

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 Sulfoxygruppen¹⁾ 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 Sulfoxygruppen 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-sulfonsäure (γ -Säure), sauer gekuppelt, die einen deutlich aufgehellten Ton gegenüber der Kombination mit der Aminoazotoluolmonosulfonsäure aufwies. Weiterhin zeigte der sehr ähnlich zusammengesetzte Farbstoff: Aminoazobenzoldisulfonsäure + β -Naphthol, das Biebricher Scharlach, ebenfalls wieder eine gewisse derartige Aufhellung gegenüber der Verwendung der Monosulfonsäure.

Derartige Fälle eines farbaufhellenden Einflusses der Sulfoxygruppe 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-sulfonsäure (Schäffersche Säure) trugen, stets etwas aufgehellter waren, als wenn sie mit dem nicht sulfonierten β -Naphthol abgeschlossen. 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 Sulfoxygruppe des β -Naphtholkomplexes in allgemeiner Weise negativ wirken. Damit ständen auch meine weiteren Beobachtungen im Einklange, nach denen die Azofarbstoffe mit der β -Naphthol-6,8-disulfonsäure (G-Säure) gegenüber denjenigen mit der 8-Monosulfonsäure (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-disulfonsäure (R-Säure) stark aufgehellt werden, sobald die Benzidine in o-Stellung zur Biphenyl-

bindung mit Sulfoxygruppen 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 gleichmäßigere Belastung des Moleküls stattfindet, und daß damit eine geringere Störung der hier anzunehmenden Vibrationen, oder gar eine gewisse Paralisierung 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 Violetende 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 vergleichen 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 Bamberger⁵⁾ erkannt worden. Späterhin habe auch ich selbst⁶⁾ bei Gelegenheit meiner leider durch den Krieg abgebrochenen Untersuchungen über das Substitutionsproblem verschiedene weitere Beweise hierfür anzuführen vermocht.

[A. 112.]

Anmerkung von A. Binz: Vom Standpunkt der Chemie der Sulfoxyverbindungen (Hydrosulfit, Formaldehydsulfoxyat) aus kann man der von Obermiller angewandten Nomenklatur (Sulfoxygruppe statt Sulfogruppe) wohl kaum zustimmen.

Untersuchung auf Imprägnierung von Holz mit Metallsalzen durch Röntgenstrahlen.

Erwiderung auf die Veröffentlichung von Dr. Fr. Moll¹⁾.

Von Dr. CARL SCHANTZ, Freiburg i. Br.

(Eingeg. 16./7. 1925.)

Dr. Moll 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. Moll 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. Moll 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⁾ 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 „Sulfoxygruppe“, „Sulfonsäure“, und deshalb auch „sulfonieren“ ersetzt.

²⁾ Z. ang. Ch. 38, 513 [1925].

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

⁴⁾ Vgl. u. a. Willstätter und King, Ber. 46, 530 [1913].

⁵⁾ Ann. 257, 32 [1890].

⁶⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth. Seite 132. — Z. ang. Ch. 27, 37 [1914].

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 592 [1925].