

das Chlorhydrat der 3.6-Dihydrobase citronengelbe, in Wasser lösliche Täfelchen darstellt und das Chlorhydrat der 2.5-Dihydrobase in zinnoberroten Platten auftritt. —

Hrn. Dr. Albert Lieck habe ich wiederum für unermüdliche und sachkundige Beihilfe aufrichtig zu danken.

211. H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger: Messungen der Wirkung einiger hypsochromer und bathochromer Gruppen auf die Farbe von Azobenzol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingeg. am 12. März 1908; mitget. in d. Sitzg. am 23. März von Hrn. F. Sachs.)

Vor einiger Zeit haben A. Hantzsch und W. H. Glover Messungen der Körperfarbe von verschiedenen konstitutiv unveränderlichen Stoffen mit dem Spektralphotometer ausgeführt. Unter anderem untersuchten sie einige Oxyazobenzolderivate in dem Licht der grünen Thalliumflamme und fanden merkwürdigerweise, daß die Farbtintensität bei Alkyl- und Acylderivaten ziemlich proportional dem Molekulargewicht stieg, so daß Alkyl und Acyl in gleicher Weise die Farbe beeinflussen sollten. Da dies den Ergebnissen von O. N. Witt und seiner Chromophortheorie widerspricht, so schien uns eine erneute Untersuchung um so mehr geboten, als selbst H. Kauffmann²⁾, wohl einer der entschiedensten Vertreter der Chromophortheorie, für die Azokörper eine gleichartige Beeinflussung durch Alkyl und Acyl zugab. Obwohl Schütze³⁾ bei seinen wichtigen Vergleichen der Körperfarbe und ihrer Beeinflussung durch verschiedene Substituenten an erster Stelle Azoverbindungen wählte, konnte er doch bei diesen kein Beispiel für die farbauhellende Wirkung irgend welcher Gruppen, sondern nur farbvertiefende Wirkungen feststellen.

Aus den Versuchen von Hartley⁴⁾ glaubten wir schließen zu müssen, daß sich die farbändernden Einflüsse besonders im violetten Teil des Spektrums geltend machen würden, und wir haben deshalb die Versuche im Einverständnis mit Prof. Hantzsch auf andere Linien, besonders im brechbarsten Teil des Spektrums ausgedehnt und konnten in der Tat den erwarteten Einfluß konstatieren. Aber auch im grünen und gelben Teil des Spektrums ist der Einfluß vorhanden, allerdings

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4153 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 2344 [1907].

³⁾ Ztschr. für physik. Chem. **9**, 109.

⁴⁾ s. Kayser, Hdbch. d. Spektroskopie, III, 258. Journ. Chem. Soc. **51**, 177 [1887].

bisweilen im umgekehrten Sinne. Gerade an der Stelle des Spektrums, die Hantzsch und Glover wählten, ist der Einfluß fast aller untersuchten Substituenten sehr klein, weshalb Glover bei der unruhigen Thalliumflamme keine Unterschiede auffand.

Bei der Darstellung der Substanzen ist die größte Reinheit für diese optischen Untersuchungen unumgänglich nötig. Sie müssen, nachdem sie durch mehrmaliges Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt besitzen, meistens noch sehr oft mit oder ohne Tierkohle umkrystallisiert werden, bis die optische Untersuchung konstante Werte ergibt. Nur dadurch wird es ausgeschlossen, daß die gefundenen Unterschiede durch Verunreinigungen vorgetäuscht werden. Die höheren homologen Äther sind bisher noch nicht dargestellt worden. Die bekannten werden teilweise sehr verschieden beschrieben, und auch die Schmelzpunkte sind in der Literatur nicht alle übereinstimmend angegeben¹⁾. Wir geben deshalb eine Zusammenstellung:

Tabelle I.

Verbindung	Schmelzpunkt	Aussehen
Azobenzol	68°	hellrote Blättchen
<i>p</i> -Oxyazobenzol	152	rötlich gelbe Nadelchen
» » methyläther	54	goldgelbe Blättchen
» » äthyläther	85	orangerote Nadeln
» » propyläther	61	dunkelorange rote Nadeln
» » butyläther	67	orangerote Blättchen mit Goldglanz
» » phenyläther	116	goldgelbe Blättchen
» » acetat	89	sehr kleine, rötlichgelbe Nadelchen
» » propionat	75	» » » »
» » butyrat	77	orange Blättchen mit starkem Glanz
» » benzoat	136	dunkelorange rote Nadeln

Auch wenn man die Stoffe fein zerrieben mit einander vergleicht, bleiben die Farbunterschiede ziemlich erhalten. Eine regelmäßige Farbvertiefung läßt sich danach an den festen Stoffen nicht feststellen.

Die Konstitutionsbestimmung von *p*-Oxyazobenzol und seinen Derivaten ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Aus allen diesen Arbeiten, von denen wir nur die neueren von K. Auwers²⁾, Willstätter³⁾ und Tuck⁴⁾ erwähnen wollen, geht

¹⁾ Für das Acetat finden sich z. B. folgende Angaben: W. Mc Pherson (diese Berichte **28**, 2414 [1895]) 89.5°; O. Wallach und L. Kiepenheuer (diese Berichte **14**, 2617 [1881]) 84—85°; Glover, diese Berichte **39**, 4161 [1905]) 88—89°; R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte **40**, 1435 [1906]) 84—86°.

²⁾ Diese Berichte **33**, 1302 [1900]; **40**, 2159 [1907]; **41**, 403, 405 [1908].

³⁾ Diese Berichte **40**, 1432 [1907].

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 450 [1907].

hervor, daß dem Oxyazobenzol die Phenolformel zuzuschreiben ist. Nach den Versuchen von Farmer und Hantzsch¹⁾ sollte Oxyazobenzol als *p*-Chinonphenylhydrazon aufzufassen sein. Die wichtigste Stütze für diese Annahme, die »abnorme Hydrolyse« des Natriumsalzes, ist von Ley und Hantzsch²⁾ experimentell widerlegt worden, nachdem Kauffmann³⁾ rechnerisch nachgewiesen hatte, daß die abnorme Hydrolyse mit dem Gesetz der Massenwirkung nicht vereinbar ist. Auch reagiert Oxyazobenzol entgegen Farmers Angabe gegen empfindliche Lackmustinktur deutlich sauer und zwar stärker als manche anderen echten Phenole. Wie schon Dollfus⁴⁾ gefunden und wie auch nach einem von dem einen von uns ausgearbeiteten Verfahren⁵⁾ bestätigt wurde, addiert es auch in Benzollösung Ammoniak. Auch die Darstellung des festen Ammoniumsalses bietet keine Schwierigkeit. Am leichtesten erhält man es durch Überleiten von trockenem Ammoniak über trocknes, festes Oxyazobenzol (0.1981 g Oxyazobenzol absorbierten 0.0143 g NH₃, berechnet 0.0141 g). Aus wäßrigen Lösungen erhält man das Salz allerdings nicht durch Eindampfen von Oxyazobenzol mit wäßrigem Ammoniak, wie es Farmer darzustellen versuchte, wohl aber in Gestalt glänzend roter Nadeln beim langsamen Erkalten einer in der Hitze mit Oxyazobenzol und Ammoniak gesättigten Lösung. Nach alledem dürfen wir also dem freien Oxyazobenzol nur die Phenolformel zuschreiben. Über die Formel der Acyl- und Alkylderivate kann kein Zweifel bestehen. Sie können sich nur vom Oxyazobenzol ohne Umlagerung ableiten. Ein gleiches gilt für die Salze. Die Möglichkeit, daß das Metall an den Stickstoff wandere, ist bereits von E. Noelting und E. Grandmougin⁶⁾ diskutiert und als sehr unwahrscheinlich verworfen worden. Ausgeschlossen wird diese Annahme durch die Aufnahmen der Absorptionsspektren durch Tuck (loc. cit.). Denn das Oxyazobenzol und sein Natriumsalz besitzen ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum, in dem nur die Lage eines besonders starken und charakteristischen Bandes aus dem ultravioletten ins sichtbare Spektrum um 70 μ verschoben ist. Der Stickstoffester zeigt ein Spektrum von völlig verschiedenem Aussehen, in dem jedes stark ausgeprägte Band fehlt. Das Natriumsalz muß also dieselbe Konstitution wie das Oxyazobenzol und nicht wie der Stickstoffester besitzen.

Alle optisch vergleichbaren Stoffe entsprechen also der strukturell unveränderlichen Formel



in der R sowohl Wasserstoff als Alkyl, Acyl oder Metall bedeutet.

1) Diese Berichte **32**, 3089 [1899]. 2) Diese Berichte **39**, 3149 [1906].

3) Diese Berichte **37**, 2468 [1904]. 4) Diese Berichte **35**, 226 [1902].

5) Diese Berichte **40**, 3802 [1907]. 6) Diese Berichte **24**, 1592 [1891].

Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß überhaupt keine Veränderung im Molekül stattfindet. Es ist ja von jeher und von verschiedenen Seiten betont worden, daß zwischen den Chromophoren und den farbändernden Gruppen irgend welche Beziehungen beständen. Nach Kauffmann¹⁾ gibt Thieles Theorie der Partialvalenzen die Verhältnisse in vielen Fällen recht gut wieder. Auch scheint die Schreibweise von Flürscheim²⁾, die nur aus Substitutionsgesetzen abgeleitet ist, zur Darstellung des Einflusses der farbändernden Gruppen sehr geeignet zu sein, worauf wir hier jedoch nicht genauer eingehen wollen.

Die Bestimmung der farberhöhenden oder farbvertiefenden Wirkung der verschiedenen Gruppen erfolgt meist wie in der Arbeit von Schütze durch Angabe der Körperfarbe, bei genaueren Untersuchungen durch Bestimmung der Verschiebung des Absorptionsstreifens. Doch leiden die Messungen bei nicht scharfer Begrenzung der Absorption wie im vorliegenden Fall sehr unter subjektiven Beobachtungsfehlern. Grebe³⁾ hat deshalb konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel angewandt, wodurch sehr scharfe Absorptionsstreifen erhalten werden. Wir wollten jedoch auch in möglichst indifferenten Lösungsmitteln Vergleiche anstellen. Durch die Methode von Hartley (photographische Aufnahmen) werden die Fehler nur teilweise vermieden. Aber bei den Oxyazokörpern tritt noch eine weitere Schwierigkeit auf. Wie aus den Aufnahmen von Tuck (loc. cit.) hervorgeht, von Tuck aber nicht erwähnt wird, kann man durch entsprechende Wahl von Konzentration oder Schichtdicke der alkoholischen Lösungen ganz widersprechende Resultate erhalten. Die Absorption erstreckt sich nämlich bei einer Konzentration von 0.001-*n*.

Tabelle II.

bei einer Schichtdicke	für Azobenzol	für Oxyazobenzol	
von 1.2 cm	bis $\frac{1}{\lambda} = 2700$	bis $\frac{1}{\lambda} = 2700$	(kein Einfluß)
» 2.4 »	bis $\frac{1}{\lambda} = 2650$	bis $\frac{1}{\lambda} = 2400$	(Vertiefung)
» 3.6 »	bis $\frac{1}{\lambda} = 1800$	bis $\frac{1}{\lambda} = 1850$	(Aufhellung)

¹⁾ Konstitution und Farbe, Sammlung Ahrens, Bd. 9 und zahlreiche Abhandlgg.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 321 [1902]; **71**, 497 [1905]; **76**, 165 [1907].

³⁾ Ztschr. für physik. Chem. **10**, 693.

Der Grund ist aus Tucks Aufnahmen leicht ersichtlich: die Absorptionskurven schneiden sich. Der Einfluß hypsochromer und bathochromer Gruppen zeigt sich nämlich gerade im vorliegenden Fall weniger in einer Verschiebung der Absorptionsbande als vielmehr darin, daß die Stärke der Absorption je nach den Gruppen mehr oder weniger vergrößert oder verkleinert wird, und diese Veränderung ist deshalb in der vorliegenden Arbeit bestimmt worden. Wir wollen deshalb auch nicht von einer Farberhöhung und -vertiefung, sondern von einer Farbverstärkung und Farbaufhellung sprechen.

Die Stärke der Absorption beurteilt man am besten nach der Größe des »Extinktionskoeffizienten«, der sich mit dem Spektralphotometer von Martens und Grünbaum¹⁾ sehr genau bestimmen läßt und frei ist von subjektiven Fehlern.

Der molekulare Extinktionskoeffizient²⁾ $\frac{\epsilon}{c} = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$, der von der Konzentration unabhängig ist, wenn das Beersche Gesetz gilt, wird vorteilhaft zum Vergleich der angeführten Resultate benutzt.

In Betreff der Ableitung dieses Begriffs und Beschreibung der Methode müssen wir auf die erwähnte Abhandlung verweisen. In Bezug auf die Ausführung der Bestimmungen erwähnen wir nur, daß die Ablesung der Winkel in allen vier Quadranten des Teilkreises geschah; die von Glover empfohlene Ablesung in einem Quadranten erspart zwar einige Additionen, bedingt aber u. a. unveränderliche Aufstellung von Apparat und Lichtquelle. Die abgelesenen Winkel ergeben durch einfache Rechnung die Winkel d_1 und d_2 . Obwohl deren Angabe zur Beurteilung der erzielten Genauigkeit und zur Kontrolle nötig ist, da die Genauigkeit mit der Größe des Winkels erst steigt und dann wieder fällt, soll dieselbe hier der Übersichtlichkeit wegen unterbleiben und nur in den Dissertationen der HHrn. Köppe und Staiger Aufnahme finden.

Als Lichtquelle benutzten wir eine Quecksilberlampe von Schott und Genossen und eine Wasserstoffröhre, die mit einem mäßig großen Induktorium betrieben wurde.

Wellenlängen und Farben der benutzten Linien sind folgende:

1) Ann. d. Phys. [4] **12**, 984 [1903].

2) Hantzsch und Glover geben, abweichend von andern Forschern, das sogenannte Absorptionsverhältnis $a = \frac{c}{\epsilon}$ an.

$\lambda = 576 \mu\mu$	gelb	Hg
546	grün	»
486	blaugrün	H
436	blau	Hg
404	violett	» .

Die gelbe Quecksilberlinie stört bei Messungen im grünen Licht, da bei der geringen Dispersion des Prismas leicht außer dem grünen auch gelbes Licht ins Auge gelangt; dadurch ist die Größe des Extinktionskoeffizienten nicht mehr von der Röhrenlänge unabhängig. Da aber sämtliche Messungen bei gleicher Röhrenlänge ausgeführt sind, kommt dieser Fehler nicht in Betracht.

Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die Hantzsch und Glover an einer größeren Zahl konstitutiv unveränderlicher Stoffe für das grüne Thalliumlicht nachgewiesen haben, kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auch auf die anderen Teile des Spektrums angenommen werden, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle III.

Molekulare Extinktionskoeffizienten für verschiedene Konzentrationen von Azobenzol in Benzol.

Wellenlänge	0.0001-n.	0.001-n.	0.002-n.
$\lambda = 546$	17	16	15
486	320	310	305
436	650	665	645
404	350	343	—

Die Abweichungen übersteigen nicht die Versuchsfehler. Daraus ergibt sich, daß die im Folgenden erörterten Beziehungen für alle Konzentrationen gültig sind.

Der Einfluß des Lösungsmittels ist bereits von vielen Forschern, von Hantzsch und Glover speziell bei Azobenzolderivaten, untersucht worden. Wir haben die Messungen von Hantzsch und Glover auf verschiedene andere Lösungsmittel und andere Spektrallinien ausgedehnt und können feststellen, daß in den verschiedenen Teilen des Spektrums der Einfluß nahezu gleich ist. Doch kommen auch Abweichungen vor; z. B. tritt im Grünen bei Tetrachlorkohlenstoff eine Steigerung der Farbintensität gegen Chloroform ein, im Blauen und Violetten eine Schwächung (Tab. IV).

Um Beziehungen zwischen der Farbintensität der Lösung und der Natur des Lösungsmittels aufzufinden, haben wir sämtliche physi-

kalischen Konstanten der einfachsten Lösungsmittel: Hexan (an Stelle von Methan), Di-, Tri-, Tetrachlormethan einer Durchsicht unterzogen, da in diesen die Farbintensitäten erst steigen und dann fallen¹⁾. Einige Konstanten, die teils fehlten, teils verschieden angegeben wurden, sind neu bestimmt worden.

Tabelle IV.

Bestimmung der Farbintensität von Azobenzol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 404$
Hexan	$\frac{\epsilon}{c} = 8$	420	290
Methylenchlorid	—	505	300
Chloroform	12	763	436
Tetrachlorkohlenstoff	20	608	330
Buttersaures Propyl	11	476	252
Amylen	12	548	326
Benzol	15	665	343
Pyridin	11	565	343
50-prozentiger Äthylalkohol	10	350	567
Methylalkohol	11	385	373

Vor allem schienen die optischen Konstanten zur Auffindung irgend welcher Beziehungen geeignet. Wenn z. B. nach Le Blanc das erste in essigsäures Äthyl eintretende Chloratom eine kleinere Atomrefraktion besitzt als das zweite und dritte, so könnte etwas Ähnliches auch für das vierte Chloratom im Methan gelten. Das ist jedoch nicht der Fall und zeigt sich ebensowenig bei Traubes Refraktionsstere. In neuester Zeit ist von Drude in seiner Abhandlung »Über optische Eigenschaften und Elektronentheorie« gezeigt worden, daß die aus der Dispersion berechnete Konstante $p \frac{c}{m}$ gewisse Beziehungen zu der Anzahl der Haupt- und Nebenvalenzen im Molekül hat, und Erfle²⁾ hat gezeigt, daß sie ebenso wie die Molekularrefraktion eine additive Größe ist. Aber auch dabei finden wir keine ähnliche sprungweise Änderung wie bei der Farbe (Tab. V).

Nur die Dielektrizitätskonstante steigt und fällt wie die Farbintensität. Hexan und Tetrachlorkohlenstoff zeigen die niedrigsten, überhaupt bekannten Werte von etwa zwei, während die Dielektrizi-

¹⁾ Bei einigen gelösten Nitrokörpern konnten Gorke und Staiger noch eine viel größere Veränderlichkeit nachweisen.

²⁾ Ann. d. Physik **24**, 700 und Ztschr. für phys. Chem. **61**, 398.

tätskonstanten von Methylenchlorid und Chloroform etwa dreimal so groß sind (Tab. VI).

Tabelle V.

	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
Dichte bei 20°	1.3222	1.4890	1.5945
Brechungsindex für die C-Linie	1.4216	1.4431	1.4571
» » » D- »	1.4237	1.4455	1.4603
» » » F- »	1.4296	1.4517	1.4669
» » » G'- »	1.4343	1.4571	1.4723
Dispersion $\frac{G'-C}{C}$	0.0089	0.0097	0.0103
Molekular-Refraktion für die D-Linie	16.38	21.39	26.44
Atom-Refraktion für 1 Cl	5.89	5.95	5.99
Refraktionstere (nach Traube) . . .	0.820	0.822	0.826
p_m^e gefunden (nach Gorke) ¹⁾ . . .	18.6×10^{-7}	23.4×10^{-7}	27.8×10^{-7}
p_m^e berechnet (nach Erfle)	18.2×10^{-7}	22.8×10^{-7}	27.5×10^{-7}

Tabelle VI.

	Hexan	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
Dielektrizitätskonstante	1.9	ca. 7.0	5.0	2.0

Ein gleiches Steigen und Sinken der Dielektrizitätskonstante zeigt sich, worauf Walden²⁾ zuerst hingewiesen hat, bei den entsprechenden Nitromethanen. Die Dielektrizitätskonstante selbst wird kaum die Ursache der wechselnden Farbintensität sein, denn sonst müßte die Methylalkohollösung eine ganz erheblich größere Farbintensität zeigen; doch darf als sicher gelten, daß irgend welche Veränderungen stattfinden, die sich zunächst nur in der Dielektrizitätskonstante und der Beeinflussung der Farbintensität des gelösten Stoffes zeigen.

Da den Lösungsmitteln ein wesentlicher Einfluß zukommt, haben wir die Bestimmungen über den Einfluß der bathochromen und hypsochromen Gruppen in drei möglichst verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und zwar in dem indifferenten Hexan, dem ziemlich stark dissoziierenden 50-prozentigen Äthylalkohol und in Benzol.

¹⁾ Erfle berechnet p_m^e aus der Dispersion zwischen F und G, während Gorke die Dispersion zwischen C und G' gewählt hat und deshalb etwas größere Werte fand.

²⁾ Ztschr. für phys. Chem. **46**, 450.

Tabelle VII.
Vergleich der molekularen Extinktionskoeffizienten.

	In Hexan			50-proz. Äthylalkohol			Benzol		
	$\lambda = 546$ grün	436 blau	404 violett	546 grün	436 blau	404 violett	546 grün	436 blau	404 violett
Azobenzol . .	8	440	290	10	850	570	15	665	343
Oxyazobenzol	< 2	620	440	3	1880	3330	7	870	600
Ox.—äthyläther	19	1010	540	13	1630	1720	14	1150	920
Ox.—acetat . .	16	340	310	12	980	700	11	610	370

Hiernach ergibt sich für die blaue und violette Linie in allen drei Lösungsmitteln eine gute Bestätigung der Chromophortheorie, während die allerdings sehr kleinen Extinktionskoeffizienten im Grünen hiervon abweichen. Hydroxyl und Methoxyl wirken farbverstärkend, Acetyl, in die Hydroxylgruppe eingeführt, wirkt farbauhellend.

Oxyazobenzol selbst besitzt überraschender Weise für grünes Licht sehr geringe Absorption; doch muß hervorgehoben werden, daß sich in diesem Spektralgebiet, welches an der Grenze des Absorptionsstreifens liegt, die Farbintensität bei einer geringen Veränderung der Wellenlänge sehr stark ändert, da die Extinktionskoeffizienten durch den steileren oder flacheren Abfall der Absorptionskurven recht bedeutend beeinflußt werden. Sollen die Extinktionskoeffizienten also den Einfluß irgend welcher Veränderungen im Molekül zeigen, so müssen sie für Licht, das möglichst stark absorbiert wird, bestimmt werden.

Um den Einfluß des Molekulargewichtes der Substituenten auf die Farbintensität festzustellen, haben wir eine Reihe höherer Homologe, Ester und Äther untersucht.

Tabelle VIII.
Farbintensität in Benzollösung.

Mol.-Gew.	Substanz	546 grün	486 blaugrün	436 blau	404 violett
182	Azobenzol	15	305	655	335
198	Oxyazobenzol	7	350	870	600
212	Ox.—methyläther	16	480	1100	800
226	Ox.—äthyläther	14	570	1150	920
240	Ox.—propyläther	15	540	1160	930
254	Ox.—butyläther	16	570	1170	950
288	Ox.—phenyläther	18	510	1180	900
240	Ox.—acetat	11	340	610	370
254	Ox.—propionat	13	350	700	390
268	Ox.—butyrat	17	370	770	420
302	Ox.—benzoat	15	410	660	390

Die Farbintensität steigt nur wenig mit dem Molekulargewicht, eine annähernde Proportionalität, wie sie Hantzsch und Glover gefunden haben, ist aber nicht vorhanden. Auffallend gering ist hier der Einfluß des Phenyls, das weniger farbverstärkend wirkt, als ein Alkyl von gleichem Molekulargewicht.

Stellt man diese Verhältnisse graphisch dar, so liegen in einem Koordinatensystem mit dem Molekulargewicht als Abszisse und dem Extinktionskoeffizienten als Ordinate die Werte für Azobenzol, Oxyazobenzol und den Alkyläthern auf einer Kurve, die Acylderivate auf einer anderen Kurve, die zu der ersten keinerlei Beziehungen aufweist.

Bei dem großen Einfluß des Lösungsmittels erschien es uns wichtig, die Substanzen ohne Lösungsmittel zu untersuchen. Bisher sind solche Messungen nur in wenigen Fällen¹⁾ ausgeführt worden und noch nie mit dem von uns benutzten Apparat. Am einwandfreiesten würde man, wie sich aus den Untersuchungen von L. Grebe²⁾ und W. Friedrichs³⁾ am Benzol usw. ergibt, Dämpfe untersuchen. Diese Versuche sind noch nicht zum Abschluß gekommen.

Da die geschmolzenen Stoffe natürlich bei höherer Temperatur untersucht werden mußten, haben wir zunächst den Einfluß der Temperatur wenigstens bei Azobenzol in einem möglichst indifferenten Lösungsmittel festgestellt. Hierzu wählten wir buttersaures Propyl, das, wie die höheren Fettsäureester überhaupt, nach unseren Erfahrungen sich in optischer Beziehung so indifferent wie die Paraffine erweist. Vor diesen hat es den Vorzug des höheren Siedepunktes, ist leicht frei von niederen oder höheren homologen Verbindungen, also als chemisch einheitlicher Körper zu erhalten, und löst ziemlich leicht die meisten Stoffe, auch viele organische Salze.

Tabelle IX.

Molekulare Extinktionskoeffizienten von Azobenzol
in buttersaurem Propyl.

Temperatur	$\lambda = 576$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	$\lambda = 404$
20°	0.8	11.2	476	252.6
9.5°	1.2	14.6	394	204.0

Der Einfluß der Temperatur ist also recht kompliziert; im grünen und gelben Licht tritt geringe Steigerung (um ca. 30%), im blauen

¹⁾ z. B. A. Pflüger, Absorption von festem Cyanin: Ann. d. Physik [3] 56, 412; [3] 65, 173; [4] 8, 230.

²⁾ Ztschr. für wissenschaft. Photographie 3, 376 [1905].

³⁾ Ztschr. für wissenschaft. Photographie 3, 154 [1905].

und violetten Licht Abnahme der Farbintensität in etwa gleichem Betrage ein.

Zur Berechnung der molekularen Konzentration bestimmten wir die Dichten der geschmolzenen Stoffe durch Auswägen in Pipetten nach Ostwald-Luther (Physiko-chem. Messungen, S. 142).

Tabelle X.

Spezifische Gewichte und molekulare Konzentrationen
der geschmolzenen Substanzen (bei ca. 75—88°).

Substanz	Spezifisches Gewicht	Molekulare Konzentration
Azobenzol	1.06	5.8
Oxyazobenzol-Methyläther	1.12	5.3
Oxyazobenzol-Äthyläther	1.06	4.7
Oxyazobenzol-Propyläther	1.06	4.4
Oxyazobenzol-Butyläther	1.03	4.1
Oxyazobenzol-Propionsäureester	1.11	4.4
Oxyazobenzol-Buttersäureester	1.08	4.0

Die geschmolzenen Substanzen sind also etwa 5000-mal konzentrierter als die untersuchten Lösungen. Zwecks Bestimmung ihrer Extinktionskoeffizienten muß in der Gleichung

$$J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon d}$$

d möglichst klein gemacht werden, da die zweite variable Größe J_0 kaum einer Steigerung fähig ist, und selbst wenn dies möglich wäre, bei der Konstruktion des Apparates die Versuchsfehler außerordentlich wachsen müßten. Um dünne Schichten herzustellen, haben wir planparallele, geschliffene Flintglasplatten, von denen die eine in der Mitte mit Flußsäure geätzt war, auf einander gepreßt und haben in den Zwischenraum die Substanz gebracht, worauf mittels besonderer Heizvorrichtung erhitzt wurde. Die Größe der Vertiefung der geätzten Platte und damit die Schichtdicke ermittelten wir das eine Mal durch Ausmessen mit einem Zeiss'schen Sphärometer, das andere Mal auf optischem Wege. Die Schichtdicken betragen 0.0006 cm für die Messungen im Blauen und Violetten, 0.006—0.007 cm im Grünen. Da sich zu der gemessenen Schichtdicke noch die Luftschicht zwischen den beiden geschliffenen Glasflächen (nach dem Auftreten der Newton'schen Farbenringe zu schließen etwa 0.0001 cm) addiert; sind die gemessenen Schichtdicken etwas zu klein, und die in der folgenden Tabelle enthaltenen molekularen Extinktionskoeffizienten können für Blau und Violett bis etwa 15% zu groß sein; dies ist aber für die vorliegende

Untersuchung nur von geringer Bedeutung, da der Fehler nur dann stören würde, wenn die Werte zu klein wären. Das ist jedoch, wie aus dem Angeführten hervorgeht, sicher nicht der Fall.

Tabelle XI.

Molekulare Extinktionskoeffizienten geschmolzener Stoffe.

Substanz	$\lambda = 576$ gelb	$\lambda = 546$ grün	$\lambda = 436$ blau	$\lambda = 404$ violett
Azobenzol	5.4	17	350	280
Oxyazobenzol-Methyläther	3.8	16	260	300
Oxyazobenzol-Äthyläther	2.8	14	280	300
Oxyazobenzol-Propyläther	2.6	13	470	320
Oxyazobenzol-Butyläther	2.2	12	480	460
Oxyazobenzol-Propionat	8.4	20	490	305
Oxyazobenzol-Butyrat	3.0	17	410	255

Die Unterschiede sind bei Berücksichtigung der Versuchsfehler nur unerheblich. Die geschmolzenen Alkyl- und Acylverbindungen sind etwa gleich stark farbig. Ebenso wenig wie für die feste Formart (s. Tabelle I) läßt sich für die flüssige eine farbaufhellende oder farbvertiefende Wirkung feststellen.

Als wichtigstes Ergebnis dieser sehr zeitraubenden Messungen kann aber mit Sicherheit gelten, daß, wie der Vergleich von Tab. XI mit VIII dartut, sämtliche untersuchten Stoffe im flüssig-geschmolzenen Zustande eine teilweise viel geringere Farbintensität besitzen als in Lösung, selbst in indifferenten Flüssigkeiten, und zwar machten sich die Unterschiede auch hier nur im brechbarsten Teil des Spektrums geltend. Die Größe der Steigerung ist sehr verschieden. In Hexanlösungen beträgt die Zunahme der Farbintensität durch den Lösungsvorgang bei Azobenzol ca. 30 %, für den Äthyläther des Oxyazobenzols aber ca. 300 %. Die farbvertiefende Wirkung des Alkoxyls kommt also bei den Oxyazokörpern erst durch die Lösung zur Geltung. Hervorheben möchten wir nochmals, daß sowohl durch die Verschiedenheit der Temperatur, als durch Versuchsfehler die Unterschiede nur verkleinert sein können, so daß die Steigerung der Farbintensität in Wirklichkeit noch größer sein wird, als hier angegeben.

Durch den Lösungsvorgang findet nicht nur eine Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten statt, sondern auch eine Verschiebung oder Verbreiterung des Absorptionsbandes nach Rot. Denn es absor-

biert eine 1 mm dicke Schicht von geschmolzenem Azobenzol, dessen Konzentration, wie erwähnt, 5.8-normal ist, Licht bis zur Wellenlänge $525 \mu\mu$; eine 10 mm dicke Schicht einer 0.58-normalen Lösung von Azobenzol in buttersaurem Propyl absorbiert in der Kälte und in der Hitze Licht bis zur Wellenlänge $560 \mu\mu$. Obgleich also das Licht in beiden Fällen dieselbe Menge des farbigen Stoffes zu durchdringen hat, wird es von dem Azobenzol viel stärker beeinflusst, wenn es in einem »indifferenten« Lösungsmittel gelöst ist.

Festes Azobenzol absorbiert noch weniger Licht als geschmolzenes.

Der Einfluß der Salzbildung. Hierüber haben neuerdings Diskussionen zwischen Hantzsch und Kauffmann stattgefunden. Während Kauffmann im Sinne der Chromophortheorie den Standpunkt vertritt, daß Salzbildung farbvertiefend wirke, ist dies nach Hantzschs ursprünglicher Auffassung nur infolge einer Umlagerung und nach einer späteren Auffassung nur infolge einer chemischen Veränderung zwischen den Bindungen mehrwertiger Atome möglich. Da, wie gezeigt, bei Oxyazobenzol Umlagerungen in dem bisher von Hantzsch angenommenen Sinne ausgeschlossen sind, haben wir eine größere Anzahl Messungen ausgeführt und zwar sowohl in dissoziierenden als indifferenten Lösungsmitteln, um gleichzeitig den Einfluß der Ionenbildung zu ermitteln.

Tabelle XII.

Molekulare Extinktionskoeffizienten für 0.001-norm.
Benzollösung.

	Grün $\lambda = 546$	Blau $\lambda = 436$	Violett $\lambda = 404$
$\frac{1}{1000}$ Mol Oxyazobenzol ohne NH_3	7	870	600
» » » + $\frac{1}{1000}$ Mol NH_3	7	940	920
» » » + $\frac{2}{1000}$ » »	8	960	1010
» » » + $\frac{150}{1000}$ » »	10	1024	2040
» » » + $\frac{1}{1000}$ » Trimethylamin	7	960	980
» » » + $\frac{2}{1000}$ » »	7	980	1080
» » » + $\frac{4}{1000}$ » »	7	1080	1410

Bei den in Tab. XII zusammengestellten Versuchen in Benzol findet, wie aus den kryoskopischen Messungen nach einer Methode des einen von uns²⁾ hervorgeht, bei Gegenwart äquivalenter Mengen von Oxyazobenzol und Ammoniak nur teilweise Salzbildung statt. Durch den bei einem Teil der Versuche angewandten, sehr großen Überschuß von Ammoniak wird die Salzbildung so gut wie vollständig.

Der Ersatz von Wasserstoff durch Ammonium ist im Blau von etwa ebenso großem Einfluß als der Ersatz durch Alkyl, im Violett dagegen etwa doppelt bis dreimal so groß.

In dissoziierenden Lösungsmitteln tritt eine erhebliche Steigerung der Farbintensität ein, wie nach den Aufnahmen von Tuck (l. c.) zu erwarten war.

Als dissoziierendes Lösungsmittel wählten wir 50-prozentigen Alkohol, dessen Dielektrizitätskonstante um etwa 35 % kleiner ist als die des Wassers, wo also bei der gewählten Konzentration fast totale Ionisation stattfindet.

Tabelle XIII.

Molekulare Extinktionskoeffizienten für 0.001-norm. 50-prozentige Äthylalkohol-Lösung.

	Gelb $\lambda = 576$	Grün $\lambda = 546$	Blau $\lambda = 436$	Violett $\lambda = 404$
$\frac{1}{1000}$ Mol Oxyazobenzol ohne NH_3 . .	1.3	3.2	1880	3330
» » » + $\frac{1}{1000}$ Mol NH_3	2.7	16	4500	7250
» » » + $\frac{5}{1000}$ » »	4.0	31	9820	11900
» » » + $\frac{30}{1000}$ » »	4.0	34	15800	14700
» » » + $\frac{50}{1000}$ » »	4.0	35	14500	14600
» » » + $\frac{500}{1000}$ » »	6.0	45	14700	12600

Wie kompliziert der ganze Vorgang ist, zeigt die letzte Zeile der Tabelle XIII ganz besonders, da durch sehr viel Ammoniak im Gelben und Grünen eine weitere Steigerung der Intensität, im Violetten jedoch bereits eine Abnahme eintritt, weil das Absorptionsband immer mehr nach rot wandert.

1) Diese Berichte 40, 4174 [1907]. 2) Diese Berichte 40, 3802 [1907].

In Wasser ist Oxyazobenzol nur bei großem Ammoniaküberschuß genügend löslich. Nach einigen Messungen ist die Zunahme der Farbintensität der Zunahme der Dielektrizitätskonstante proportional.

Der Vergleich zwischen dissoziierendem Alkohol und indifferentem Benzol ergibt, daß die Steigerung der Farbintensität bei den Salzen etwa 4-mal so groß ist, als bei den Estern. Da jedoch bereits die Alkyl- und Acylderivate sich beim Lösungsvorgange verschieden verhalten, so wird man diese nur wenig höhere Zunahme höchstens teilweise der Ionenbildung und in der Hauptsache einer Mitwirkung des Lösungsmittels zuschreiben dürfen.

Jedenfalls findet aber hier in Lösung eine ziemlich bedeutende Farbsteigerung durch Salzbildung ohne Umlagerung statt.

In diesem Falle ist zwar die Farbsteigerung dem Auge noch deutlich erkennbar, aber wegen der stark farbigen Azogruppe doch nicht so auffällig, als bei manchen fast farblosen Stoffen. Falls die Salzbildung bei Benzolderivaten stets eine etwa gleich große Verschiebung des Absorptionsstreifens bewirkt, was nach Aufnahmen von Hartley, Baily und Desclo wahrscheinlich ist, so würde es danach möglich sein, daß aus fast farblosen Säuren ohne Umlagerung gelbe Salze entstünden. Andererseits wird, falls schon die Wasserstoffverbindung tiefrot ist, das Auge nicht mehr imstande sein, eine Veränderung der Körperfarbe wahrzunehmen, da nach E. Brodhun und W. Uthhoff Licht von der Wellenlänge 800—660 μ für das Auge keine Nuancenverschiedenheit mehr besitzt. Mit anderen Worten: Eine gleich große Änderung des Absorptionsspektrums kann vom Auge sehr verschieden empfunden werden.

Wenn auch im Vorhergehenden nur für einen Fall nachgewiesen ist, daß bei der Salzbildung sich die Farbe ohne Umlagerung ändert, so darf doch nun nicht mehr aus einer Farbänderung allein auf Umlagerung geschlossen werden und der Satz von Hantzsch: »Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen erzeugt, so ist dieselbe eine Pseudosäure«, muß aufgegeben werden, wenn man gemäß seiner ursprünglichen Definition als Pseudosäuren solche Stoffe bezeichnet, die sich bei der Salzbildung strukturell umlagern.

Zusammenfassung.

1. Alkyl- und Acylderivate des Oxyazobenzols zeigen im festen und geschmolzenen Zustande nur sehr geringe Farbunterschiede.
2. Die farbsteigernde Wirkung des Alkyls und die farbaufhellende des Acyls läßt sich nur bei den gelösten Stoffen nachweisen.
3. Bei allen untersuchten Derivaten des Azobenzols findet durch Lösen in allen, auch in indifferenten, Lösungsmitteln eine Steigerung

der Farbintensität statt. Diese Steigerung ist bei den Acylderivaten gering, bei den Alkylderivaten recht bedeutend.

4. Salzbildung wirkt in Lösung bei Oxyazobenzol ohne Umlagerung farbevertiefend.

212. A. Hantzsch und F. Hilscher:

Gelbe azoide und violette chinoide Salze aus Aminoazokörpern.

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

Die Möglichkeit, daß die gelben Aminoazokörper bei der Bildung ihrer violetten Salze sich umlagern, ist seit langem diskutiert worden, besonders seit der Entdeckung J. Thieles¹⁾, daß außer dem normalen dunkelfarbigem Hydrochlorid noch ein hell-fleischfarbiges erhalten werden kann; denn diese beiden »Modifikationen« konnten eventuell chemisch verschieden, also isomer sein. Dennoch ist diese Beobachtung vereinzelt geblieben und nicht weiter verfolgt worden; vielleicht deshalb nicht, weil gerade das Hydrochlorid des Aminoazobenzols wegen der Unbeständigkeit seiner hellen Modifikation ein besonders ungünstiges Versuchsobjekt ist. Wie wir gefunden haben, existieren tatsächlich die Salze aus Aminoazokörpern in zwei Isomeren. Aminoazobenzole erzeugen also mit verschiedenen starken, farblosen Säuren, sehr scharf gesondert, erstens orangegelbe (hellfarbige) und zweitens blauviolette (dunkelfarbige) Salze. Die Farbe der Salze wird in erster Linie von der Natur des Aminoazokörpers, in zweiter aber auch von der Natur der Säure bestimmt. Vorwiegend violette Salze bilden Dimethyl- und Phenyl-aminoazobenzol, *p*-Toluolazodimethylanilin, *p*-Brombenzolazodimethylanilin u. a. Vorwiegend orange Salze bilden Dibromtoluol-azo-dimethylanilin und wohl auch Tribrombenzolazodimethylanilin, während Aminoazobenzol etwa ebenso viel orange als violette Salze liefert. Schon geringe Veränderungen in der Konstitution des Aminoazobenzols können bei den Salzen »Chromotropie«, d. i. einen Farbenwechsel von orange in violett oder umgekehrt veranlassen. So ist z. B. das Hydrochlorid des Formylaminoazobenzols orange, das des Acetylderivats violett; Jodat, Dithionat und Toluolsulfonat des Aminoazobenzols sind orange, dieselben Salze der dimethylierten Base sind violett. Dieser Einfluß der Änderung der Konstitution auf die Änderung der Farbe erscheint vorläufig noch ziemlich regellos; jedenfalls waren bestimmte Beziehungen zwischen der Natur des

¹⁾ Diese Berichte 36, 3965 [1903].