

stark sauren bis ins alkalische Gebiet gemessen und in Tabellen und graphischen Darstellungen der Aziditäts-Potentialkurven mitgeteilt.

Säurekonstanten  $K_r$  und  $K_o$  von reduzierten und oxydierten Formen wurden aus den beobachteten Knickpunkten in den Aziditäts-Potentialkurven abgelesen, und es wurden die Aziditätsgebiete bestimmt, in welchen die charakteristischen Steigwerte des Potentials mit der Azidität von  $-0,0888$ ,  $-0,0592$ ,  $-0,0296$  und  $0,000$  Volt pro pH vorkommen.

Aus den von der Norm abweichenden Titrationskurven wurde auf die Semichinonbildung bei Kresylblau und 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonat geschlossen.

Der Direktion der *CIBA Aktiengesellschaft* Basel möchten wir auch an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten reinen Farbstoffe bestens danken.

Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

### 183. Einfluss der Azidität auf das Absorptionsspektrum einiger Küpenfarbstoffe und Beziehungen zum Redoxpotential

von Hans W. Meyer und W. D. Treadwell.

(6. V. 52.)

Durch die Salzbildung an den Hydroxylen von Polyoxyanthraquinon-Derivaten im alkalischen Gebiet und die Kationenbildung am Brückenstickstoff von Azinen werden die Absorptionsspektren des sichtbaren Gebietes in charakteristischer Weise beeinflusst. Die eintretenden Verschiebungen in den Spektren lassen sich mit Hilfe der Absorptionstheorie von *H. Kuhn*<sup>1)</sup> von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachten, wobei in zahlreichen Fällen quantitativ richtige Aussagen über die Grösse der eintretenden Verschiebungen der Absorptionsmaxima gemacht werden können. Auch die Frage nach der ortho- oder parachinoiden Struktur der gelösten Farbstoffe scheint sich in einigen Fällen durch die *Kuhn*'sche Theorie beantworten zu lassen. Im Lichte dieser Theorie ist auch neues Interesse für die Frage nach den Beziehungen zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und dem Wert des Redoxpotentials der Küpenfarbstoffe entstanden.

*H. Kuhn* fasst das System der konjugierten Doppelbindungen des Farbkörpers als ein  $\pi$ -Elektronengas auf, dem die Achse der Bindungen als Bewegungsraum zur Verfügung steht. Die wellenmechanisch möglichen Anregungszustände lassen sich nun für ein solches

<sup>1)</sup> Helv. **31**, 1441 (1948); Z. El. Ch. **53**, 165 (1949).

einfaches Modell des Farbkörpers leicht angeben. Für die gestreckte Molekel eines Polymethinfarbstoffes hat *H. Kuhn* die folgende Formel abgeleitet:

$$\nu_{\max.} = \frac{1}{\lambda_{\max.}} = \frac{V_0}{h \cdot c} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{h}{8 m c} \cdot \frac{n+1}{L^2}. \quad (1)$$

Darin bedeutet  $h$  das *Planck'sche* Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $m$  die Masse des Elektrons,  $L$  die Länge der chromophoren Kette,  $n$  die Anzahl  $\pi$ -Elektronen in der Kette (= Anzahl der Kettenglieder des Polymethins) und  $V_0$  einen Störparameter meist im Betrage von 0–1 eV zur Berücksichtigung des Einflusses der Substituenten auf das Absorptionsmaximum. Nur bei einer sehr starken Beeinflussung der chromophoren Valenzkette steigt der Störparameter bis zum doppelten des erwähnten Maximalbetrages. Wir werden im folgenden diesen Störparameter rein empirisch einführen und so wählen, dass der  $\nu$ -Wert aus Gl. (1) mit der beobachteten Frequenz des Absorptionsmaximums übereinstimmt. Die Grösse der erforderlichen  $V_0$ -Werte bringt den Einfluss der Substituenten auf die Lage des Absorptionsmaximums in anschaulicher Weise zum Ausdruck.

Unter Vernachlässigung des Störungsgliedes vereinfacht sich Gl. (1) zu:

$$\lambda_{\max.} = \frac{8 m c}{h} \cdot \frac{L^2}{n+1}. \quad (2)$$

Dabei kann in zahlreichen Fällen die Länge der Valenzkette  $L$  durch das Produkt aus der Atomzahl der Kette und dem mittleren Abstand  $l$  von zwei C-Atomen ersetzt werden, so dass  $L = n \cdot l$ . Wählt man  $l = 1,39 \cdot 10^{-8}$  cm gemäss dem Abstand der C-Atome im Benzol, so geht Gl. (2) über in:

$$\lambda_{\max.} = 637 \cdot n^2 / (n+1). \quad (3)$$

Im folgenden soll der Einfluss der Salz- oder Kationenbildung an den Farbkörpern auf die Lage des Absorptionsmaximums untersucht werden. In einigen Fällen stellt sich auch die Frage, ob die anormale Lage des Absorptionsmaximums durch die orthochinoide Struktur des gelösten Farbstoffes erklärt werden kann.

Bei den Indigo- und Anthrachinonderivaten setzen wir  $n = 6$ , indem der CO-Gruppe das Gewicht einer konjugierten Doppelbindung zugeschrieben wird. Nach Gl. (3) erhält man damit  $\lambda_{\max.} = 3280 \text{ \AA}$ . Die Übereinstimmung mit den beobachteten Wellenlängen der Absorptionsmaxima muss bei diesen Verbindungen durch relativ grosse, meist über 1 eV betragende Störparameter  $V_0$  hergestellt werden. In Tab. 2 sind die erforderlichen  $V_0$ -Werte zusammengestellt.

Bei den Azinen soll im Sinne von *H. Kuhn* den endständigen Stickstoffatomen das Gewicht einer halben Einheit zugesprochen werden, während ein Brückenstickstoff als volle Einheit gezählt

wird. So ergibt sich für die Azine  $n = 12$  und die zugehörige Lage des Absorptionsmaximums nach Gl. (3) zu  $\lambda_{\max.} = 7050 \text{ \AA}$ . Bei diesen Körpern kommt man mit wesentlich kleineren  $V_0$ -Werten der Störparameter aus, um Übereinstimmung mit den beobachteten Werten herzustellen, wie aus den Daten in Tab. 2 zu ersehen ist.

Bei Annahme einer orthochinoiden Struktur würde sich die Valenzkette der Azine auf  $n = 9$  reduzieren, entsprechend einem Wert von  $\lambda_{\max.} = 5150 \text{ \AA}$ .

Erfolgt im stark sauren Gebiet die Anlagerung eines Protons an einen Brückenstickstoff, so muss die vermehrte Polarität in der Molekel eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen bewirken, ähnlich wie dies bei der Bildung von inneren Schwermetallkomplexen der Fall ist<sup>1)</sup>. Diese Verschiebung kann  $900 \text{ \AA}$  erreichen, was näherungsweise einer Verlängerung der Valenzkette von  $n$  auf  $n + 1$  entspricht. Wesentlich kleinere Verschiebungen der Absorptionsmaxima bei der Bildung innerer Komplexe kommen jedoch auch vor<sup>2)</sup>.

Es schien nun weiter von Interesse, nach Beziehungen zwischen der Frequenz der Hauptabsorptionsbande und dem Redoxpotential bei einer konstant gewählten Azidität zu suchen. Schon vor längerer Zeit hatte *H. Schuster*<sup>3)</sup> auf Veranlassung von *W. D. Treadwell* orientierende Versuche in dieser Richtung unternommen. Ein näherer Einblick in die Beziehungen dieser Stoffeigenschaften zueinander ist indessen erst durch die hier gewonnenen Messergebnisse möglich geworden.

Denkt man sich die Reduktion der Farbkörper in zwei Stufen, nämlich durch Einfangen von zwei Elektronen und nachfolgende Anlagerung von ein oder zwei Protonen verlaufend, je nachdem ob von einem Kation oder einem Neutralkörper ausgegangen wurde, so wäre wohl zu erwarten, dass der Einfang der Elektronen durch eine hohe Frequenz der Absorptionsbande begünstigt wird.

Bei homologen Farbkörpern mit gleichen  $n$ -Werten für die Länge des Elektronengases würden somit Unterschiede in den Redoxpotentialen vor allem auf den Einfluss der Substituenten zurückzuführen sein, der durch die Grösse des Störparameters  $V_0$  gemessen wird. Negative Werte von  $V_0$ , welche sich im Sinne einer Verkleinerung der Frequenz auswirken, würden somit eine Verschiebung der Redoxpotentiale nach der unedlen Seite begünstigen, positive Werte von  $V_0$  würden im umgekehrten Sinne wirken. Das Redoxpotential soll hierbei auf eine Platinwasserstoffelektrode von derselben Azidität bezogen werden, die bei der Messung der Frequenz der Absorptions-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. *Y. Dorta, H. Hürzeler & W. D. Treadwell*, *Helv.* **34**, 797 (1951).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. die Komplexe von  $\text{Pd}^{++}$  mit *p*-Nitrosodimethyl- und -diäthylanilin von *J. H. Yoe* in *Recent Advances in Analytical Chemistry* **7**, 58, New York 1949.

<sup>3)</sup> Diss. ETH. 1928.

bande geherrscht hat. Bezeichnet man die hierfür nötige Korrektur des Redoxnormalpotentials  $\varepsilon^0$  mit K, so wären die Eigenschaften des Quotienten  $\eta = \nu \cdot 10^{-14}/(\varepsilon^0 + K)$  zu untersuchen. Mit dem Faktor von  $10^{-14}$  werden bequeme Grössen von  $\eta$  erhalten.

Auf den Zähler und Nenner des Quotienten  $\eta = \nu \cdot 10^{-14}/(\varepsilon^0 + K)$  werden die Störparameter  $V_0$  im gleichen Sinne, wenn auch nicht mit gleichem Gewicht, einwirken, so dass für Farbkörper von analogem Bau ähnliche  $\eta$ -Werte zu erwarten sind, während stark verschiedene  $\eta$ -Werte auf spezifisch grosse Störparameter oder auf eine andere Farbstoffklasse hinweisen.

Wie weit diese Annahmen zutreffen, soll im Anschluss an die Besprechung der Absorptionsspektren, unter Verwendung der Redoxpotentiale aus unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> geprüft werden.

**Tabelle 1.**

Beobachtete Absorptionsmaxima und Extinktionswerte.

Farbstoff	pH der Lösung	$\lambda_{\max.}$ Å	Ext <sub>1</sub>	$\lambda_{2\max.}$	Ext <sub>2</sub> Å	Konz. in Mol/l
Thioindigodisulfonat . .	2)	5450	0,175			$7 \cdot 10^{-4}$
Indigodisulfonat . . . .	2)	6150	0,109			$7 \cdot 10^{-4}$
Anthrachinon- $\beta$ -sulfonat	2)	3480	1,85			$10^{-3}$
1,8-Dioxyanthrachinon- disulfonat . . . . .	{ 4,00 12,0	4250 5250	1,62 0,62			$10^{-3}$ $10^{-4}$
1,5-Dioxyanthrachinon- disulfonat . . . . .	{ 4,00 12,4	4800 5050	1,80 1,41			$10^{-3}$ $10^{-4}$
Kresylblau . . . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	5950 5950 kein Max.	0,130 0,120			$7 \cdot 10^{-4}$
Lauth'sches Violett . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	6000 6000 6000	0,810 0,685 0,630	6700 6700	0,08 0,165	$7 \cdot 10^{-4}$
Thiazinblau . . . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	6650 6650 6650	0,597 0,380 0,352	7500 7500	0,351 0,400	$7 \cdot 10^{-4}$
Methylenblau . . . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	6650 6650 6650	0,800 0,575 0,522	7475 7475	0,460 0,550	$7 \cdot 10^{-4}$
Neumethylenblau . . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	6500 6500 6500	0,380 0,206 0,135	7475 7475	0,042 0,026	$7 \cdot 10^{-4}$
Safranin O . . . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	5200 5200 5250	0,345 0,274 0,241			$7 \cdot 10^{-4}$
Neutralrot . . . . .	{ 1,48 0,00 -0,10	5300 5400 5500	0,270 0,215 0,185			$7 \cdot 10^{-4}$

<sup>1)</sup> Helv. **35**, 1444 (1952).<sup>2)</sup> Absorption unabhängig von der Azidität der Lösung.

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit dem technischen Spektrophotometer von *Beckman*, mit den Farblösungen im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis  $7 \cdot 10^{-4}$ , bei einer Schichtdicke von 10 mm. In Tab. 1 sind die bei der Aufnahme der Spektren verwendeten Konzentrationen der Farbstofflösungen zusammengestellt. Ferner enthält die Tab. die zugehörigen pH-Werte und die Wellenlängen der beobachteten Maxima der Absorption  $\lambda_{1\max.}$  und  $\lambda_{2\max.}$  und der Extinktionswerte  $Ext_1$  und  $Ext_2$  der Maxima der Absorptionskurven<sup>1)</sup>.

Fig. 1 zeigt die aufgenommenen Absorptionsspektren, in welchen die Extinktion  $\log J_0/J$  gegen die Wellenlänge aufgetragen ist.  $J$  und  $J_0$  sind die gemessenen Absorptionen der Farbstofflösungen, bei den in Tab. 1 aufgeführten Konzentrationen, bzw. im reinen Lösungsmittel.

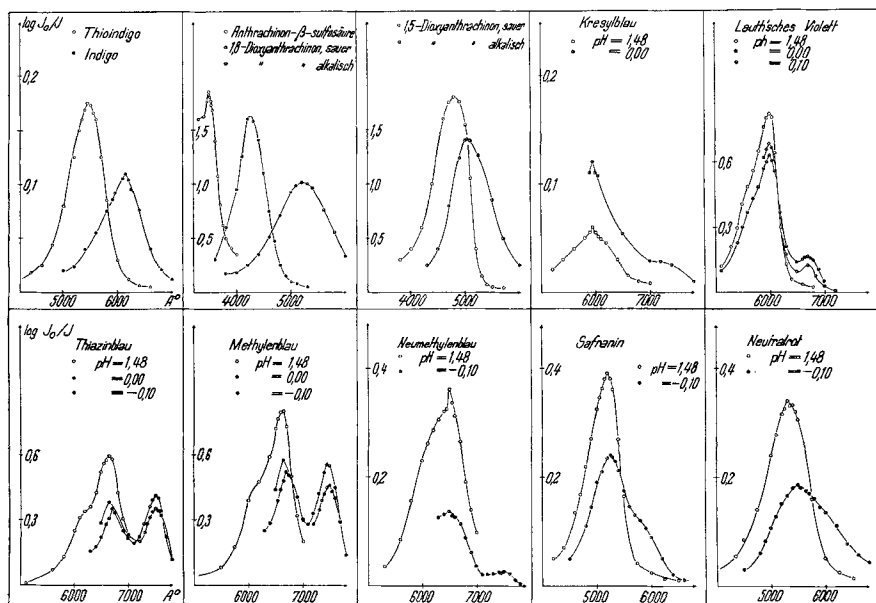


Fig. 1.

### Diskussion der Absorptionsspektren von Fig. 1.

**Thioindigo- und Indigosulfonat:** Das Maximum der Absorption ist bei Thioindigo gegenüber dem Indigo um ca. 800 Å nach der kurzwelligen Seite verschoben, wobei die Extinktion etwa 1,8-mal grösser wird.

Nimmt man die massgebliche Kettenlänge für das Elektronengas im Indigo zu  $n = 6$ , so würde nach Gl. (3) das Absorptionsmaximum bei 3280 Å liegen. Um mit dem gewählten Wert von  $n$  die beobachteten Wellenlängen der Absorptionsmaxima (5450 und 6150 Å) zu erhalten, müssen beim Thioindigo und beim Indigo die sehr grossen Störparameter von  $-1,8$  bzw.  $-2,1$  eV nach Gl. (1) eingeführt werden.

<sup>1)</sup>  $\lambda_{1\max.}$  und  $Ext_1$  beziehen sich auf das Hauptmaximum bei  $pH = 1,50$ ,  $\lambda_{2\max.}$  und  $Ext_2$  auf das Nebenmaximum in alkalischer Lösung bei den Oxyanthrachinonen, bzw. in sehr stark saurer Lösung bei den Azinen.

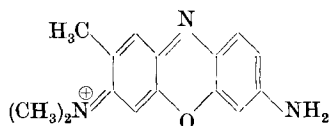
**Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure und 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonat:** Durch die Einführung der OH-Gruppe in die 1,8-Stellung des Anthrachinons verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 3480 nach 4250 Å, also um 770 Å nach der langwelligen Seite. Die Extinktion im Maximum sinkt dabei auf 0,88 vom Wert der Anthrachinon- $\beta$ -sulfosäure.

Schon beim Übergang ins schwach alkalische Gebiet wird die OH-Gruppe des 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonats neutralisiert. Diese Salzbildung bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 4250 auf 5250 Å, also um 1000 Å nach der langwelligen Seite. Hierbei steigt die Extinktion auf das 3,8-fache, da der Ordinatenwert in Fig. 1 mit zehnmal verdünnterer Lösung das 0,38-fache des Wertes im sauren Gebiet aufweist.

Um die Wellenlänge beim Maximum der Extinktion für die saure Lösung des 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonats nach Gl. (3) zu erhalten, muss, bei einer Kettenlänge von  $n = 6$ , für die Hydroxylgruppen ein Störparameter von  $-1,0$  eV eingeführt werden. Die Verschiebung des Maximums im alkalischen Gebiet entspricht annähernd einer Verlängerung der Kette um eine Einheit.

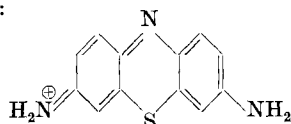
**1,5-Dioxyanthrachinondisulfonat:** Durch die Einführung der OH-Gruppen in die 1,5-Stellung des Anthrachinons verschiebt sich das Maximum der Absorption von 3480 nach 4800 Å, also um 1320 Å nach der langwelligen Seite. Die Extinktion wird dabei nicht wesentlich verändert. Beim Übergang ins alkalische Gebiet tritt eine Verschiebung von 4800 nach 5050 Å, also nur um 250 Å nach der langwelligen Seite, ein. Die Extinktion steigt dabei um das 7,8-fache, da der Ordinatenwert in Fig. 1 mit der zehnmal verdünnteren Lösung das 0,78-fache anzeigt. Der auffallend geringe Betrag von 250 Å kann hier nicht mit einer Verlängerung der Kette, wie im vorigen Beispiel, gedeutet werden.

Kresylblau:



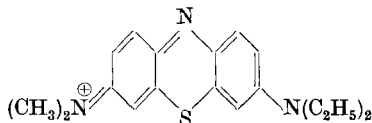
Dieser Farbstoff zeigt beim Übergang vom schwach sauren ins stark saure Gebiet einen Rückgang der Extinktion von 0,13 auf 0,064, ohne Verschiebung der Lage des eigenartig zugespitzten Maximums bei 5950 Å.

Lauth'sches Violett:



In ähnlicher Weise wie beim Kresylblau bewirkt eine Verschiebung der Azidität von pH 1,48 nach  $-0,10$  bei diesem Farbstoff einen Rückgang der Extinktion des Hauptmaximums bei  $6000 \text{ \AA}$  von  $0,8$  auf  $0,6$ . Es tritt also auch bei diesem Farbstoff durch die Änderung der Azidität keine merkliche Verschiebung des Extinktionsmaximums auf. Die Steigerung der Azidität bewirkt eine Kationenbildung am Brückenstickstoff, wodurch sich ein neues Maximum bei  $6700 \text{ \AA}$ , also um  $700 \text{ \AA}$  nach der langwelligen Seite verschoben, zu entwickeln beginnt. Der Aufbau dieses Maximums ist mit dem Abbau des erstgenannten Maximums verknüpft, in Bestätigung der theoretischen Betrachtungen von *H. Kuhn*<sup>1)</sup>.

Thiazinblau:

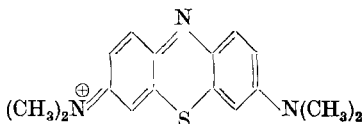


Das Thiazinblau zeigt ein ähnliches Verhalten wie das *Lauth'sche* Violett, indem mit zunehmender Azidität die Ionisierung des Brückenstickstoffs zu einem um  $850 \text{ \AA}$  nach der langwelligen Seite verschobenen Maximum bei  $7500 \text{ \AA}$  führt. Das Hauptmaximum liegt bei  $6650 \text{ \AA}$ . Für die parachinoide Struktur wird das beobachtete Maximum bei  $6650 \text{ \AA}$  unter der Annahme einer Kettenlänge von 12 Einheiten mit Benützung eines Störparameters von  $0,01 \text{ eV}$ , gemäss Gl. (1), erhalten.

Mit dem Auftreten des zweiten Maximums geht die Extinktion des Hauptmaximums zurück, und zwar um so stärker, je mehr das sekundäre Maximum ausgeprägt wird.

Im Aufstieg zum Hauptmaximum erscheint eine eigenartige Schulter auf der kurzwelligen Seite, welche auch schon beim *Lauth'schen* Violett ganz schwach angedeutet war. Beim Thiazinblau und Methylenblau ist diese Schulter etwas stärker ausgeprägt. Beim Methylenblau erscheint sie in ausgeweiteter Form, unmittelbar vor dem spitzen Maximum. Diese Schulter in der Hauptabsorptionsbande scheint also ein gemeinsames Merkmal dieser Farbstoffgruppe zu sein. Zu ihrer Deutung würde man indessen eine genauere Analyse der Absorptionsbande benötigen.

Methylenblau:

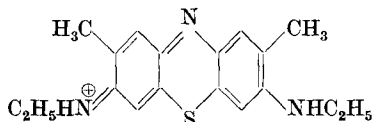


Dieser Farbstoff zeigt eine ganz analoge Abhängigkeit der Extinktionsmaxima von der Azidität wie Thiazinblau. Auch hier ist

<sup>1)</sup> L. c.

auf der kurzwelligen Seite der Hauptabsorptionsbande die Andeutung einer Schulter vorhanden. Das Hauptmaximum der Extinktion im schwach sauren Gebiet liegt bei 6650 Å. Im stark sauren Gebiet erscheint dazu die Absorptionsbande bei 7475 Å. Ähnliche Werte dieser Maxima sind schon von *Lewis & Bigeleisen*<sup>1)</sup> angegeben worden.

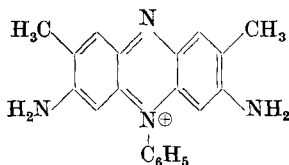
Neumethylenblau:



Die Absorption dieses Farbstoffes unterscheidet sich von derjenigen des Methylenblaus insbesondere dadurch, dass die Schulter auf der kurzwelligen Seite unmittelbar vor dem Hauptmaximum, bei 6500 Å erscheint und dadurch einen ausserordentlich spitzen Verlauf desselben verursacht.

Die Ionisation des Brückenstickstoffs im stark sauren Gebiet vermag hier nur ein geringfügiges sekundäres Maximum bei 7475 Å, also in einem Abstand von 975 Å vom Hauptmaximum, zu erzeugen. Die Entwicklung des sekundären Maximums ist mit einem Rückgang der Extinktion des Hauptmaximums auf etwa 0,4 seines anfänglichen Wertes verknüpft.

Safranin:



Im schwach sauren Gebiet zeigt dieser Farbstoff ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 5200 Å. Auf der kurzwelligen Seite ist jedoch keine Schulter mehr zu erkennen. Beim Übergang ins stark saure Gebiet kommt es nur zu einer schwachen Andeutung eines sekundären Maximums, etwa bei 5900 Å, das wohl wiederum auf die Ionisation des zweiten Brückenstickstoffs zurückzuführen ist. Trotzdem die sekundäre Bande im stark sauren Gebiet nur angedeutet wird, ist ihr Auftreten mit einem Rückgang der Extinktion der Hauptbande auf 0,7 ihres ursprünglichen Wertes verknüpft.

Unter der Annahme einer orthochinoiden Struktur findet man nach *H. Kuhn*<sup>2)</sup> die Lage des Hauptmaximums bei 5200 Å, in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 5250 Å. Hierbei wird mit einer Kettenlänge von 9 Gliedern gerechnet und berücksichtigt, dass der Brückenstickstoff sich nicht mehr in der Mitte der

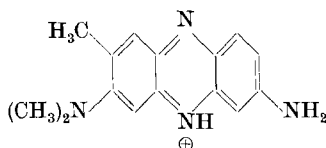
<sup>1)</sup> Am. Soc. **65**, 1144 (1949).

<sup>2)</sup> L. c.



Kette befindet und deshalb im Effekt wie ein C-Atom zu zählen ist. Unter der Annahme einer parachinoiden Struktur mit  $n = 12$  müsste nach Gl. (1) ein Störparameter von 0,67 eV eingeführt werden, um das Absorptionsmaximum bei 5250 Å zu erhalten.

Neutralrot:



Im schwach sauren Gebiet erscheint ein schroffes Maximum der Extinktion bei 5300 Å, in der Form etwas breiter, aber sonst analog wie beim Safranin. Beim Übergang ins stark saure Gebiet wird das Hauptmaximum stark abgebaut durch die Ionisation des Brückennickstoffs. Ein sekundäres Absorptionsgebiet, wie es beim Safranin noch angedeutet ist, kommt hier nicht mehr zur Ausbildung. Bei Annahme einer orthochinoiden Struktur erhält man mit  $n = 9$  nach Gl. (1) die Lage des Maximums der Extinktion bei 5200 Å, in naher Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 5200–5400 Å. Falls man parachinoide Struktur mit  $n = 12$  voraussetzt, muss man nach Gl. (1) mit einem Störparameter von 0,67 eV rechnen.

**Tabelle 2.**

Zusammenstellung der berechneten und gemessenen Grössen.

Farbstoffe	n	$\lambda'_{\max.}$	$\lambda_{\max.}$	$V_0$	$\nu \cdot 10^{-14}$	$\epsilon^0 + K$ bei pH 1,50	$\eta = \frac{\nu \cdot 10^{-14}}{\epsilon^0 + K}$
Thioindigodisulfonat . .	6	3280	5450	-1,8	5,50	0,349	15,8
Indigodisulfonat . . . .	6	3280	6150	-2,1	4,88	0,296	16,5
Anthrachinon- $\beta$ -sulfonat	6	3280	3480	-0,25	8,63	0,186	46,4
1,8-Dioxyanthrachinon- disulfonat . . . . .	6	3280	4250	-1,0	7,06	0,160	44,1
1,5-Dioxyanthrachinon- disulfonat . . . . .	6	3280	4800	-1,4	6,25	0,125	50,0
Alizarin S <sup>1)</sup> . . . . .	6	3280	4200	-0,8	7,15	0,072	99,3
Kresylblau . . . . .	12	7050	5950	+0,34	5,04	0,540	9,33
Lauth'sches Violett . .	12	7050	6000	0,33	5,00	0,527	9,50
Thiazinblau . . . . .	12	7050	6650	0,01	4,51	0,484	9,32
Methylenblau . . . . .	12	7050	6650	0,01	4,51	0,476	9,47
Neumethylenblau . .	12	7050	6500	0,16	4,62	0,406	11,4
Safranin O . . . . .	12	7050	5200	0,67	5,77	0,183	31,5
Neutralrot . . . . .	12	7050	5300	0,62	5,66	0,186	30,4

<sup>1)</sup> Die Werte für Alizarin S wurden entnommen aus: Y. Dorta, H. Hürzeler & W. D. Treadwell, *Helv.* **34**, 797 (1951).

Zum Vergleich der Frequenzen der Hauptabsorptionsmaxima mit den Redoxpotentialen der betreffenden Farbstoffe wurden die Wellenlängen der Absorptionsmaxima im schwach sauren Gebiet ( $\text{pH} = 1,50$ ) von Fig. 1 verwendet und diesen die bei  $\text{pH} = 1,50$  gemessenen Normalpotentiale aus unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> gegenübergestellt. Die Potentiale wurden zu diesem Zweck auf eine Platinwasserstoffelektrode von gleicher Azidität bezogen, also  $\varepsilon^0 + 1,50 \cdot 0,0592 = \varepsilon^0 + 0,089 \text{ V} = \varepsilon^0 + K$  verwendet. Die betreffenden Daten enthält Tab. 2.

Hierin bedeutet  $n$  die Anzahl der Glieder der chromophoren Kette gemäss Gl. (1).  $\lambda'_{\text{max.}}$  ist die mit dem zugehörigen  $n$ -Wert nach Gl. (3) berechnete Wellenlänge, im Vergleich zu den beobachteten Werten, welche unter  $\lambda_{\text{max.}}$  aufgeführt sind.  $V_0$  sind die rein empirisch ermittelten Werte der Störparameter, welche mit Gl. (1) die beobachteten Wellenlängen  $\lambda_{\text{max.}}$  ergeben. Die zugehörigen Frequenzen  $\nu_{\text{max.}}$  sind in der folgenden Spalte aufgeführt und anschliessend daran die gemessenen Redoxpotentiale bei  $\text{pH} = 1,50$  und bezogen auf die Platinwasserstoffelektrode derselben Azidität, also auf  $\varepsilon^0 + 0,089 \text{ V} = \varepsilon^0 + K$ . Die letzte Spalte enthält die Werte der Quotienten  $\eta = \nu_{\text{max.}} \cdot 10^{-14} / (\varepsilon^0 + K)$ .

Diskussion der Werte von  $\eta = \nu_{\text{max.}} \cdot 10^{-14} / (\varepsilon^0 + K)$  in Tabelle 2.

Indigo und Thioindigo bilden ein Paar von ähnlichem Verhalten. Ihre hohen  $\eta$ -Werte sind durch die grossen  $V_0$ -Werte derselben bedingt.

Die Gruppe der Oxyanthrachinone ist durch grosse und stark streuende  $\eta$ -Werte gekennzeichnet, welche auf den sehr verschiedenen Einfluss der Hydroxylgruppen hinweisen. Besonders auffallend ist der hohe  $\eta$ -Wert von Alizarin, bei welchem sich die einseitige Wirkung der Hydroxyle bemerkbar macht. Die Oxyanthrachinone zeigen allgemein grosse und individuelle Unterschiede der  $\eta$ -Werte, so dass sich diese zur Charakterisierung einzelner Glieder dieser Gruppe eignen.

Die Azine der zweitletzten Spalte, welche durch relativ kleine Störfaktoren  $V_0$  gekennzeichnet sind, weisen kleine und besonders konstante  $\eta$ -Werte auf. Bei dem am stärksten substituierten Neumethylenblau macht sich jedoch bereits ein deutlicher Anstieg des  $\eta$ -Wertes bemerkbar.

Safranin und Neutralrot bilden nach ihren  $\eta$ -Werten ein zusammengehörendes Paar, das sich stark von den übrigen Azinen unterscheidet. Dies könnte vielleicht mit der aus dem Spektrum vermuteten orthochinoiden Struktur der Farbkörper zusammenhängen.

Der Vergleich von Kresylblau mit Neutralrot zeigt, dass die NH-Brücke die Elektronenaffinität gegenüber der O-Brücke vermindert, so dass beim letztgenannten Farbstoff ein viel grösserer  $\eta$ -Wert resultiert (30,4 statt 15,8). Es ist somit auch beim Safranin ein entsprechend grösserer  $\eta$ -Wert (31,5) als beim Neumethylenblau (11,4) zu erwarten, da die S-Brücke für das Redoxpotential von ähnlichem Einfluss ist wie die O-Brücke.

<sup>1)</sup> Helv. **35**, 1444 (1952).

## Zusammenfassung.

Es wurden die Absorptionsspektren von Indigo, Thioindigo, einigen Oxyanthrachinonen und Azinen in saurer und zum Teil alkalischer Lösung aufgenommen und die durch Salzbildung bedingten Verschiebungen diskutiert.

Zur weiteren Charakterisierung der Farbstoffe wurden die Quotienten  $\eta$  aus der Frequenz des Hauptmaximums  $\nu_{\max}$   $10^{-14}$  der Absorption und dem Redoxpotential ( $\varepsilon^0 + 0,089$ ) Volt bei pH 1,50 gebildet. Es konnte gezeigt werden, dass diese Quotienten für Gruppen homologer Farbstoffe, welche nach *H. Kuhn* einen kleinen Störparameter  $V_0$  aufweisen, also eine geringe Störung der Absorption des Elektronengases durch die Substituenten in der Molekel zeigen, ähnliche bis nahezu konstante  $\eta$ -Werte aufweisen.

Bei den Oxyanthrachinonen dagegen, welche unter dem verschiedenartigen Einfluss der vorhandenen Hydroxylgruppen grosse und stark verschiedene Störparameter  $V_0$  benötigen, zeigen die  $\eta$ -Werte grosse und individuelle Unterschiede, die sich zur Charakterisierung einzelner Glieder dieser Gruppe eignen.

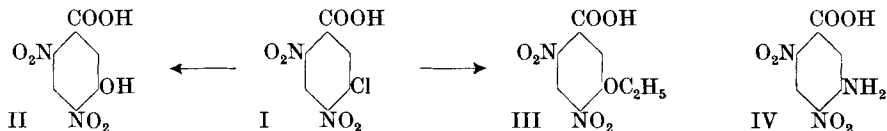
Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

### 184. Quelques produits de transformation de l'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque

par Henri Goldstein et Roger Stamm.

(12 V 52)

Dans l'acide dinitro-4,6-chloro-3-benzoïque (I)<sup>1)</sup>, les deux groupes nitro situés en ortho et para par rapport à l'atome de chlore rendent celui-ci mobile; ainsi, sous l'action d'un alcali dilué, cet atome est remplacé par un groupe hydroxyle et on obtient l'acide dinitro-4,6-hydroxy-3-benzoïque (II).



Nous avons déjà décrit<sup>1)</sup> le remplacement de l'atome de chlore par un groupe méthoxyle sous l'action de la potasse caustique en

<sup>1)</sup> Helv. 35, 1330 (1952).