

Der Streit zwischen Faraday und Gay-Lussac wurde durch meine seinerzeitige Veröffentlichung zugunsten des letzteren entschieden. Dies wurde jetzt bestätigt und durch weitere Versuche erhärtet:

Der aus einer Lösung entwickelte Dampf hat die Temperatur der Lösung.

[A. 113].

Einige Bemerkungen über den farbaufhellenden Einfluß von Sulfoxylgruppen¹⁾ bestimmter Stellung bei Azofarbstoffen.

Von JULIUS OBERMILLER, München-Gladbach.

(Eingeg. 13.7. 1925.)

Vor kurzem hat E. Wanner²⁾ über die Ergebnisse seiner spektroskopischen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Substituenten auf das Aussehen von Azofarbstoffen berichtet. Er kommt dabei unter anderm zu dem Schlusse, daß die Feststellungen von W. Meuly, nach denen die Einführung von Sulfoxylgruppen in einen Azokomplex durchweg eine positive Farbänderung zur Folge haben würde, im großen und ganzen zu bestätigen seien. Er ist aber auf zwei, als Ausnahmen bezeichnete Fälle gestoßen, in denen er eine negative Farbverschiebung nachzuweisen vermocht hat. Es handelt sich hier um die Disazokombination: Aminoazotoluoldisulfonsäure + 2,8-Aminonaphthol-6-sulfosäure (γ -Säure), sauer gekuppelt, die einen deutlich aufgehellten Ton gegenüber der Kombination mit der Aminoazotoluolmonosulfosäure aufwies. Weiterhin zeigte der sehr ähnlich zusammengesetzte Farbstoff: Aminoazobenzoldisulfosäure + β -Naphthol, das Biebricher Scharlach, ebenfalls wieder eine gewisse derartige Aufhellung gegenüber der Verwendung der Monosulfosäure.

Derartige Fälle eines farbaufhellenden Einflusses der Sulfoxylgruppe sind indessen nicht so sehr selten. So habe ich selbst früher bei unveröffentlicht gebliebenen Untersuchungen über den farbverschiebenden Einfluß der Substituenten sowohl bei Mono-, als auch Dis- und Trisazofarbstoffen feststellen können, daß sie, wenn sie als Endkomponente die β -Naphthol-6-sulfosäure (Schäffersche Säure) trugen, stets etwas aufgehellt waren, als wenn sie mit dem nicht sulfonierte β -Naphthol abschlossen. Einer Ausnahme bin ich hierbei meines Erinnerns nicht begegnet. Nach diesen Beobachtungen, die sich allerdings nur auf eine rein äußerliche Bewertung von Ausfärbungen der Farbstoffe gründeten, würde eine 6-ständige Sulfoxylgruppe des β -Naphtholkomplexes in allgemeiner Weise negativ wirken. Damit ständen auch meine weiteren Beobachtungen im Einklang, nach denen die Azofarbstoffe mit der β -Naphthol-6,8-disulfosäure (G-Säure) gegenüber denjenigen mit der 8-Monosulfosäure (Croceinsäure) ebenfalls als etwas aufgehellt sich erwiesen.

Fernerhin hat A. v. Weinberg bei der interessanten Entwicklung seiner „Kinetischen Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen“³⁾ unter anderm darauf hingewiesen, daß die Azofarbstoffe aus Benzidinen und der β -Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure) stark aufgehellt werden, sobald die Benzidine in o-Stellung zur Biphenyl-

¹⁾ Den zurzeit noch gebräuchlicheren, nicht sehr rationellen Ausdruck „Sulfogruppe“, und ebenso auch „Sulfosäure“, „sulfieren“ oder „sulfurieren“, habe ich — im Anschluß an die Bezeichnungen „Carboxylgruppe“ und „Carbonsäure“ — schon in meinen früheren Abhandlungen durch „Sulfoxylgruppe“, „Sulfosäure“, und deshalb auch „sulfonieren“ ersetzt.

²⁾ Z. ang. Ch. 38, 513 [1925].

³⁾ Braunschweig 1914, Vieweg und Sohn. Seite 88.

bindung mit Sulfoxylgruppen oder anderen Substituenten beladen sind. Der Farbstoffton geht dabei von rotblau oder blau bis nach rot wieder zurück. v. Weinberg erklärt sich dies dadurch, daß bei den in Frage stehenden o-Besetzungen eine gleichmäßige Belastung des Moleküls stattfindet, und daß damit eine geringere Störung der hier anzunehmenden Vibrationen, oder gar eine gewisse Paralysierung von bereits vorhandenen Störungen, verbunden ist. Demgemäß findet dann keine Verlangsamung, sondern schließlich sogar wieder eine Beschleunigung der Vibrationen statt, was gleichbedeutend mit einem Zurückrücken der Absorptionsbanden nach dem Violettende hin oder einer Aufhellung des Farbstofftons ist.

Bei dem ausnahmslos vorhandenen Einfluß der Stellung eines Substituenten, und zwar vorzugsweise gewisser o-Stellungen desselben, möchte ich nun ganz allgemein noch zum Ausdruck bringen, daß man sich in dem Falle des Naphthalinrings bei theoretischen Erwägungen der vorliegenden Art stets vor Augen halten muß, daß dieses Ringgebilde nur bedingt mit dem Benzolring zu verglichen ist⁴⁾. So sind vor allem die 2,3- und die 6,7-Stellungen des Naphthalinrings keine echten o-Stellungen. Diese letztere Tatsache, die bis jetzt vielfach nicht die genügende Beachtung gefunden hat, ist bekanntlich zuerst von Bamberg⁵⁾ erkannt worden. Späterhin habe auch ich selbst⁶⁾ bei Gelegenheit meiner leider durch den Krieg abgebrochenen Untersuchungen über das Substitutionsproblem verschiedene weitere Beweise hierfür anzubringen vermocht.

[A. 112.]

Anmerkung von A. Binz: Vom Standpunkt der Chemie der Sulfoxylverbindungen (Hydrosulfat, Formaldehydsulfoxylat) aus kann man der von Obermiller angewandten Nomenklatur (Sulfoxylgruppe statt Sulfogruppe) wohl kaum zustimmen.

Untersuchung auf Imprägnierung von Holz mit Metallsalzen durch Röntgenstrahlen. Erwiderung auf die Veröffentlichung von Dr. Fr. Möll¹⁾.

Von Dr. CARL SCHANTZ, Freiburg i. Br.

(Eingeg. 16.7. 1925.)

Dr. Möll kritisiert die Untersuchung von imprägniertem Holz mittels Röntgenstrahlen auf Grund eigener Versuche und kommt zu dem Ergebnis: „Die an das Röntgenbild gestellten Erwartungen müssen demnach als verfehlt bezeichnet werden“.

Ich habe als erster die Röntgenstrahlen zur Untersuchung imprägnierten Holzes verwendet. Infolgedessen dürfte das Dr. Möll vorliegende Gutachten entweder von mir selbst verfaßt worden sein, oder wenigstens meine bisher noch nicht veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiete zur Grundlage haben.

Daß es nicht genügt, lediglich einige Holzscheiben vor irgendeine Röntgenröhre zu halten, dürfte wohl jedem, der die Physik der Röntgenstrahlen kennt, klar sein. In der Veröffentlichung von Dr. Möll werden wohl einige Angaben gemacht, wie er die Untersuchungen vorgenommen hat. Zu ersehen ist jedoch daraus nichts. Vor allen Dingen ist durchaus unklar, was er meint, wenn er schreibt: „Zur Untersuchung wurde eine weiche Röhre benutzt, deren Härte sich während der Untersuchungsdauer zwischen 5 und 6 bewegte“. Bekanntlich kann man die Härte einer Röntgenstrahlung

¹⁾ Vgl. u. a. Willstätter und King, Ber. 46, 530 [1913].

²⁾ Ann. 257, 32 [1890].

³⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth. Seite 132. — Z. ang. Ch. 27, 37 [1914].

⁴⁾ Z. ang. Ch. 38, 592 [1925].

nur einwandfrei durch die kürzeste Wellenlänge eines nicht homogenen Strahlengemisches definieren. Sodann wäre es unbedingt notwendig gewesen, anzugeben, mit was für einem Apparate und was für einer Köhrenkonstruktion, ob gashaltige oder Glühkathodenröhre, gearbeitet wurde.

Daß Fluornatriumlösungen auch in den stärksten Konzentrationen durch Röntgenstrahlen im Holz nicht nachgewiesen werden können, ist selbstverständlich, da der Absorptionskoeffizient sowohl des Fluors als auch des Natriums von dem des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs (Hauptbestandteile des Holzes) nur wenig verschieden ist, so daß eine Differenz der Schatten bei einer Durchleuchtung unter keinen Umständen zu erkennen ist.

Die Feststellung, die Dr. Moll gemacht hat, daß in Scheiben von 5 bis 20 mm Dicke Sublimat durch Röntgenstrahlen in gleicher Ausdehnung wie mit Schwefelammonium nachgewiesen werden konnte, bestätigt meine eigenen Behauptungen. Ich habe behauptet, daß sich bei der Durchleuchtung das Sublimat nur an den Stellen erkennen läßt, an denen lösliches Sublimat abgelagert ist, welches auch mittels Schwefelammonium nachgewiesen wird. Holzscheiben, die stärker als 30 mm sind, lassen sich bei normalen Apparaten nicht mehr derartig durchleuchten, daß Schattendifferenzen noch zu erkennen wären. In stärkeren Schichten überlagern sich dagegen die in der Holzsubstanz fixierten Sublimatteilchen, die mit Schwefelammonium nicht mehr nachzuweisen sind, so, daß eine Differenz der Absorption der Röntgenstrahlen zu erkennen ist. Es ist dies allerdings nur bei der Aufnahme möglich, die mit praktisch parallelen Strahlen gemacht worden ist, um Verzerrungen zu vermeiden. Der Grund hierzu ist der, daß die Absorptionskurve des Holzes abhängig ist von der Schichtstärke, die Absorptionskurve des Quecksilbers von der Konzentration. Bei geringen Schichtstärken als auch geringer Konzentration des Quecksilbers laufen beide Kurven, nämlich 1. die Kurve des Holzes, 2. Kurve des Holzes plus Sublimat, noch so nahe beieinander her, daß nur stärkere Sublimatkonzentrationen eine Differenz ergeben. Erst bei größerer Schichtstärke von 200 und mehr Millimeter ist der Steigungswinkel der Kurve so verschieden, daß die Intensitätsunterschiede der Röntgenstrahlen deutlich erkennbar sind. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß das Sublimat tatsächlich an tieferen Stellen im Holze sitzt, als es mit Schwefelammonium nachzuweisen ist.

Daß Dr. Moll auf Grund seiner durchaus unzureichenden Versuche zu dem oben angeführten abfälligen Endurteil über die Untersuchungen von mit Schwermetallsalzen imprägniertem Holz kommt, ist eigentlich etwas unverständlich, da ich bisher stets darauf aufmerksam gemacht habe, daß die Untersuchung nur bei großen Schichtstärken zu einem Erfolg führen kann. [A. 114.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Einfache Methode zur Bestimmung von Aktivin.

Von P. KRAIS und W. METES.

Mitteilung aus dem deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 8./7. 1925)

In der Praxis kommt es oft darauf an, den Gehalt von Desinfektions-, Bleich-, Waschlösungen usw. an Aktivin¹⁾

¹⁾ Aktivin ist p-Toluolsulfochloramidnatrium, vgl. Chem. Ztg. 1924, 279.

zu bestimmen. Meist handelt es sich dabei um Lösungen, die weniger als 1 % Aktivin enthalten. Die bisher in der wissenschaftlichen Literatur bekannt gewordenen Verfahren sind für diesen Zweck meist zu umständlich und lassen sich vom Verbraucher schwer handhaben. Wir haben daher eine einfache und bequeme Methode ausgearbeitet, die sich besonders zur Bestimmung schwacher Aktivinlösungen eignet. Das Verfahren beruht auf der oxydierenden (entfärbenden) Wirkung des Aktivins auf Indigolösungen. Eine Lösung von Indigo in konzentrierter Schwefelsäure wird, wenn man sie tropfenweise zu einer Aktivinlösung, die man mit Salzsäure versetzt hat, bei gewöhnlicher Temperatur hinzufügt, augenblicklich entfärbt. Auf diese Beobachtung baut sich die folgende einfache Methode auf:

Man löst 3,6 g Indigopulver in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch einstündiges Erhitzen in einem siedenden Wasserbade auf. Die Lösung gießt man vorsichtig in einen Meßkolben zu 1 Liter, den man zur Hälfte mit Wasser gefüllt hat, und füllt dann bis zur Marke auf. Der Gehalt dieser Lösung an Indigo ist so berechnet, daß man zu 10 ccm einer 1%igen Aktivinlösung genau 10 ccm dieser Indigolösung zugeben muß, bis der Übergang der vorher gelben in eine grünblaue Färbung den vollständigen Verbrauch der Aktivinlösung anzeigt. Um die Methode bequem ausführen zu können, haben wir ihr folgende Gestalt gegeben:

Der Apparat besteht aus einem etwa 16 cm hohen graduierten Meßzylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen; die Einteilung des Raumes ist auf nebenstehender Zeichnung ersichtlich. Der Apparat ist nur braubar für Lösungen von 1% oder weniger Aktivin.

Man gießt die Aktivinlösung in den Zylinder bis genau an den ersten Teilstrich, so daß sie den mit „Aktivinlösung“ bezeichneten Raum genau ausfüllt. Dann gibt man konzentrierte Salzsäure bis genau zum nächsten Teilstrich zu und setzt nunmehr vorsichtig bis zum folgenden Teilstrich, der mit 0,1% bezeichnet ist, Indigolösung zu. Nach Aufsetzen des Stopfen schüttelt man gut um. Bleibt hierbei die Flüssigkeit blaugrün gefärbt, so ist die Aktivinlösung 0,1%ig oder noch geringer; wird sie dagegen gelb, so gibt man wieder Indigolösung bis zum nächstfolgenden Teilstrich zu und so fort, bis nach dem jeweiligen Umschütteln die blaugrüne Farbe bestehen bleibt. Der Teilstrich, bis zu welchem die Flüssigkeit reicht, gibt direkt den Prozentgehalt der Aktivinlösung an.

Wenn man etwas geübter ist, kann man auch Konzentrationen zwischen den vollen Teilstrichen bestimmen.

Der mit entsprechender Graduierung versehene kleine Glaszyliner ist ebenso wie die erforderliche Indigolösung von der Herstellerin des Aktivins, der Firma Chemiche Fabrik Pyrgos G. m. b. H., in Radebeul, Eisoldstr. 1, zu beziehen. Die Indigolösung muß verschlossen aufbewahrt und darf nicht verdünnt werden.

[A. 118.]

