sup>⊖</sup>	schwachgelbe, domatische Prismen	200—201° (rot)	
7	2,6-Dichlorbenzyl-chinolinium-	J <sup>⊖</sup>	hellrotgelbe, domatische Prismen aus 30 Tln. Wasser	185° (rotbraun)	
8	<i>o</i> -Nitrobenzyl-pyridinium-	J <sup>⊖</sup>	tiefgelbe Raute tafeln aus 50 Tln. Wasser	198—199° (dunkelrot)	Über die entspr. <i>p</i> -Nitroverbindung vergl. Chem. Ber. 83, 43 [1950], Schmp. 214—215
9	<i>p</i> -Nitrobenzyl-2,6-lutidinium-	J <sup>⊖</sup>	gelbe Polyeder aus Wasser; kein Verlust	209—210° (rotbraun)	Das <i>p</i> -Nitrobenzyl-2,4-lutidinimjodid bildet aus Wasser citronengelbe Polyeder v. Schmp. 179—180°
10	<i>p</i> -Nitrobenzyl-[4-amylyl-pyridinium]-	J <sup>⊖</sup>	hellgelbe Blättchen; kein Verlust bei 60°	110—112° (orange)	
11	<i>p</i> -Nitrobenzyl-[3-brom-pyridinium]-	Br <sup>⊖</sup>	matigelbe, rechteckige Tafeln des Monohydrats (aus W., Verl. 4,6%, W.A. 4,6% — 1H <sub>2</sub> O) [C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br] Ber. N 7,49 Gef. N 7,49	213—214° (gelbrot)	
12	<i>p</i> -Nitrobenzyl-[3-nitro-pyridinium]-	Br <sup>⊖</sup>	hellgelbe Blättchen; Darst.: 1,1 g 3-Nitropyridinmitrat in 20 ccm Aceton werden mit 0,59 ccm 10 <i>n</i> -NaOH kalt verreiben. Man dekantiert und läßt mit 2 g <i>p</i> -Nitrobenzylbromid 3 Stdn. bei 50°, 2 weitere bei 60° stehen: 1,35 g	191° (dunkel)	Über das tiefblaue Hexaoxyanferat(II) s. Chem. Ber. 87, 1132 [1954], Tafel 1, Nr. 8
13	<i>p</i> -Nitrobenzyl-[3-nitro-pyridinium]-	J <sup>⊖</sup>	ziegelrote Prismen aus wenig W. [C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> J] (397,1) Ber. C 37,23 H 2,60 Gef. C 37,55 H 2,77	174—175° (dunkelrot)	
14	<i>p</i> -Nitrobenzyl-isochinolinium-	J <sup>⊖</sup>	zuerst blägelbe, verfilzte Nadeln, dann gelbe Tafeln; in beiden Formen kein Verl. [C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> J] (392,2) Ber. N 7,14 Gef. N 7,35	198—199° (dunkelrot)	

15	<i>p</i> -Nitrobenzyl-chinolinium- .....	J <sup>⊖</sup>	gelbe, kurze Nadeln, dann tiefgelbe, derbe Prismen aus 60 Tln. W.	197—198° (dunkelrot)	vergl. C. Raison, J. chem. Soc. [Londoz] 1949, 2070; Schmp. 186°. Diesen Schmp. haben auch wir gelegentlich festgestellt
16	2,4-Dinitrobenzyl-pyridinium- .....	J <sup>⊖</sup>	dunkelgelbe Polyeder, an der Luft und beim Trocknen dunkelgelbroter, Verl. 3%, keine W.A. [C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> J] (387.1) Ber. C 37.24 H 2.60 Gef. C 37.52 H 2.70	156—156° (dunkelrot)	
17	3,4-Dimethoxybenzyl-pyridinium- .....	J <sup>⊖</sup>	farblose, 6seitige Tafeln × 50 Tln. W.; kein Verlust	220—221° (rot)	
18	3,4-Dimethoxybenzyl-isochinolinium- ..	J <sup>⊖</sup>	schwachgelbe*, schmale, rechtwinklige Tafelchen, Verlust 3,8%	205—206° (hellorange)	gelbe Lumineszenz**)
19	3,4-Dimethoxybenzyl-chinolinium- .....	J <sup>⊖</sup>	* hellgelbe Tafelchen, Verl. 5%	176—177° (dunkelrot)	gelbrote Lumineszenz
20	<i>p</i> -Iodphenacyl-pyridinium- .....	J <sup>⊖</sup>	farblose Blättchen	285—286° (Zers.)	
21	Phenacyl-[3-brom-pyridinium]- .....	J <sup>⊖</sup>	farblose Blättchen	181° (dunkelrot)	
22	Phenacyl-[2-chlor-pyridinium]- .....	J <sup>⊖</sup>	farblose Blättchen	153° (dunkelrot)	
23	2,4-Dinitrophenyl-pyridinium- .....	Br <sup>⊖</sup>	citronengelbe, derbe, sechseckige Prismen	225°	Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 333, 299 [1904]
24	2,4-Dinitrophenyl-pyridinium- .....	J <sup>⊖</sup>	blaßgelbe Nadeln	79—81° (Hydrat) 169—171° (gez. dunkelrot)	
25	2,4-Dinitrophenyl-isochinolinium- .....	J <sup>⊖</sup>	satgelbe, dünne Blättchen (aus 40 Tln. W.) mit ½ H <sub>2</sub> O, getrocknet oder aus Aceton leuchtend orange; [C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> J + ½ H <sub>2</sub> O] (579.1) Ber. C 34.85 H 2.32 J 53.48 Gef. C 34.70 H 2.02 J 53.56 gelbrote, schmale Spindeln [C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> J] (423.0) Ber. C 42.59 H 2.38 J 30.00 Gef. C 42.73 H 2.44 J 30.20	231—232°	Bromid: citronengelbe Tafeln: Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 396, 103 [1913]
26	Trimethylen-bispyridinium- .....	J <sup>⊖</sup>	farblose Okta- und Polyeder aus Alkohol (aus dem Bromid mit Natriumjodid in 90-proz. Alkohol)	147—148° (gelb)	In K. Tetrachloräthan mit hellgelber Farbe wenig bis mäßig löslich. Über die entspr. Bromide s. J. Hartwell u. M. Pogorelskin, J. Amer. chem. Soc. 72, 2041 [1950]
27	Tetramethylen-bispyridinium- .....	J <sup>⊖</sup>	farblose Oktaeder	202—203° (dunkelgelb)	

\*) 3,5-Dinitrobenzyl-pyridiniumbromid ist gelb, das Jodid tiefgelb, 2,4,6-Trinitrobenzyl-pyridiniumbromid satgelb, das Jodid orangefarben; Chem. Ber. 86, 1560 [1953], Tafel Nr. 6 und 8.  
 \*\*) Lumineszenz bei Jodiden findet sich viel seltener als etwa bei Perchloraten. Intensive Lumineszenz im UV-Licht zeigen 2,4-Dichlorbenzyl-isochinoliniumjodid (citronengelbe Rhomboeder, Schmp. 201—203°); gelb; 2,4-Dichlorbenzyl-chinoliniumjodid (tiefgelbe, schiefes Prisma, Schmp. 203—204°); orange und *p*-Cyanbenzyl-pyridiniumjodid (hellgelbe Prismen vom Schmp. 215°); grünlichgelb-hellgelb.

-phenäthyl- und -phenacyl-pyridiniumjodide; besonders geeignete Objekte sind Dinitrophenyl-pyridinium- usw. (Tafel I, Nr. 23–25) sowie Di- und Trinitrobenzyl-pyridinium-Salze (Tafel I, Nr. 16 und Fußnote dazu). In diesen Fällen sind die Isochinolinium- und erst recht die Chinoliniumjodide tiefgelb, letztere oft orangerot. Weitere Regeln über die Farbe solcher Jodide werden weiter unten und im Versuchsteil erörtert. — Stets sind die wasserfreien Salze miteinander verglichen worden. Für die Salze der zugrunde liegenden tertiären Amine gilt grundsätzlich das gleiche<sup>7)</sup>: Chinolin-hydrojodid z. B. ist gelb.

J. Meisenheimer<sup>8)</sup> hat die tiefe Farbe vieler anorganischer, aber auch organischer Jodide durch eine Verzerrung des Jod-Ions erklärt; so die gelbe Farbe des aus farblosen Ionen aufgebauten Thalliumjodids (es wird beim Erhitzen rot; bereits das Thalliumbromid ist hellgelb) mit der unter dem Einfluß des stark polarisierenden Kations erfolgenden Verzerrung des Jod-Ions mit seiner großen Elektronenhülle, wodurch die Valenzelektronen schon durch die verhältnismäßig geringe Energie der Schwingungen des sichtbaren Lichts anregbar werden. Kurz danach hat K. Fajans<sup>9)</sup> den Begriff der „Ionen-deformation“ dafür eingeführt und eingehend begründet. — Auf die Analogie zwischen anorganischen Salzen von der Art des Quecksilberjodids mit den farbigen Oniumjodiden hatte bereits früh H. Decker<sup>5)</sup> aufmerksam gemacht. Es ist auch erkannt worden, daß nur Kationen mit „gestörtem“ Elektronenaufbau, die edelgas-unähnlichen, solche farbvertieften Salze liefern, Kationen von Elementen also, die ihre nächst-innere Schale kompletieren können. Auch hier tritt die Verwandtschaft mit den kompliziert gebauten, organischen Kationen unserer tieffarbigen Eisen(II)-cyanide zutage.

Eine Stütze der Meisenheimerschen Auffassung, die von den tieffarbigen Jodiden abgeleitet ist, sei besonders hervorgehoben: viele Jodide mit organischem Kation, z. B. Phenäthyl-, Phenacyl-, *p*-Chlorbenzyl-pyridiniumjodid, sind in fester, kristallisierter Form farblos, lösen sich aber in kaltem Chloroform und in Tetrachloräthan gelb; in letzterem Mittel in der Hitze gelbrot; beim Abkühlen wird die Lösung wieder heller. Dies, obwohl an sich der kristallisierte Zustand die Bathochromie begünstigt<sup>10)</sup>. K. Fajans<sup>9)</sup> hat darauf hingewiesen, daß die Deformation eines Kristalls verschieden ist von der eines undissoziierten Moleküls in Lösung, da hierbei die Ionen von mehreren Seiten von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben sind, so daß die einzelnen Deformationseffekte sich kompensieren. Damit könnte es übrigens zusammenhängen, daß die farblosen (hellgelben) Jodide, die in Schmelzpunktsnähe gelb (bzw. rot) werden, nach dem Abkühlen die gelbe (rote) Farbe zunächst beibehalten<sup>11)</sup>: das regelmäßige Ionengitter wird nicht sofort wiederhergestellt. In den auch im kristallisierten Zustand gelben bis roten Jodiden überwiegt der Redox-Effekt, der Kristallbau entspricht in etwa dem des Molekülgitters.

E. Weitz und E. Meitzner<sup>12)</sup> haben (1931) die frühere Auffassung von A. Hantzsch<sup>11)</sup> von der „unvollständigen Heteropolarität“ in den Pseudo-

<sup>7)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. 87, 1127 [1954]; H. Decker, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2940 [1904].

<sup>8)</sup> Z. physik. Chem. 97, 304 [1921]; vergl. auch J. Stark, Jb. Radioakt. u. Elektronik 5, 148 (1908), der die Farbe aus den „gelockerten“ Valenzelektronen der Chromophore abgeleitet hat.

<sup>9)</sup> Naturwissenschaften 11, 165–172 [1923].

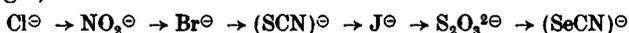
<sup>10)</sup> Vergl. F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 37 [1950]. — Hierher gehören wohl auch die farblosen Methyl- und Benzyl-triphenyl-phosphoniumjodide und das Tetrabenzyl-arsoniumjodid, die sich in Tetrachloräthan mit gelber Farbe lösen: A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1556, 1558 [1919].

<sup>11)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 73 [1909]; 52, 1546 [1919].

<sup>12)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2909 [1930]; vergl. E. Weitz u. F. Schmidt, ebenda 72, 2099 [1929].

salzen aufgegriffen, die dieser zusammen mit A. Burawoy (1932)<sup>13)</sup> später aufgab, und sie in sehr fruchtbarer Weise interpretiert und mit den Ansichten von Meisenheimer/Fajans und eigenen Befunden ergänzt:

„Die ringförmigen, ungesättigten Onium-Kationen sind, wie aus der leichten Reduzierbarkeit ihrer Salze ersichtlich ist, unvollständig heteropolar, weil verhältnismäßig edel, viel edler als die alkali-ähnlichen Tetraalkyl-ammonium-Radikale<sup>14)</sup> . . . Die Edelkeit der Radikale hängt von ihrer speziellen Konstitution und auch vom Lösungsmittel ab“. Von Wichtigkeit ist aber auch die Elektronenaffinität des Anions, was bereits Meisenheimer (l.c.<sup>9)</sup>, S. 305) konstatiert hat: je edler es ist, desto tiefer farbig die Salze. Daher sind die *N,N'*-Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium-Salze in der Reihenfolge der abnehmenden Zersetzungsspannung der Anionen („Birckenbachsche Reihe“) zunehmend tiefer farbig<sup>12)</sup>:



Fast ohne Ausnahme (s. jedoch unten) entsprechen gelben Jodiden auch tieffarbige (blaue, violette usw.) Hexacyanoferrate(II), dagegen verständlicherweise nicht umgekehrt allen tieffarbigen Hexacyanoferraten(II) auch gelbe Jodide. Ein strenger Parallelismus ist nicht vorhanden und auch nicht zu erwarten, denn es sind jeweils nicht die gleichen Einflüsse in gleicher Stärke im Spiel (s. unten). Zudem ist eine vergleichende, spektrale Untersuchung vorerst kaum möglich, weil die Erscheinung vor allem an den Salzen im festen Zustand beobachtet wird, so daß die Farbtiefen subjektiv geschätzt werden müssen. Auch komplizieren der wechselnde Gehalt an Kristallwasser sowie häufig das Vorliegen von Dimorphie<sup>15)</sup> oder Polymerie<sup>16)</sup> das Bild.

Es scheint erwiesen<sup>17)</sup>, daß sogar die einfachsten, farblosen Ammoniumjodide,  $\text{Am}^\oplus \text{J}^\ominus$ <sup>18)</sup>, in schwach ionisierenden Mitteln wie Chloroform bei längeren Wellen absorbieren als ihre Ionen. Ja, ein wenn auch nur geringer bathochromer Effekt bei der Salzbildung aus den in Rede stehenden Ursachen dürfte eine sehr häufige Erscheinung sein. Wir ziehen die markanten, durch sichtbare Farbe auffallenden Beispiele heran, bis wir ein strengeres Kriterium gefunden haben.

Ceteris paribus geht die Farbtiefe der räumlichen Annäherung der Ionen parallel: Die Bathochromie tritt vor allem im festen Zustand hervor (über gewisse, scheinbare Ausnahmen bei den Jodiden s. oben). Große Ladungsdichte des Kations befördert die Bathochromie; daher ist etwa das Methylenbipyridiniumjodid gelb, sein Hexacyanoferrat(II) wasserfrei violett, dagegen das Methylpyridiniumjodid farblos, sein Hexacyanoferrat(II) getrocknet orange-braun. Mit Zunahme der Länge der die beiden Pyridinium-Kerne verbindenden Kette nimmt die Ladungsdichte und damit die Bathochromie na-

<sup>13)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1059 [1932].

<sup>14)</sup> H. H. Schlubach, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1689 [1920].

<sup>15)</sup> H. Decker, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 1987 [1891].

<sup>16)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 68 [1909].

<sup>17)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1544 [1919].

<sup>18)</sup> „Am“ bedeutet irgendeinen organisch substituierten Ammoniumrest.

türlich wieder ab: Tri- und Tetramethylen-bispyridiniumjodid (Tafel 1, Nr. 26, 27) sind farblos. Aus dem eben erwähnten Grunde sind die Dipyridyl-Salze<sup>12)</sup> tiefer farbig als vergleichbare Pyridinium-Salze, desgleichen die Bispyridinium-Salze aus *p*-Diacetylbenzol<sup>19)</sup>.

Daß auch bei den tieffarbigen Jodiden – ebenso wie bei den tieffarbigen Hexacyanoferraten(II) – die Trennung von Anion und Kation durch den Lösungsvorgang die Bathochromie aufhebt bzw. schwächt, zeigt sich darin, daß einer starken ionisierenden Kraft des Lösungsmittels auch ein stark hypsochromer Effekt entspricht. So bewirken Wasser, Formamid und Blausäure, die eine hohe Dielektrizitätskonstante (D.K.) mit guten Lösungseigenschaften für solche Salze vereinen, Aufhebung der Bathochromie: das gelbrote 2.6-Dichlorbenzyl-chinolinium- (Tafel 1, Nr. 7) oder das ebenfalls gelbrote *p*-Jodbenzyl-chinoliniumjodid (Tafel 1, Nr. 4) lösen sich in heißem Wasser sowie in kaltem Formamid völlig farblos, um daraus wieder gelbrot zu kristallisieren. Ähnliche Beobachtungen hat zuerst H. Decker gemacht<sup>20)</sup>.

Versuch 1: Zur heißen wäßr. Lösung von wenig *m*-Nitrophenacyl-pyridiniumbromid gibt man Natriumjodid in Wasser hinzu: die farblose Lösung scheidet bei 0° tiefgelbe Kristalle des Jodids aus.

Versuch 2: Methyl-isochinoliniumjodid wird in Chloroform (D. K. bei 20° = 5.1) dunkelgelb, Aceton (21.5) gelb, Methanol (31.2) sehr hellgelb und in Wasser (~80) farblos gelöst. Man sieht, daß die gelbe Farbe mit zunehmender D.K. des Lösungsmittels abnimmt; die wäßr. Lösung ist ganz farblos. In Eisessig (D.K. 6.2) lösen sich tieffarbige Jodide (nicht leicht!) etwa mit ihrer Eigenfarbe; Zugabe von wenig Wasser entfärbt sofort.

Bei den Hexacyanoferraten(II) ist es ebenso: das rote 2.4-Dichlorbenzyl-pyridinium<sup>21)</sup> und das entsprechende, schwarzblaue -chinolinium-hexacyanoferrat(II)<sup>21)</sup> lösen sich fast farblos in kaltem Formamid (D.K. 84), aber mit roter bzw. blauer Farbe in Methanol (D.K. 31); Zusatz von Wasser läßt die methanolische Lösung, beim blauen Chinolinium-Salz leichter als beim Pyridinium-Salz, fast farblos werden.

Die Betrachtung des Substituenten-Einflusses führt, wie bei den Hexacyanoferraten(II)<sup>21)</sup>, so auch bei den Jodiden, Bromiden usw. zu dem wichtigen Schluß, daß ganz allgemein mit abnehmender Basizität des Kations die Farbtiefe zunimmt und umgekehrt. Die Redox-Auffassung läßt das gut verstehen: Die Elektrophilie des Kations, sein „Elektronensog“, nehmen zu, die „Heteropolarität“ zwischen Anion und Kation nimmt ab.

Wegen der geringeren Basizität des Kation-Kernes sind Isochinolinium-, Chinolinium- und Acridinium<sup>22)</sup>-Salze tiefer farbig als vergleichbare Pyridinium-Salze, und aus dem gleichen Grunde haben Halogen- und besonders Nitro-Substitution im Kation einen bathochromen Effekt. A. Claus, vor allem aber H. Decker<sup>23)</sup>, hatten bereits an einigen Chinoliniumjodiden festgestellt, daß „negative Gruppen“ deren Tieffarbigkeit verstärken. Über den ausgeprägten Einfluß von Carbonyl-, Carboxy- und Cyan-Gruppen berichtet eine

<sup>19)</sup> F. Kröhnke u. I. Vogt, Chem. Ber. 86, 1137 [1953].

<sup>20)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2938 [1904].

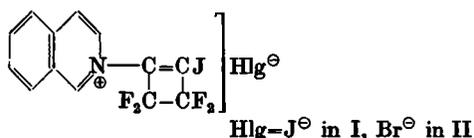
<sup>21)</sup> Vergl. III. Mitt. über Bathochromie durch Salzbildung, Chem. Ber. 87, 1126 [1954].

<sup>22)</sup> Methylacridinium-jodid ist rot, das -chlorid wie das Methylacridinium-Ion gelb. H. Decker, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2940 [1904].

<sup>23)</sup> A. Claus u. H. Decker, J. prakt. Chem. 39, 301 [1889]; s. H. Decker, l. c.<sup>25,33)</sup>, sowie Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1984 [1891]; 34, 2983 [1901]; 38, 1152, 1276 [1905].

spätere Arbeit. Beliebig herausgegriffene Beispiele sind das rubinrote *N*-Methyl-[5-nitro-6-chlor-chinolinium]<sup>24)</sup>, das dunkelrote *N*-Methyl-[3-brom-8-nitro-chinolinium]<sup>25)</sup> und das fast schwarze *N*-Methyl-[5.6.<sup>26)</sup> sowie 6.8-dinitro-chinolinium]<sup>25)</sup>-jodid. Die wässrigen Lösungen dieser Salze sind wie die Chloride und wie die zugrunde liegenden Cyclamin-Basen farblos oder gelb. Dem farblosen Phenacyl-pyridiniumjodid<sup>27)</sup> steht das hellgelbe *N*-Phenacyl-[2-chlor-pyridinium]- oder -[3-brom-pyridinium]-jodid (Tafel 1; Nr. 22 und 21) gegenüber usw. — Es wird in späteren Arbeiten belegt werden, daß die Bathochromie auch mit der Abnahme der Aromatizität des heterocyclischen Kerns zunimmt.

Die Substitution im heterocyclischen Kern selbst ist durchweg wirksamer als die in anderen Gruppen des Kations, weil sie näher dem basischen Zentrum erfolgt: dem farblosen *p*-Brom- und dem *p*-Jodphenacyl-pyridiniumjodid (Tafel 1, Nr. 20) entspricht das hellgelbe Phenacyl-[3-brom-pyridinium]-jodid (Tafel 1, Nr. 21). Starke Beladung selbst eines aliphatischen Restes am quartären Stickstoff mit Nitro- oder auch Halogen-Gruppen bewirkt aber immer eine oft beachtliche Bathochromie: das [3.3.4.4-Tetrafluor-2-jod-cyclobutenyl]-isochinoliniumjodid ist rot (I), das zugehörige Bromid (II) ist goldgelb<sup>28)</sup>, das Chlorid vermutlich farblos oder blaßgelb. Befindet sich in der Cyclammonium- und in einer anderen Gruppe des Kations ein Halogen-Atom (Tafel 1, Nr. 11) oder eine Nitro-Gruppe, so ist der bathochrome Effekt beträchtlich: *p*-Nitrobenzyl-[3-nitro-pyridinium]-jodid (Tafel 1, Nr. 13) ist ziegelrot, seine Schmelze dunkelrot. Das Hexacyanoferrat(II) ist hier — als bisher einziges der Pyridinium-Reihe — tiefblau<sup>29)</sup>.



Andererseits wirken aus den sinngemäß gleichen Gründen Methyl-, insbesondere Alkoxy-Gruppen, hypsochrom: Chinaldin-jodmethylat, erst recht etwa 6-Methoxychinolin-jodmethylat (citronengelb), sind deutlich hypsochromer als Chinolin-jodmethylat (getrocknet hellorange); *p*-Nitrobenzyl-pyridiniumjodid<sup>30)</sup> ist bathochromer als die 4-Amyl-pyridinium- und die 2.6-Lutidinium-Verbindung (Tafel 1, Nr. 9 und 10). Auch an den 3.4-Dimethoxybenzyl-pyridinium- usw. Salzen (Tafel 1, Nr. 17–19) ist dieser Effekt feststellbar: 3.4-Dimethoxybenzyl-isochinoliniumjodid ist nur blaßgelb; an den entsprechenden Chinoliniumjodiden ist allerdings kein Unterschied zu sehen.

<sup>24)</sup> A. Claus, J. prakt. Chem. **49**, 361 [1894].

<sup>25)</sup> H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1152 [1905].

<sup>26)</sup> A. Kaufmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1741 [1908].

<sup>27)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1387 [1933].

<sup>28)</sup> R. L. Pruett, C. T. Bahner u. H. A. Smith, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1643 [1952].

<sup>29)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. **87**, 1132 [1954], Tafel 1, Nr. 8.

<sup>30)</sup> F. Kröhnke, Chem. Ber. **83**, 43 [1950]; Schmp. 214–215°.

Die besonders tieffarbigen Jodmethyle der Chinolinium-Reihe entstehen meist nicht direkt aus den Komponenten; man muß vielmehr das Nitro-*u.*-chinolin mit Dimethylsulfat zu den kaum gelben Methylmethosulfaten umsetzen, diese dann mit Alkalijodid<sup>31)</sup>. Die erschwerte Bildung, ebenso aber auch der leichtere Zerfall, hängen mit dem Wesen der Bathochromie durch Salzbildung zusammen: der heteropolare Charakter des Salzes nimmt ab, die Unbeständigkeit damit zu. Wie später noch näher begründet wird, ist diese Art der Bathochromie ihrem Wesen nach eine zur Salzbildung gegensinnige Erscheinung, soweit das Anion Elektronendonator ist.

Vielleicht gehört hierher auch die Erfahrung, daß Cyclammoniumjodide, die sich infolge sterischer Behinderung besonders schwer bilden, tiefer farbig sind als man erwarten sollte. Das gilt besonders für Lutidinium- und Kolidinium-Salze, obgleich in ihnen die Methyl-Gruppen Hypsochromie verursachen sollten. Benzyl-pyridiniumjodid ist farblos, das nur unmittelbar aus den Komponenten bei 120° entstehende Benzyl-2.4.6-trimethyl-pyridiniumjodid<sup>32)</sup> aber hellgelb. *p*-Nitrobenzyl-pyridiniumjodid ist getrocknet nur wenig tiefer gelb als das *p*-Nitrobenzyl-2.6-lutidiniumjodid (Tafel I, Nr. 9).

Wie schon erwähnt, können nach H. Decker<sup>33)</sup>, A. Hantzsch<sup>34)</sup> und später E. Weitz und E. Meitzner<sup>12)</sup> auch andere Ionen als das Jod-Ion einen bathochromen Einfluß ausüben. Das gilt etwa für das Brom-Ion<sup>35)</sup>. Es ist weniger leicht oxydierbar bzw. deformierbar als das Jod-Ion, immerhin aber scheinen durchweg roten Jodiden gelbe oder gelbrote Bromide zu entsprechen, den orangefarbenen Jodiden gelbe oder blaßgelbe Bromide, während die zugehörigen Chloride und natürlich auch Fluoride farblos sind.

So ist das 2.4-Dinitrophenyl-isochinoliniumchlorid farblos, das Bromid citronengelb und das Jodid gelbrot (Tafel I, Nr. 25); die entsprechenden Pyridinium-Salze sind farblos bzw. blaßgelb<sup>35)</sup> bzw. sattgelb, getrocknet gelbrot (Tafel I, Nr. 23, 24). Gelb ist das *p*-Nitrobenzyl-[3-nitro-pyridinium]- (Tafel I, Nr. 12) ferner das *o*-Jodphenyl<sup>36)</sup> und das *m*-Nitrophenyl<sup>37)</sup>-pyridiniumbromid und viele analoge Salze, deren Schmelzen übrigens rot sind.

Ja, ein sehr großes Reduktionspotential des Kations kann sogar eine deutlich erkennbare Bathochromie eines Chlorids gegenüber dem Sulfat, dem Nitrat oder der freien Base verursachen. *N*-Methyl-[5-nitro-6-chlor-chinolinium]-chlorid bildet gelbe Prismen, deutlich farbtiefer als 5-Nitro-6-chlor-chinolin<sup>24)</sup>. Zum gelben 3.4;5.6-Dibenzo-phenazon<sup>38)</sup> gehört ein rotes Hydrochlorid. Kupfer(II)-chlorid ist, im Gegensatz zum — wasserfrei — farblosen Kupfer(II)-sulfat und -fluorid, braungelb. Auch das rote Nitrosylchlorid gehört hierher, wie später näher begründet wird.

Die Salze mit Pseudohalogen-Anionen lassen sich den Halogeniden zwanglos anschließen: dem gelben Dibenzyl- $\gamma$ -dipyridinium-rhodanid und

<sup>31)</sup> H. Decker, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 261 [1903].

<sup>32)</sup> E. Weitz u. Th. König, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2885 [1922].

<sup>33)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2938 [1904].

<sup>34)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 80 [1909]; **44**, 1800, 1811/12 [1911] (für das Sulfit- u. Rhodanid-Ion).

<sup>35)</sup> Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. **333**, 296, 299 [1904]. Das Chinolinium-Salz ist nicht darstellbar. <sup>36)</sup> W. Ismailski, C. **1923** III, 1357; dort weitere Beispiele.

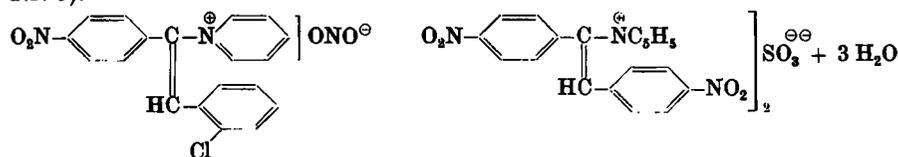
<sup>37)</sup> W. König, J. prakt. Chem. [2] **70**, 39 [1904].

<sup>38)</sup> J. Meisenheimer u. K. Witte, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 4162ff. [1903].

-azid<sup>12</sup>) können wir alle diejenigen Rhodanide und Azide zugesellen, denen tieffarbige Jodide entsprechen: sie sind ebenfalls mehr oder minder farbig, und zwar entsprechen sattgelben Jodiden durchweg hellgelbe Rhodanide (Tafel 2, Nr. 2, 4, 7) und etwas tiefer farbige Azide (Tafel 2, Nr. 3 und 5).

Beispiele für bathochrome Salze mit organischen, vor allem Cyclammonium-Kationen, findet man aber auch unter den Nitriten, den Sulfiten<sup>34</sup>) und den Thiosulfaten<sup>12</sup>).

Bei den Nitriten wird man besonders „tieffarbige“ Vertreter vor allem wieder unter den Chinolinium-Salzen suchen. Tiefgelb ist aber bereits das 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumnitrit (Tafel 2, Nr. 8), getrocknet sogar orange; gelbrot das 2,4,6-Trinitrobenzyl-pyridiniumnitrit (Tafel 2, Nr. 6). Dem farblosen Vinyl-pyridiniumchlorid von III<sup>30</sup>) entspricht ein tiefgelbes Nitrit (Tafel 2, Nr. 9).



III. Tiefgelbes Nitrit  
(Chlorid und Nitrat sind farblos)

IV. Violettes Sulfit  
(das Chlorid ist farblos)

Die recht ausgesprochene Tieffarbigkeit bei Sulfiten – wir konnten hier rotbraune und sogar violette Salze auffinden – ist mindestens teilweise dadurch bedingt, daß der  $\text{SO}_3^{\ominus\ominus}$ -Rest eben zwei Kationen-Reste bindet. Saure Cyclammoniumsulfite sind verständlicherweise hypsochromer. Ebenso war ja auch in der Fähigkeit des Hexacyanoferrat(II)-Ions, vier Kationen-Reste zu binden, die nacheinander durch Wasserstoff austauschbar sind, einer der Gründe für die besondere Eignung gerade der Hexacyanoferrate(II) zum Studium der Redoxbathochromie zu erblicken. *p*-Chlorbenzyl-chinolinium-sulfit (Tafel 2, Nr. 1) ist als Hydrat gelb, wasserfrei orangerot, etwas tiefer farbig noch die *p*-Brom-Verbindung; ja bereits das saure Chinolinsulfit ist goldgelb<sup>34</sup>). Das schwerlösliche Vinyl-pyridiniumsulfit IV<sup>30</sup>) (Tafel 2, Nr. 10) fällt aus der kaum gelben, wäßrigen Lösung des Bromids mit Natriumhydrogensulfit-Lösung als rote Verbindung aus, die in wenigen Minuten in violette Kristalle der Zusammensetzung entspr. Formel IV übergeht. Verdünnte Bromwasserstoffsäure bildet das hellgelbe Bromid aus ihm zurück; mit neutralem Natriumsulfit erhält man bemerkenswerterweise ein gemischtes Salz, wohl der Zusammensetzung  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3)\text{Na}]\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  von dunkelroter Farbe. – Tieffarbige Sulfite sind verhältnismäßig selten, weil sie häufig leicht löslich, oxydabel oder schwer kristallisierbar sind.

An sich sollten vor allem auch etwa Cyanide, Sulfide, Phosphite, Arsenite, Dithionite usw. von Cyclammonium-Kationen Bathochromie verursachen. Solche Salze schwacher Säuren werden gewiß in einzelnen Fällen noch aufgefunden werden, sie sind aber wohl im allgemeinen empfindlich und schwer darstellbar. Immerhin ist ein rotes Selencyanid bekannt<sup>12</sup>).

<sup>30</sup>) F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, Chem. Ber. 84, 419ff. [1951].

Tafel 2. Rhodanide, Azide, Nitrite, Sulfite

Nr.	Kation	Anion	Darst., Farbe, Kristallform, Verlust, Wiederaufnahme (W.A.), evtl. Analyse	Schmp. u. Farbe der Schmelze	Lumineszenz Sonstiges
1	<i>p</i> -Chlorbenzyl-chinolinium-.....	sulfid	Durch kurzes Erwärmen von 1 g Bromid in 30 cem W. mit 1 g Natriumsulfid in 15 cem W.; man erhält citronengelbe Mikrokristalle u. rötlich dunkelgelbe Blättchen. Verl. in beiden Formen 5,9% dabei gelbrot (2 H <sub>2</sub> O - 5,7%) W.A. (schoenell): 1,5%, entspr. 1/2 H <sub>2</sub> O. Die verd. wäsr. Lösgn. sind farblos [C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NCl <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O (596,5) Ber. C 64,21 H 4,65 N 4,68 S 5,36 Gef. C 63,96 H 4,55 N 4,63 S 5,25	158—150° (Zers.)	Gleiche Zusammensetzung hat die analoge <i>p</i> -Brom-Verbindung; tiefgelbe Kristalle des Halhydrats vom Schmp. 162 bis 169 (gez.). — Aus 2,4-Dinitrophenyl-nocinoliniumbromid wurden mit Natriumsulfid-Lösg. rote Polyeder erhalten (Schmp. 108—110°), die eine Nitrogruppe weniger enthalten als dem Hydrat des neutralen Salzes entspricht C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> O (663,6) Ber. C 54,30 H 3,80 N 10,52 Gef. C 54,71 H 3,95 N 10,52 C 54,89 H 4,06 N 9,89
2	<i>p</i> -Jodbenzyl-chinolinium-.....	rhodanid	schwachgelbe, verwaschene, schiefe Prismen aus 90-proz. Alkohol. Kein Verlust	171—172° (rot)	Das Salz wird beim Liegen gelbrot
3	<i>p</i> -Jodbenzyl-chinolinium-.....	azid	citronengelbe Prismen des Monohydrats. Verlust bis 60% 5,7%; ber. 3 H <sub>2</sub> O - 4,0%; dabei rotbraun. [C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> JN <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O (406,2) Ber. N 13,79 Gef. N 13,68	108—109° (getrocknet; Schmp. gelbrot)	Das Salz zersetzt sich nach einiger Zeit unter Schwarzfärbung Erhalten durch Zugabe von festem Natriumsulfid zur konz. wäsr. Lösung des Bromids
4	2,6-Dichlorbenzyl-chinolinium-.....	rhodanid	bläugelbe, spitze Prismen aus W.; kein Verlust	159—160°	
5	2,4,6-Trinitrobenzyl-pyridinium-.....	azid	orangefarbene Polyeder; Strich braun [C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> IN <sub>3</sub> (397,3) Ber. N 24,98 Gef. N 25,20	Zers. ab 99°	Zersetzt sich beim Liegen an der Luft und im Licht unter Schwarzfärbung
6	2,4,6-Trinitrobenzyl-pyridinium-.....	nitrit	gelbrote, 6 seitige Tafeln, nach längerem Liegen schwarze Kristalle	89° (Zers.)	
7	2,4-Dinitrophenyl-pyridinium-.....	rhodanid	dunkelgelbe Stäbchen	124—125° (rot)	
8	2,4-Dinitrophenyl-pyridinium-.....	nitrit	tiefgelbe, getrocknet gelbrote Mikrokristalle	198—137° (rot)	
9	Vinyl-pyridiniumnitrit aus <i>p</i> -Nitrobenzyl-pyridiniumbromid und <i>o</i> -Chlorbenzaldehyd(III)*.....		tiefgelbe, gerade Stäbchen, in heißem Wasser farblos löslich [C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClNO (383,8) Ber. N 10,86 O 16,68 Gef. N 10,45 O 17,10	187—189° (unter starkem Aufschäumen)	Das wenig lösliche Nitrat bildet farblose, kurze Prismen, das Jodid ist (getrocknet) orange-stichig tiefgelb
10	Vinyl-pyridiniumsulfid aus <i>p</i> -Nitrobenzyl-pyridiniumbromid und <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd(IV)**.....		0,4 g des Vinyl-pyridiniumbromids in 36 cem Wasser geben bei 150 mit 0,9 g Natriumhydrogensulfid in 5 cem Wasser eine rote, mikrokrist. Fällung, die in wenigen Minuten in tiefviolette Blättchen übergeht; man digeriert gründlich mit Wasser. Verlust 5,6%; W.A. 5,6%; ber. für 3 H <sub>2</sub> O: 6,5% [C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 3 H <sub>2</sub> O (831,3) Ber. C 54,90 H 4,12 O 26,94 N 10,14 Gef. C 54,92 H 4,15 O 26,75 N 10,10	156—158°	Kaum lösl. in Wasser. In kaltem Pyridin sowie in Tetrachloräthan blutrot löslich. Mit k. HBr entsteht das Bromid zurück. Mit Natriumsulfid entsteht aus dem Bromid das dunkelrote, gemischte Salz, wohl der Zusammensetzung (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 3 H <sub>2</sub> O Das Nitrit bildet citronengelbe, rechtwinklige Tafeln, das Azid tiefgelbe, eckige Blättchen

Die oben erwähnte Gegensinnigkeit der Ursachen von Salzbildung und Bathochromie macht es verständlich, daß dieser ein negativer Temperaturkoeffizient zukommt; daher zeigt sich an unseren Salzen allgemein eine Vertiefung der Farbe bei der Temperatur der Schmelze, nicht selten bereits vorher; das farblose Methyl-pyridiniumjodid wird bei 100° gelb<sup>2)</sup> usw. In Nitrobenzol (D. K. 35) lösen sich unsere Salze – soweit überhaupt – gelb, die Farbe vertieft sich beim Erhitzen fast bis zu blutrot<sup>40)</sup>. Ebenso ist es in Tetrachloräthan (D. K. 8.2), das sich als Lösungsmittel für bathochrome Salze häufig gut eignet: Phenacyl-chinoliniumbromid, Phenäthyl-chinolinium- und -isochinoliniumbromid lösen sich darin kalt farblos auf; die Lösung ist nahe dem Siedepunkt citronengelb, um beim Abkühlen wieder farblos zu werden. Tetrachloräthan ist also sozusagen ein Reagens auf die in Rede stehende Bathochromie, denn wegen der geringen Dissoziation darin tritt beim Lösen keine Abschwächung der Farbe ein, und die heißen Lösungen zeigen u. U. eine an der festen Substanz nicht erkennbare, die Farbvertiefung verursachende Ionenbeziehung an; diese Lösungen dürften einen exakteren, optischen Vergleich möglich machen und damit unsere qualitativen, orientierenden Betrachtungen auf eine festere Grundlage stellen.

Alle erwähnten, sichtbar tieffarbigen Salze sind aus farblosen Ionen aufgebaut. Sie enthalten elektrophile Kationen, die zugehörigen Sulfate, Nitrate und Perchlorate sind farblos; gleichsinnigen Veränderungen im Kation entspricht überall eine gleichsinnige Zu- oder Abnahme der Tieffarbigkeit. Weiter lösen sich alle diese Salze um so hypsochromer, je größer die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels bzw. die in ihm vorhandenen Partial- oder Gruppendifolmomente sind. Es ist also sicher berechtigt, sie unter gemeinsamem Gesichtspunkt zu sehen.

Indessen bedeutet „Ionendeformation“ im Sinne von Fajans nicht das gleiche wie ein Redox-Gegensatz zwischen Anion und Kation. Silberjodid ist gelb, weil dem Silber-Kation mit seinem kleinen Atomvolumen und seiner hohen Ladungsdichte das Jod-Ion mit seiner deformierbaren Elektronenhülle gegenübersteht; Silberhexacyanoferrat(II) aber ist farblos, weil das Hexacyanoferrat(II)-Ion, ein stabiler Durchdringungskomplex, nicht merklich deformierbar ist, andererseits ein Redox-Gegensatz zwischen  $\text{Ag}^{\oplus}$  und dem Anion nicht besteht. Unsere tieffarbigen Hexacyanoferrate(II) mit organischem Kation schließlich sind bathochrom, weil zwischen dem Kation und dem nicht deformierbaren Anion ein Redoxpotential vorhanden ist. Wir müssen also unterscheiden zwischen Bathochromie bei der Salzbildung, die durch Ionendeformation und der, die durch ein Redoxpotential zwischen den Ionen hervorgerufen wird (Redoxbathochromie). Einen vorläufigen Anhalt dafür, ob die eine oder die andere Ursache der Farbvertiefung zugrunde liegt, gibt der „Silbersalz-Test“: nur die Silbersalze deformierbarer Anionen sind bathochrom. Silbersulfit ist farblos wie Silberthiosulfat. Die tieffarbigen Salze mit Hexacyanoferrat(II)-, Oktacyanomolybdat(IV)- und Sulfit-Anion sind also

<sup>40)</sup> Vergl. auch A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1551 [1919].

redoxbathochrom. Über weitere Typen derartiger Salze berichtet eine spätere Arbeit.

Es können auch beide Ursachen gleichzeitig im Spiel sein; so sind etwa Bromide, Jodide und Rhodanide sicher zugleich auch redoxbathochrom, und es ist sogar fraglich, ob Bathochromie durch Ionendeformation ohne gleichzeitige Redoxbathochromie überhaupt vorkommt.

Beide Ursachen der Bathochromie bei der Salzbildung werden, etwa durch zunehmende Elektrophilie des Kations, in gleicher Weise beeinflusst, und sie bewirken das gleiche: das Valenzelektron des Kations ist in der Schwebe, es ist im Anion nicht fest in die Elektronenschale eingefügt; es vermittelt eine mehr homöopolare Bindung unter Verwischung oder u. U. gar Aufhebung des Salzcharakters, wodurch die Farbvertiefung, die größere Refraktion (Fajans)<sup>9</sup>, die größere Löslichkeit in organischen Mitteln (Tetrachloräthan!), die geringere in Wasser und die relative Unbeständigkeit zusammenhängen. Auch die Schmelzpunkte solcher Salze zeigen charakteristische Anomalien, die der verringerte, heteropolare Charakter erwarten läßt: während normalerweise organisch substituierte Ammoniumchloride tiefer schmelzen als die Bromide, diese tiefer als die Jodide, zeigen farbvertiefte und besonders tieffarbige Jodide durchweg einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Bromide, ja nicht

Tafel 3

## I. Normaler Fall; keine oder keine wesentliche Bathochromie

Kation	Farbe und Schmelzpunkt des		
	Chlorids	Bromids	Jodids
Trimethyl-butyl-ammonium-..	--	farblos, 197–198 <sup>0 41)</sup>	farblos, 230 <sup>0 41)</sup>
Trimethyl- <i>n</i> -amyl-ammonium-	—	„ 175–176 <sup>0 42)</sup>	„ 215 <sup>0 42)</sup>
3,4-Dimethoxybenzyl-pyridinium- .....	farblos, 183–184 <sup>0</sup>	—	„ 220–221 <sup>0</sup>

## II. Bathochromie, zumindest beim Jodid

Kation	Farbe und Schmelzpunkt des		
	Chlorids	Bromids	Jodids
2,6-Dichlorbenzyl-pyridinium-	—	farblos, 215–217 <sup>0</sup>	hauchgelb, 200–201 <sup>0</sup>
<i>m</i> -Nitrobenzyl-pyridinium- ...	farblos, 181 <sup>0</sup>	„ 185–187 <sup>0</sup>	hellgelb, 172–174 <sup>0</sup>
2,4-Dinitrobenzyl-pyridinium-	„ 190 <sup>0</sup> (Zers.)	hauchgelb, 196–197 <sup>0</sup>	hellrotgelb, 156–158 <sup>0</sup>
Methylen-bis-pyridinium- ....	—	farblos, 255–258 <sup>0</sup>	hellgelb, 222–223 <sup>0</sup>
Methylen-bis-isochinolinium-	—	„ 227–228 <sup>0</sup>	tiefgelb, 206 <sup>0</sup>
Phenacyl-chinolinium- .....	farblos, 193–197 <sup>0</sup>	„ 212 <sup>0</sup>	hellgelb, 185–188 <sup>0</sup>
2,4-Dinitrobenzyl-isochinolinium- .....	„ 180 <sup>0</sup>	hellgelb, 154–155 <sup>0</sup>	tiefgelb, 134–135 <sup>0</sup>

<sup>41)</sup> C. D. Hurd u. L. R. Drake, J. Amer. chem. Soc. 61, 1944 [1939], bzw. J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 382, 17 [1911].

<sup>42)</sup> J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1205 [1926], bzw. Liebigs Ann. Chem. 382, 19 [1911].

selten auch als die Chloride; es seien dafür in Tafel 3 einige wenige Beispiele angeführt, die freilich nicht besagen sollen, daß die Schmelzpunktreihen ausschließlich von dieser Regel beherrscht werden<sup>43)</sup>.

Frau Isolde Vogt-Krieg, Hrn. Claus Thoma und Frau L. ter Haak-Mix danke ich für ihre ausgezeichnete Mitarbeit.

#### Beschreibung der Versuche

Die in den Tafeln 1 und 2 zusammengestellten 38 Jodide usw. sind charakteristische Vertreter von etwa 150 Salzen, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit dargestellt worden sind. Nahezu alle beschriebenen Jodide, Rhodanide, Nitrite, Sulfite und Azide wurden durch Fällen der zugehörigen Bromide in wäßr. Lösung mit Natriumjodid usw. gewonnen. — Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### 125. Fritz Kröhnke: Das magnetochemische Verhalten „tieffarbiger“ Salze. — Über tieffarbige Oktacyanowolframate mit organischem Kation\*)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen (Baden)]

(Eingegangen am 16. März 1955)

Salze mit organischem Kation, die durch einen Redox-Gegensatz zwischen Anion und Kation oder infolge Deformation des Anions bathochrom sind, zeigen keinen nennenswerten Paramagnetismus. — Es werden drei redoxbathochrome Oktacyanowolframate(IV) und ihr Verhalten bei der Pseudomorphose beschrieben.

Magnetochemische Messungen an „tieffarbigen“ Salzen mit organischem Kation — untersucht wurden Jodide und Hexacyanoferrate(II) — sind inzwischen von Fräulein Ilse Wahl<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Dabei beobachtete man zunächst eine oft erhebliche temperaturabhängige Suszeptibilität und einen geringeren Diamagnetismus, als er sich aus den Inkrementen berechnet. Aber diese Abweichungen verschwanden mit höherer Reinigung immer mehr, um nur noch bei drei von acht geprüften Salzen schwach in Erscheinung zu treten: sie könnten hier mit der großen Neigung dieser Salze zusammenhängen, sich oxydativ zu verändern.

Gemessen wurden, bei 294° K, z. Tl. auch bei 90° K., folgende Hexacyanoferrate(II) und Jodide; bei  $\chi_{Mol}$ -Werten zwischen  $-150$  und  $-200 \cdot 10^6$  fanden sich die angegebenen Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Diamagnetismus-Werten:

<sup>43)</sup> Das hellgelbe Phenyl-pyridiniumjodid (Schmp. 207°) schmilzt der Angabe nach höher als das Bromid (155°) (W. A. Ismailsky, C. 1928 III, 1357); andererseits Trimethyl-propyl-ammoniumbromid (242.5–243°) höher als das farblose Jodid (185–186°). (D. R. Howton, J. Amer. chem. Soc. 69, 2557 [1947], bzw. E. L. Gustus, ebenda 55, 382 [1933].)

\*) V. Mitteil. über „Bathochromie durch Salzbildung“, IV. Mitteil. s. voranstehende Arbeit.

<sup>1)</sup> Hrn. Prof. W. Klemm, Münster, bin ich für die Durchführung der magnetochemischen Messungen, für sein liebenswürdiges Interesse und für fördernde Diskussionen zu großem Dank verpflichtet, ebenso danke ich Frl. I. Wahl.