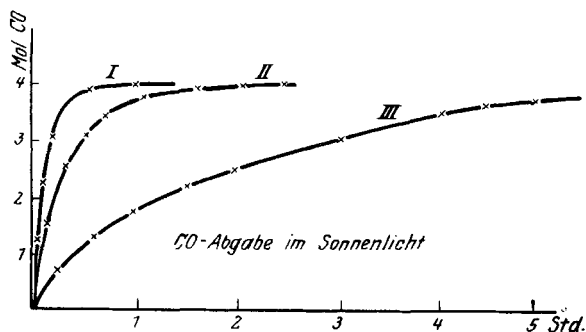


Ebenso werden die Lösungen in Eisessig und anderen indifferenten Mitteln im Sonnenlicht rasch zersetzt. Durch Belichten der ätherischen Lösungen bzw. Suspensionen der Tetracarbonyl-Eisenhalogenide lassen



sich leicht die wasser- und CO-freien Eisen(II)-halogenide isolieren. Die letzten Reste Äther werden im Vakuum oder durch gelindes Erwärmen verflüchtigt.

Für die freundliche Überlassung einer größeren Menge Eisencarbonyl sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Ludwigshafen und Oppau, unseren verbindlichsten Dank aus, ebenso der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg für die zur Durchführung unserer Arbeiten bewilligten Mittel und Apparate.

265. Wallace R. Brode:¹⁾

Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und chemischer Konstitution von Azofarbstoffen, II.: Einfluß der Stellungs-Isomerie auf das Absorptionsspektrum von Nitro-Derivaten des Benzolazo-phenols, Benzolazo-*o*-kresols und Benzolazo-*m*-kresols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Mai 1928.)

In einer früheren Veröffentlichung dieser Reihe¹⁾ wurde der Einfluß der Stellungs-Isomerie auf das Absorptionsspektrum von Methyl-Derivaten des Benzolazo-phenols untersucht, unter Berücksichtigung aller möglichen isomeren Mono- und Dimethyl-Derivate, in denen jedoch immer nur ein Methyl in einem Benzolring vorhanden war. Die Ergebnisse lehrten, daß die Absorptionsbanden der alkoholischen und der salzsauren Lösungen dieser Farbstoffe in der Form nahezu identisch sind. Eine Vergrößerung des Molekulargewichts hatte eine Abnahme der Frequenz der Banden zur Folge. Im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung bewirkte Substitution in *p*-Stellung eine Zunahme der Intensität der Hauptabsorptionsbande, Substitution in *o*-Stellung dagegen eine Abnahme des Absorptions-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc., im Druck [1928].

koeffizienten der Hauptabsorptionsbande. In wäßriger Natronlauge ließen die Farbstoffe eine beträchtliche Abweichung in der allgemeinen Form der Kurven erkennen, die dem Einfluß der Stellung der substituierenden Gruppe zuzuschreiben ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde nunmehr der Einfluß der Stellungs-Isomerie auf das Absorptionsspektrum von Nitro-Derivaten des Benzolazo-phenols, Benzolazo-*o*-kresols und Benzolazo-*m*-kresols ermittelt. Im allgemeinen waren die Veränderungen der Absorptionsspektren bei den Nitro-Derivaten von derselben Art wie bei den Methyl-Derivaten. Gewisse Effekte jedoch erschienen viel größer, als bei den entsprechenden methyl-substituierten Farbstoffen.

Apparatur und Beobachtungsmethode.

Der zu dieser Untersuchung benutzte Spektralapparat war ein Hilger-Quarz-Instrument, das zwischen 600 und 250 $m\mu$ eine Dispersion von ungefähr 12 cm gab. Das Photometer-System bestand aus einem rotierenden geeichten Sektor vor einem der Lichtstrahlen und einem Albrechtschen Rhombus, um die beiden Lichtstrahlen parallel durch den Spalt des Spektralapparates zu lenken²⁾. Als Lichtquelle diente ein Funke zwischen Ni-Fe-Elektroden. Im allgemeinen wurden die Aufnahmen auf einer Platte gemacht, wobei die Werte für die Extinktionskoeffizienten zwischen 0.30 und 1.80 variierten. Exponiert wurde in Intervallen von 0.10 Extinktionskoeffizienten-Werten, ausgenommen bei besonders interessanten Teilen der Kurve, wo in Intervallen von je 0.05 dieser Werte exponiert wurde. Die Cuvetten wurden in den Haltern nach wenigen Aufnahmen auf jeder Platte vertauscht, um jede Möglichkeit eines Fehlers durch das Instrument auszuschalten. Wegen der Konstruktion des photometrischen Apparates konnten Ablesungen mit kleinerem Extinktionskoeffizienten als 0.30 nicht gemacht werden, und in einigen Fällen lag die Spektralbande jenseits der Empfindlichkeitsgrenze der benutzten Platten (Agfa-Ultra-Spezial). Die Beobachtungen bei Frequenzen von weniger als 600 f oder bei kleineren Extinktionskoeffizienten-Werten als 0.30 im sichtbaren Teil des Spektrums wurden mit einem Hilger-Nutting-Spektrophotometer gemacht.

Die Ergebnisse wurden graphisch dargestellt, mit den Werten der Extinktionskoeffizienten auf der Ordinate ($\log I_0/I$) und den Frequenz-Einheiten (Fresnel = $f = \text{Schwingungen/Sekunden} \times 10^{12}$) auf der Abszisse. Alle graphischen Darstellungen in dieser Arbeit stellen die Absorptionsspektren dar, die beobachtet wurden, in einer 0.5-cm-Cuvette und einer Konzentration von 0.03 g (3.00 cg) des reinen Farbstoffes im Liter der Lösung. In allen Fällen wurde eine Vergleichs-Cuvette von derselben Dicke (0.5 cm), die nur mit dem Lösungsmittel gefüllt war, verwendet.

Farbstoffe und Lösungen.

Die zu diesen Untersuchungen benutzten Farbstoffe waren im „Bureau of Standards, Washington, U. S. A.“ aus gereinigten Zwischenprodukten der „Eastman Kodak Company“ hergestellt; sie wurden vor dem Gebrauch noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Je 0.7500 g des reinen Farb-

²⁾ Weigert, *Optische Methoden der Chemie*; Akad. Verlag G. m. b. H. Leipzig [1927], S. 123.

stoffs wurden dann in 250 ccm absol. Alkohol gelöst, 10 ccm dieser Lösungen mit Alkohol auf 100 ccm und 10 ccm letzterer Lösungen schließlich nochmals mit Alkohol auf 100 ccm verdünnt. Die alkalischen Lösungen wurden wie folgt bereitet: 10 ccm der mittleren alkoholischen Lösungen, welche 30.0 cg des reinen Farbstoffs im Liter enthielten, wurden in eine 100-ccm-Flasche eingefüllt, 10 ccm einer 20-proz. reinen Natronlauge zugefügt und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Diese letzteren Lösungen enthielten also 10% Alkohol, doch war vor Beginn dieser Versuchsreihe festgestellt worden, daß der Einfluß einer so geringen Menge Alkohol auf die Absorptionsbanden bei den untersuchten Verbindungstypen praktisch gleich Null ist.

Tabelle I.

Farbstoff	Schmelzpunkt		Farbe		
	beobachtet in °	Literatur*) in °	fest	alkohol. Lösung	NaOH- Lösung
(<i>o'</i>) <i>o</i> -Nitrobenzolazo-phenol .	160	155—157	RR	GO	RO
(<i>m'</i>) <i>m</i> -Nitrobenzolazo-phenol	144—146	146—147	GB	OG	OG
(<i>p'</i>) <i>p</i> -Nitrobenzolazo-phenol.	211	212—213	RO	R	RRR
<i>o</i> -Nitrobenzolazo- <i>o</i> -kresol . . .	105	—	RR	O	O
<i>m</i> -Nitrobenzolazo- <i>o</i> -kresol ..	132—133	—	GO	GO	GO
<i>p</i> -Nitrobenzolazo- <i>o</i> -kresol ...	195	200—201	OB	RR	RRR
<i>o</i> -Nitrobenzolazo- <i>m</i> -kresol ..	162	—	RR	RO	O
<i>m</i> -Nitrobenzolazo- <i>m</i> -kresol ..	164—166	—	GG	G	GO
<i>p</i> -Nitrobenzolazo- <i>m</i> -kresol ..	158—160	162—163	O	RR	RRR

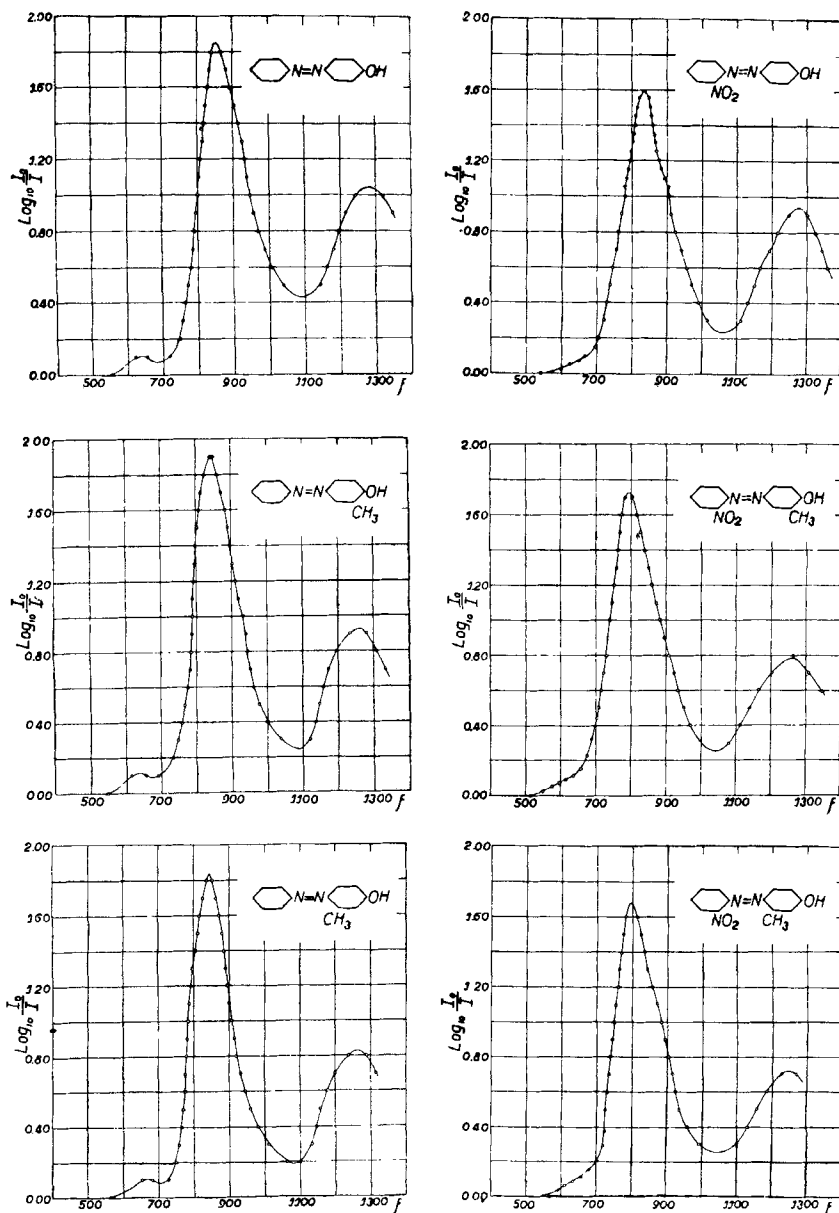
*) Beilstein, III. Aufl., Bd. IV; R = rot, G = gelb, O = orange und B = braun.

Diskussion der Ergebnisse. Alkoholische Lösungen.

Die *o'*- und *m'*-Nitro-Derivate des Benzolazo-phenols, Benzolazo-*o*-kresols und Benzolazo-*m*-kresols geben in alkoholischen Lösungen Absorptionsspektren, die in Gestalt und Frequenz einander sehr ähnlich sind. Die *o'*- und *m'*-Nitro-Derivate des Benzolazo-phenols zeigen, ausgesprochener als die Stammsubstanz, die Existenz einer Nebenbande bei etwa 900 f. Dies ist ein sicheres Anzeichen für Feinstruktur in der Bande dieser Farbstoffe in Alkohol. Ein ganz ähnlicher Effekt ist beim Absorptionsspektrum des Benzolazo-benzols³⁾ in alkoholischer Lösung beobachtet worden. Dieser Effekt tritt ebenfalls, wenn auch nicht so deutlich, in den Absorptionsspektren der *o'*- und *m'*-Nitro-Derivate des Benzolazo-*o*-kresols und Benzolazo-*m*-kresols auf. Bei den Methyl-Derivaten des Benzolazo-*o*- und -*m*-kresols brachte die Einführung von Gruppen in den unsubstituierten Benzolring, allerdings nur in geringerem Ausmaße, zwei Effekte hervor: 1. eine Verschiebung der Frequenz, welche hauptsächlich, wenn auch nicht ganz, der Zunahme des Molekulargewichts zuzuschreiben ist

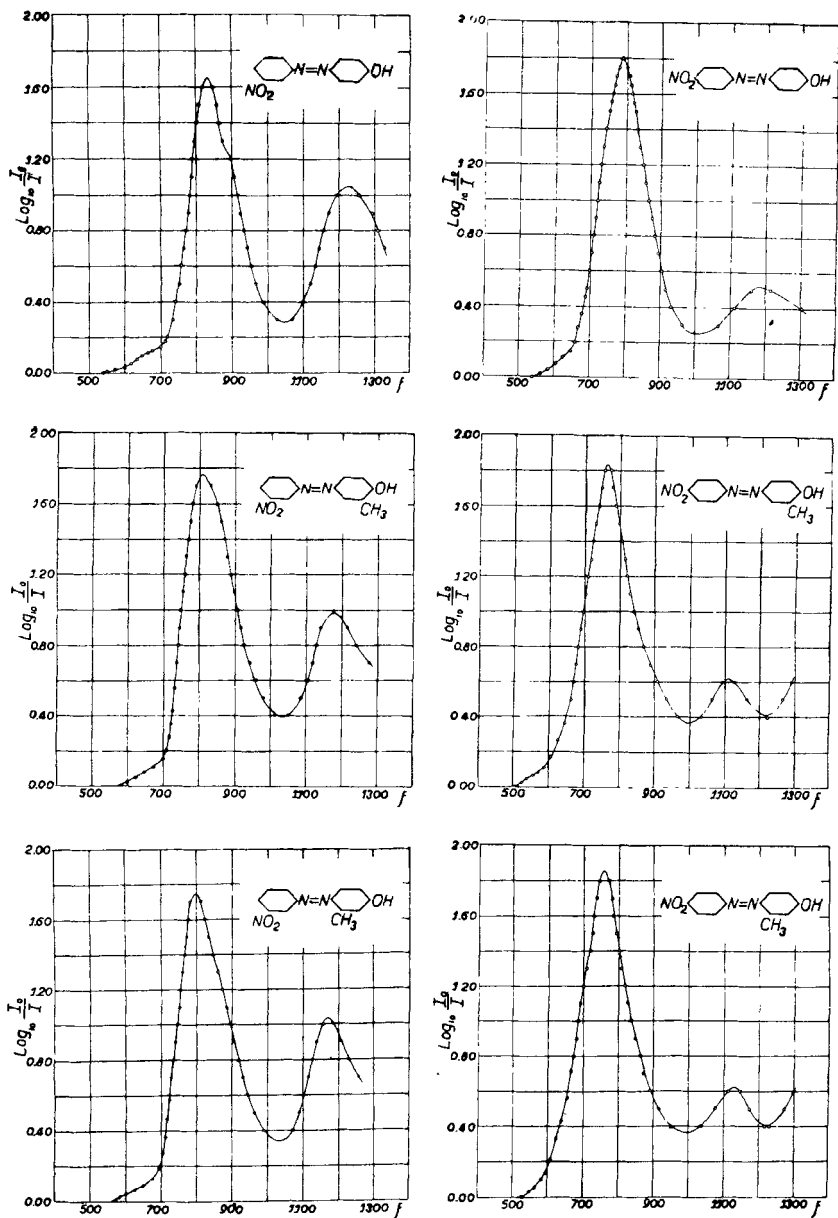
³⁾ Brode, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1926 [1926].

Tafel I.



Absorptionsspektren des Benzazo-phenols und einiger seiner Monomethyl- und Nitro-Derivate in absolut-alkoholischer Lösung. Konzentration = 2.88 cg im Liter beim Benzazo-phenol, 3.38 cg im Liter bei den Methyl-Derivaten und 3.00 cg im Liter bei den Nitro- und Nitro-methyl-Derivaten. Cuvetten-Dicke in allen Fällen = 0.5 cm.

Tafel 2.



Absorptionsspektren von Nitro- und Nitro-methyl-Derivaten des Benzolazo-phenols. Konzentration = 3.00 cg Farbstoff im Liter. Cuvetten-Dicke in allen Fällen = 0.5 cm.

(dieser Effekt wird sowohl von den chemischen wie den physikalischen Eigenschaften der eintretenden Gruppe bestimmt), und 2. einen Wechsel im Verhältnis der Intensitäten der ersten und der zweiten Hauptabsorptionsbande. Im allgemeinen ist der Effekt am auffallendsten, wenn die Substitution in *p*-Stellung stattfindet, in welchem Fall die Intensität der zweiten Hauptbande abnimmt, begleitet von einer entsprechenden Intensitätszunahme der ersten Hauptbande. Wie in der Diskussion der Ergebnisse bei den Methyl-Derivaten (l. c.) erwähnt wurde, verursacht Substitution in *p*-Stellung eine Intensitätszunahme der Hauptabsorptionsbande in allen geprüften Lösungsmitteln, dagegen Substitution in *o*-Stellung eine Abnahme.

Eine Betrachtung der Absorptionsspektren der alkoholischen Lösungen der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe (Tafel 1 und 2) zeigt, daß diese Verallgemeinerung sich aufs neue bestätigt findet. Substitution der Nitrogruppe in *p'*-Stellung bringt indessen noch einen anderen Effekt als eine einfache Intensitäts-Verstärkung der Hauptabsorptionsbande hervor: Dieses Band ist hier um etwa 30 f nach der niedrigen Frequenz des Spektrums hin verschoben. Hierbei braucht es sich indessen um keine wirkliche Verschiebung der ganzen Absorptionsbande zu handeln, sondern nur um eine Verschiebung im Intensitätsverhältnis gewisser Komponenten, aus welchen dieses Absorptionsband besteht, d. h. um eine Komponente ähnlich derjenigen, die, wie gezeigt wurde, im Absorptionsspektrum des Benzolazo-benzols³⁾ auf der Seite niedriger Frequenz der Hauptabsorptionsbande vorhanden ist.

Im allgemeinen besteht dasselbe Verhältnis zwischen den Schwingungswerten der beiden Hauptabsorptionsbanden wie im Fall der Methyl-Derivate, d. h. $\frac{3}{2}$ des Frequenzwertes der ersten Hauptbande sollte den ungefähren Frequenzwert der zweiten Bande ergeben. Die kleine Satelliten-Bande an der Seite niedriger Frequenz der Hauptabsorptionsbande der Methyl-Derivate in alkoholischer Lösung ist bei den Nitro-Derivaten nicht so deutlich, obgleich an ihrer Existenz kaum ein Zweifel besteht.

Natriumhydroxyd-Lösungen.

In der oberen rechten Ecke jeder graphischen Darstellung, die das Absorptionsspektrum eines nitro-substituierten Farbstoffs in wäßriger Natronlauge zeigt (Tafel 3 und 4), ist die Kurve des entsprechenden Methyl-Derivates im selben Lösungsmittel aufgezeichnet. Eine genaue Prüfung dieser Kurven lehrt, daß die beiden Reihen in ihren Charakteristiken einander ganz ähnlich sind, da die größten Abweichungen bei den *p'*-substituierten Derivaten vorkommen, bei welchen entweder eine Verschiebung der ganzen Bande bei den Nitro-Derivaten oder eine merkliche Zunahme bei einer der Komponenten an der Seite niedriger Frequenz der Hauptabsorptionsbande vorhanden ist. Wie schon erwähnt, scheint hier ein Gleichgewicht zwischen zwei Komponenten der Hauptbande zu existieren. Dies kann entweder ein Gleichgewicht zwischen zwei geringfügig verschiedenen Molekularformen, oder auch nur ein Gleichgewicht zwischen den Teilen eines Vibrations-Systems derselben Form sein. In der Arbeit über die Methyl-Derivate wurde ebenfalls bereits gezeigt, daß Substitution in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe eine Intensitätszunahme der Komponente mit niedriger Frequenz hervorruft und Substitution in *o*-Stellung zur Azogruppe, d. h. in *m*- oder *o'*-Stellung, eine Intensitätszunahme der Komponente mit höherer Frequenz.

Bei Di-Substitutionen, bei welchen nur ein Substituent, Methyl- oder Nitro-Gruppe, in einem Benzolring vorhanden ist, addieren sich die Effekte, d. h. eine Di-Substitution dieser Art hat nur die Wirkung, die man nach den Untersuchungen bei den monosubstituierten Derivaten voraussagen kann. Wie erwähnt, bewirkt Substitution in *o'*-Stellung eine Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden, während Substitution in *p'*-Stellung eine Intensitätszunahme der Absorptionsbanden zur Folge hat. Substitution in *m'*-Stellung ruft praktisch keine weitere Veränderung der Hauptabsorptionsbande hervor, als die durch die Zunahme des Molekulargewichts verursachte Verschiebung. Hier scheint indessen eine leichte Intensitätszunahme der zweiten Bande gegenüber der unsubstituierten Verbindung vorhanden zu sein.

Eine Untersuchung der Absorptionsspektren der drei Nitro-Derivate des Benzolazo-phenols in wäßrig-alkalischer Lösung lehrt, daß in der zweiten Bande eine Wiederholung der bei der ersten beobachteten Effekte erkennbar ist; dies zeigt, daß die zweite Bande augenscheinlich zu der ersten harmonisch ist, und daß dasselbe Gleichgewicht zwischen den Komponenten herrscht. Dieser selbe Effekt tritt bei den di-substituierten Derivaten, wenn auch nicht so deutlich zutage. Das Verhältnis zwischen den Frequenzen der ersten und der zweiten Bande der Nitro-Farbstoffe in Natriumhydroxyd-Lösung ist konstant; es ist dasselbe wie bei den methyl-substituierten Farbstoffen im gleichen Lösungsmittel.

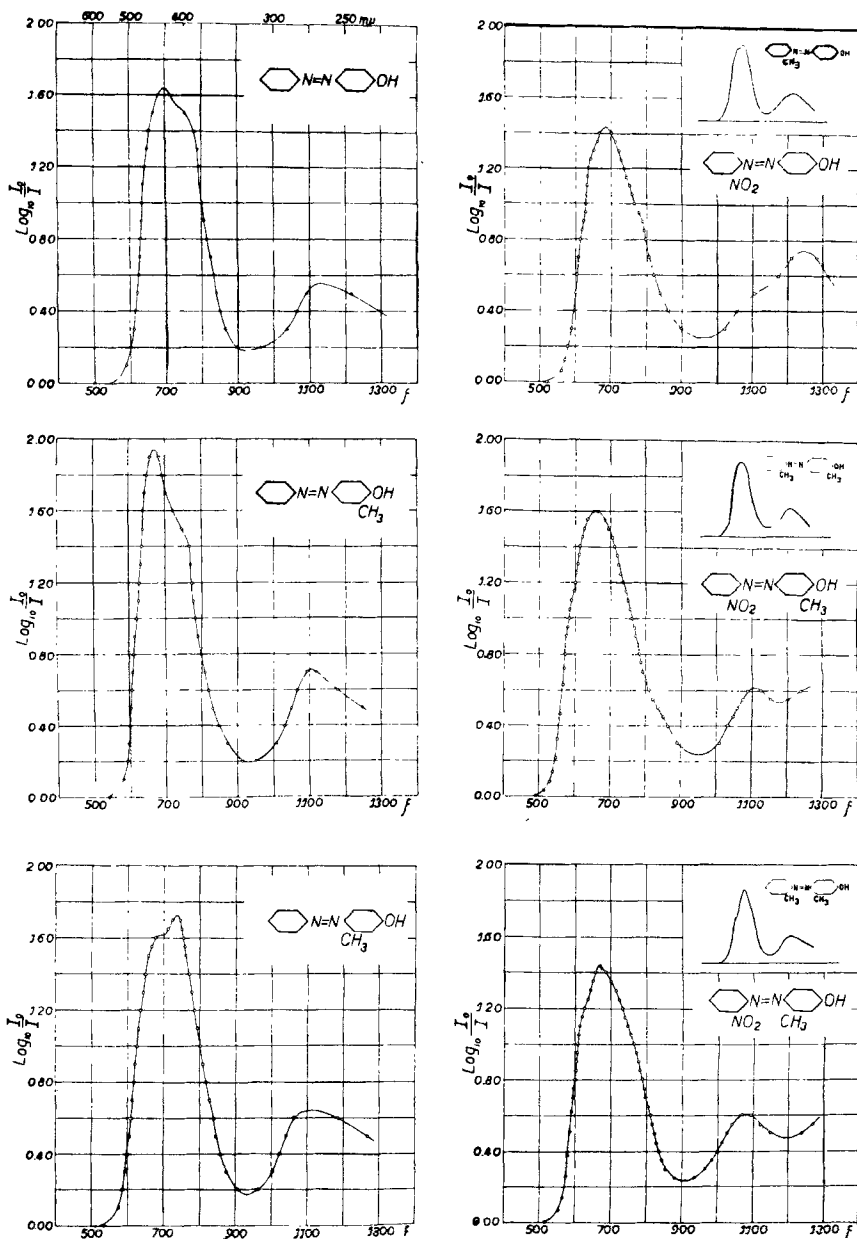
Als diese Natriumhydroxyd-Lösungen der nitro-substituierten Farbstoffe im sichtbaren Teil des Spektrums mit einem Hilger-Nutting-Spektrophotometer untersucht wurden, ergab sich, daß sie aus mehreren Komponenten zusammengesetzt sind und nicht nur, wie früher angenommen wurde, aus nur zwei. Indessen wurde schon damals angegeben, daß die Kurven dieser Absorptionsspektren aus einer großen Anzahl von Banden oder sogar Linien zusammengesetzt sein könnten, daß aber der allgemeine Effekt der eines Gleichgewichts zwischen zwei Komponenten sei, und daß es für die Analyse und zum Vergleich logisch wäre, diese Kurven so zu behandeln.

Zusammenfassung.

Die neun möglichen Mononitro-Derivate des Benzolazo-phenols, Benzolazo-*o*-kresols und Benzolazo-*m*-kresols, in denen die Nitrogruppe in dem Ring ohne Hydroxylgruppe sitzt, wurden dargestellt und ihre Absorptionsspektren zwischen 400 und 1300 f in alkoholischer Lösung und in wäßriger Natronlauge untersucht. Auf Grund der hierbei gesammelten Erfahrungen und eines Vergleichs mit den früheren Ergebnissen bei den entsprechenden Methyl-Derivaten, können folgende Verallgemeinerungen gemacht werden:

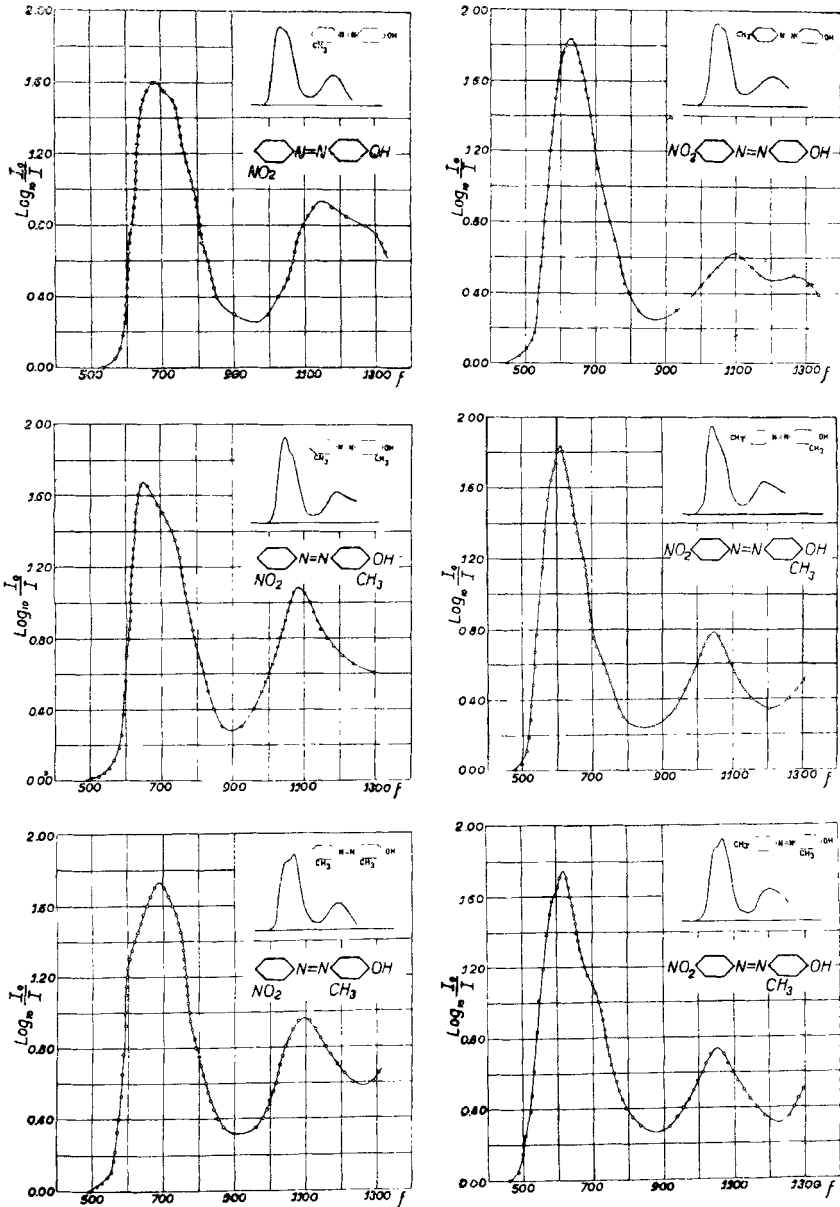
1. Eine Zunahme des Molekulargewichtes ist in den meisten Fällen von einer Frequenz-Abnahme der Absorptionsbanden begleitet.
2. Substitution einer Nitrogruppe in *p'*-Stellung verursacht eine merkliche Intensitäts-Zunahme der Hauptbande und eine leichte Intensitäts-Abnahme der zweiten Bande. Die Frequenz der Hauptbande ist im Vergleich mit den isomeren Verbindungen, die in *o'*- oder *m'*-Stellung substituiert sind, nach niederen Werten verschoben.
3. Substitution durch eine Nitrogruppe in *o'*-Stellung verursacht, verglichen mit den Verhältnissen bei den isomeren *m'*-substituierten Verbindungen, eine allgemeine Intensitäts-Abnahme der Absorption ohne Veränderung in der Frequenz der Absorptionsbanden.
4. Die *o'*- und *m'*-substituierten Derivate des Benzolazo-phenols zeigen eine Nebenbande an der Seite hoher Frequenz der Hauptabsorptionsbande.

Tafel 3.



Absorptionsspektren des Benzolazo-phenols und einiger seiner Monomethyl- und Nitro-Derivate in 2-proz. wässriger NaOH-Lösung. Konzentration der Lösungen dieselbe wie bei den alkoholischen Lösungen (Tafel I). Cuvetten-Dicke in allen Fällen 0.5 cm.

Tafel 4.



Absorptionsspektren von Nitro- und Nitro-methyl-Derivaten des Benzolazo-phenols in 2-proz. wässriger NaOH-Lösung. Konzentration der Lösungen dieselbe wie bei den alkoholischen Lösungen (Tafel 2) Cuvetten-Dicke in allen Fällen 0,5 cm.

5. Die Hauptabsorptionsbande jeder dieser Verbindungen in wäßriger Natronlauge erscheint als aus 2 Komponenten oder Banden zusammengesetzt. Tatsächlich sind aber mehr als 2 Komponenten vorhanden, und nur der allgemeine Eindruck ist der von 2 Komponenten, die zusammenwirken, um die beobachtete Bande hervorzubringen.

6. Das Gleichgewicht, welches zwischen diesen beiden Komponenten oder Banden zu bestehen scheint, hängt ab von der Stellung der substituierenden Gruppe im Molekül. Es wurde bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der Nitro-Derivate derselbe allgemeine Effekt gefunden, der in der früheren Arbeit über die Methyl-Derivate beschrieben ist, d. h.: Substitution in *o'*-Stellung verursacht eine Intensitäts-Zunahme bei der Komponente mit niedrigerer Frequenz und eine entsprechende Abnahme bei der Komponente mit höherer Frequenz. Substitution in *m*- oder *o'*-Stellung verursacht eine Abnahme bei der Komponente niedrigerer Frequenz; kommt noch eine Substitution in *o'*-Stellung hinzu, so verursacht diese eine Verminderung der Summe der Intensitäten der beiden Banden. Substitution in *m'*-Stellung ruft im Vergleich zu der unsubstituierten Verbindung praktisch keine Veränderung im Absorptionsspektrum hervor. Substitution in *p'*-Stellung verursacht eine sehr merkbare Intensitäts-Verstärkung der Hauptbande, eine Intensitäts-Verminderung der zweiten Bande und eine Frequenz-Erniedrigung der Mitte der Hauptbande.

7. Die Mononitro-Derivate des Benzolazo-phenols zeigen in wäßriger Natronlauge dieselbe allgemeine Doppelstruktur und dasselbe Gleichgewicht in der zweiten Absorptionsbande, wie in der ersten oder Hauptbande; dies beweist, daß diese zweite Bande eine harmonische zur ersten ist und durch dieselben Stellungs- oder Substitutions-Effekte beeinflußt wird.

Der Verfasser möchte Herrn Geh. Rat Prof. Arthur Hantzsch auch an dieser Stelle seinen Dank für die Erlaubnis zur Benutzung von Apparaten und für gütige Hilfe und Ratschläge bei dieser Arbeit aussprechen. Auch den HHrn. Dr. Willy Schmidt und Dr. Weißberger ist er für ihre Hilfe bei dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. Die Arbeit selbst wurde unter Verwendung einer Schenkung der „John Simon Guggenheim Memorial Foundation in New York“ ausgeführt; auch diese Hilfe erkennt der Verfasser dankbar an.

266. Arthur Rosenheim und Gert Trewendt: Über Silber-alkali-thiosulfate.

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Die stark komplexe Bindung des Silbers in den Silber-alkali-thiosulfaten ist schon lange bekannt und wird in der photographischen Technik verwendet. Neuerdings haben die löslichen Salze dieser Reihen als Heilmittel Verwendung gefunden¹⁾, und daher erscheint es angebracht, einige Irrtümer, die betreffend die Zusammensetzung und Entstehungsweise der Verbindungen in der wissenschaftlichen Literatur enthalten sind, richtig zu stellen.

Die Verbindungen sind zuerst von Lenz²⁾ dargestellt und eingehender untersucht worden, nachdem Herschel³⁾ ihre Bildung beobachtet hatte. Später versuchten A. Rosenheim und S. Steinhäuser⁴⁾, die Natrium-

1) Dtsch. Reichs-Pat. 422323 vom 7. August 1924 und 462782 vom 13. November 1924. 2) A. 40, 94 [1841]. 3) Edinbourg phil. Journ. 1, 26, 254, 390.

4) Ztschr. anorgan. Chem. 25, 73 [1900].