

keit sichtbar ist, und fñgt dann eine concentrirte Rhodanalkalilösung hinzu, so tritt sofort die dunkelkirschrothe Färbung des zuerst beschriebenen Doppelnrhodanides  $\text{Fe}(\text{CNS})_2 \cdot 9\text{KCNS}$  auf.

Mit der Darstellung anderer Doppelsalze des Ferrirrhodanides sind wir beschäftigt und werden in Bälde hierüber berichten.

**388. Max Althausse und Gerhard Krüss:  
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Durch genaue Messung der Absorptionsspectren einer ziemlich grossen Anzahl organischer Verbindungen, welche zu einander in bestimmten Beziehungen stehen, hat der Eine von uns wiederholt dem Zusammenhang zwischen Spectrum und Zusammensetzung organischer Verbindungen nachgeforscht <sup>1)</sup> und es wurden diese Versuche vor ungefähr einem Jahre in einer ausführlichen Mittheilung an die Zeitschrift für physikalische Chemie zusammengefasst <sup>2)</sup>. Es hatte sich ergeben, dass fast ohne Ausnahme durch Einführung von Methyl, Aethyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den Kohlenstoffgehalt einer Verbindung erhöhen, wie auch durch die Carboxylgruppe eine Verschiebung aller Absorptionen im Spectrum einer Verbindung nach Roth hin bewirkt wird, dass jedoch eine Verschiebung der Absorptionstreifen gegen das blaue Ende des Spectrums eintritt, sowie in einer organischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt wird.

Die Richtigkeit dieser Sätze zu bestätigen, hatten wir wiederholt Gelegenheit durch Untersuchung substituirtter Thionine, von welchen wir eine Auswahl schöner Präparate der grossen Liebenswürdigkeit des Herrn A. Bernthsen verdanken. Wir theilen diese kleine spectralanalytische Untersuchung im Folgenden mit, sowie einige Versuche, welche zeigen, dass auch die Addition von Wasserstoff zu einem organischen Farbstoff einen nicht unbeträchtlichen, und wie es

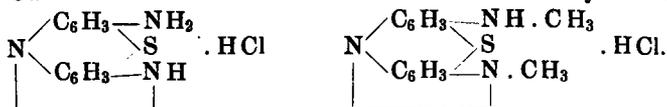
<sup>1)</sup> Gerhard Krüss, diese Berichte XVI, 2051; XVIII, 1426.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 312.

scheint gesetzmässigen Einfluss auf das Spectrum desselben hat; auch einige andere Beobachtungen, welche für die spectralanalytische Untersuchung von Farbstoffen vielleicht von Interesse sein können, sind beigelegt.

Verglichen wurden die Absorptionsspectren folgender Körper:

1. Salzsaureres Thionin und Salzsaureres Dimethylthionin



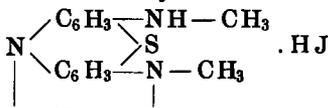
Beide Thionine besitzen im Spectrum drei Absorptionsstreifen <sup>1)</sup>, von denen der am weitesten nach dem brechbaren Ende des Spectrums gelegene Streifen beim Verdünnen der Flüssigkeit gerade dann verschwindet, wenn die beiden anderen Banden des Thionins als getrennte Streifen sichtbar und messbar werden <sup>2)</sup>.

Die Dunkelheitsmaxima der einzelnen Streifen wurden in Zehnmilliontel der Wellenlänge (Ångström) wie folgt gemessen:

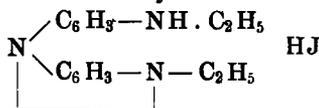
|                              | 1. Streif | 2. Streif | 3. Streif |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Salzsaureres Thionin . . .   | 606.5     | 587.4     | 563.7     |
| Salzsaureres Dimethylthionin | 616.8     | 595.1     | 576.0     |

Die Wellenlängen der Thioninstreifen wachsen mit Einführung von Methyl, es findet somit eine Verschiebung der Absorptionen nach Roth hin statt.

2. Jodwasserstoffsaureres  
Symmetrisches  
Dimethylthionin



Jodwasserstoffsaureres  
Symmetrisches  
Diäthylthionin



Diese Verbindungen zeigen Streifen wie die vorhergehenden Thionine in gleicher Weise und es wurden für dieselben folgende Wellenlängen gemessen:

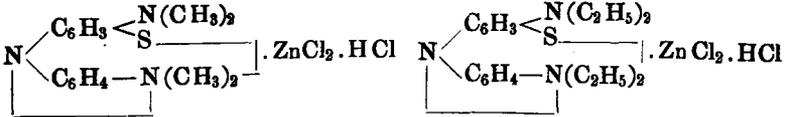
|  | 1. Streif | 2. Streif | 3. Streif |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Jodwasserstoffsaureres Dimethylthionin | 616.8     | 595.1     | 576.0     |
| Jodwasserstoffsaureres Diäthylthionin  | 621.1     | 604.2     | 578.0     |

Ein Plus von  $\text{CH}_2$  verschiebt auch hier die Absorptionsstreifen nach Roth.

<sup>1)</sup> Die im Folgenden beschriebenen Spectren der Thionine beziehen sich stets, falls nicht eine Ausnahme besonders hervorgehoben, auf alkoholische Lösungen.

<sup>2)</sup> Die Bestimmung der Dunkelheitsmaxima wurde nach dem früher mitgetheilten Verfahren (G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 314) ausgeführt.

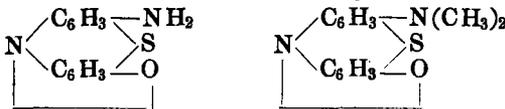
3. Tetramethylindaminsulfid und Tetraäthylindaminsulfid.



Die alkylirten Indaminsulfide zeigen gleichfalls ein Spectrum mit drei Absorptionsstreifen, jedoch liegt das am mindesten brechbare Band so weit gegen das rothe Ende des sichtbaren Spectrums, dass die Wellenlänge desselben nicht gemessen werden konnte. Die Dunkelheitmaxima der anderen Streifen wurden bestimmt:

|                                    | 1. Streif | 2. Streif |
|------------------------------------|-----------|-----------|
| Tetramethylindaminsulfid . . . . . | 651.8     | 596.3     |
| Tetraäthylindaminsulfid . . . . .  | 656.5     | 604.2     |

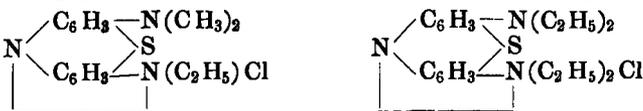
4. Thionolin und Methylenviolett.



Die alkoholischen Lösungen dieser beiden Körper lassen auch bei ziemlich starkem Verdünnen fast nur rothes Licht durch; erst nach beträchtlichem Zusatz von Alkohol zu den Auflösungen hellt sich das Blau des Spectrums auf und es werden zwei Streifen sichtbar, welche folgende Wellenlängen besitzen:

|                           | 1. Streif | 2. Streif |
|---------------------------|-----------|-----------|
| Thionolin . . . . .       | 575.2     | 550.7     |
| Methylenviolett . . . . . | 597.4     | 558.4     |

5. Dimethyldiäthylthioninchlorid und Tetraäthylthioninchlorid



Die beiden Hauptstreifen des Thioninspectrums werden bei grosser Verdünnung der Lösung auch dieser Verbindungen sichtbar und liegen um Dunkelheitsmaxima, welchen folgende Wellenlängen zukommen:

|   | 1. Streif | 2. Streif |
|---|-----------|-----------|
| Dimethyldiäthylthioninchlorid . . . . . | 655.2     | 605.4     |
| Tetraäthylthioninchlorid . . . . .      | 658.6     | 606.5     |

Auch hier bewirkt die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes einer Verbindung eine Verschiebung der Absorptionen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums.

Aus den Messungen der Thioninspectren ergab sich ferner, dass es, wie es scheint, gleich ist, ob man das Spectrum einer Base durch Untersuchung der Auflösung des salzsauren, jodwasserstoffsäuren oder eines anderen Salzes derselben beobachtet. Stets liegen die der Base zukommenden Streifen an der gleichen Stelle im Spectrum, wofür als wenige Beispiele folgende Daten dienen mögen. Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spectren wurde bestimmt für:

|  | 1. Streif | 2. Streif | 3. Streif |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Salzsaures Dimethylthionin . . . .               | 616.8     | 595.1     | 576.0     |
| Jodwasserstoffsäures Dimethylthionin             | 616.78    | 595.1     | 575.96    |
| —————  |           |           |           |
|  |           | 1. Streif | 2. Streif |
| Salzsaures Tetramethylthioninchlorid . . . .     |           | 654.4     | 599.68    |
| Salzsaures Tetramethylthioninchlorid-Zinkchlorid |           | 654.4     | 600.82    |

#### Ueber den Einfluss von Wasserstoffzufuhr auf das Absorptionsspectrum einer Verbindung.

Während der Einfluss der Substitution von Wasserstoff durch verschiedene Radikale auf die Lage der Absorptionsstreifen im Spectrum einer Verbindung schon untersucht ist, wissen wir bis jetzt noch Nichts, ob und in welchem Sinne eine Wasserstoffzufuhr in organischen Verbindungen die Absorptionen im Spectrum dieser Körper zu verschieben im Stande ist.

Zur Beantwortung dieser Frage schien die genaue spectroscopische Messung der vierfach hydrirten Aminbasen beitragen zu können, und wir sind Herrn E. Bamberger zu bestem Danke verpflichtet für Ueberlassung eines in dieser Richtung wohl untersuchenswerthen Materiales. Combinationen wie Diazobenzolchlorid +  $\alpha$ -Naphtylamin und Diazobenzolchlorid + Tetrahydro- $\alpha$ -Naphtylamin kamen zum Vergleich. Es zeigen die Spectren dieser, wie der anderen unten aufgeführten Körper keine irgendwie annähernd messbaren Absorptionsstreifen; wohl aber besitzen alle diese Verbindungen eine scharfe und gut messbare Grenze der Absorption, welche das brechbarere Ende ihrer Spectren verdunkelt. Um nun den Einfluss der Zuführung von Wasserstoff auf die Lage der Absorptionen zu erkennen, wurde diese Absorptionsgrenze bestimmt in den Spectren der Lösungen unten aufgeführter Körper, und zwar waren die Concentrationen der Lösungen so gewählt, dass die aufgelösten Gramme Substanz bei zwei mit einander zu vergleichenden Körpern sich verhielten wie die Moleculargewichte dieser Körper<sup>1)</sup>. So enthielten bei den zum Vergleich kommenden Lösungen gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von

<sup>1)</sup> Siehe E. Koch, Ann. d. Phys. u. Chem. 32, 167.

Molekeln, und bei Untersuchung dieser Auflösungen in gleicher Schichtendicke musste das Licht eine gleiche Anzahl Molekel der hydrirten, beziehungsweise nicht hydrirten Verbindungen passiren. Die Lage der Absorptionsgrenze gab demnach direkt Aufschluss über den Einfluss der Hydrirung auf die Lagerung der Absorptionen im Allgemeinen. Gemessen wurden:

| Combination aus   | Wellenlängen<br>der<br>Absorptions-<br>grenzen |
|---|--|
| Diazobenzolchlorid + $\alpha$ -Naphtylamin . . . . .            | 557.6  |
| » + Tetrahydro-Naphtylamin . . . . .                            | 538.5  |
| Diazobenzolsulfosaures Natron + $\alpha$ -Naphtol . . . . .     | 562.2  |
| » » + Tetrahydro- $\alpha$ -Naphtol . . . . .                   | 505.6  |
| Diazobenzolchlorid + $\alpha$ -Naphtol . . . . .                | 534.6  |
| » + Tetrahydro- $\alpha$ -Naphtol . . . . .                     | 492.9  |
| Diazobenzolsulfosaures Natron + $\alpha$ -Naphtylamin . . . . . | 569.8  |
| » » + Tetrahydro- $\alpha$ -Naphtylamin . . . . .               | 532.3  |
| Diazobenzolsulfonsäure + $\alpha$ -Naphtylamin . . . . .        | 531.3  |
| » + Tetrahydro- $\alpha$ -Naphtylamin . . . . .                 | 508.2  |

Aus diesen Messungen geht hervor, dass eine Addition von Wasserstoff zu einem organischen Farbstoff die Absorptionen im Spectrum desselben nach Blau hin verschiebt.

Was die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum im Allgemeinen anbetrifft, so sind dieselben identisch mit denjenigen zwischen Farbe und Zusammensetzung einer Verbindung; denn Farbe einer Substanz ist die Resultante des von der betreffenden Verbindung nicht absorbirten Lichtes. Untersucht man also einen Farbstoff in der Weise mittelst des Spectroskopes, dass man genau misst, welche Lichtarten von eventuell technisch verwendeten Lösungen des Farbstoffes durchgelassen werden und welche durch Absorption verloren gehen, so kann man an der Hand der oben und früher schon von dem Einen von uns mitgetheilten Gesetzmässigkeiten ziemlich genau voraussagen, wie die Farbe eines von der ersteren Verbindung durch Substitution abgeleiteten Derivates beschaffen ist. Besitzt zum Beispiel die Grundsubstanz im Spectrum einen Streifen, welcher das

Blau absorbirt, so wird durch Einführung von Methyl oder Aethyl ein Körper erhalten, in dessen Farbe mehr Blau und weniger Grün zur Wirkung kommt; hat dagegen die Muttersubstanz im Roth einen Absorptionsstreifen, so wird die Farbe derselben durch Aethylirung rother, indem der Streifen gegen Ultraroth hin verschoben wird. So ist die Beurtheilung, welchen Einfluss die Substitution eines Farbstoffes durch verschiedene Gruppen auf die Farbe desselben haben wird, an der Hand obiger Resultate nur dann eine zuverlässige, wenn man zuvor sich genau mit dem Absorptionsspectrum des Farbstoffes selbst bekannt gemacht hat. Derartige Anwendungen der Spectroskopie können der Farbentechnik sicherlich in vielen Fällen Nutzen bringen.

**389. Theodor Koenig und Otto von der Pfordten:  
Untersuchungen über das Titan.**

[Dritte Mittheilung <sup>1)</sup>.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Den Hauptinhalt unserer letzten Mittheilung über das Titan bildeten Versuche, welche die chemische Constitution eines der wichtigsten Titanmineralien, des Titaneisens, zum Gegenstande hatten. Dieselben führten zu dem Resultat, dass vom chemischen Standpunkte aus kein Grund vorliegt, von der aus der Analyse sich ergebenden Formel  $TiO_3Fe$  abzugehen, und in dem Mineral ein isomorphes Gemenge zweier Oxyde  $Fe_2O_3$  und  $Ti_2O_3$  zu sehen.

Zu der Beweisführung daselbst ist noch folgendes nachzutragen:

Die Möglichkeit, dass sich Titansesquioxyd beim Auswaschen mit Säuren oxydiren könne <sup>2)</sup>, ist nicht nur, wie geschehen, durch den Hinweis auf die Eigenschaften des Friedel- und Guérin'schen  $Ti_2O_3$  zu widerlegen. Gegen eine solche Annahme sprechen auch die Eigenschaften des blauen Oxydes  $Ti_7O_{12}$  <sup>3)</sup>, welches in der Mitte zwischen  $TiO_2$  und  $Ti_2O_3$  liegt; dasselbe oxydirt sich nicht an der Luft und ist in verdünnten Säuren völlig unlöslich. Da die Leichtigkeit der

<sup>1)</sup> Erste: Diese Berichte XXI, 1708; zweite: diese Berichte XXII, 1485.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1493.

<sup>3)</sup> von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 229.