

Max Southworth, Tübingen,  
 Fr. Vorster, Kalk bei Deutz,  
 Adolph Wöltz, Dr. phil., Duisburg,  
 E. Wroblevsky, Dr. phil., Petersburg.

Auf eine Anfrage des Hrn. Liebermann, betreffend den angekündigten Nekrolog auf Adolf Strecker theilt Hr. Wichelhaus mit, dass das Schriftstück gedruckt sei, die Ausgabe desselben aber bis zur Fertigstellung der Photographieen verschoben bleibe, welche nach Beschluss des Vorstandes demselben beigegeben werden sollen.

Der Präsident legt Briefe der HH. Rochleder, Carius und Fittig vor, in welchen dieselben die Wahl zu auswärtigen Vorstandsmitgliedern der Gesellschaft dankend annehmen.

## Mittheilungen.

### 13. K. Vierordt: Zur quantitativen Spectralanalyse.

(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach meinen, der Gesellschaft im vorigen Jahre gemachten Mittheilungen besteht ein gesetzliches Abhängigkeitsverhältniss der Stärke der Absorption der Spectralfarben von der Concentration der Lichtabsorbirenden, gefärbten Lösungen. Dieses Abhängigkeitsverhältniss findet seinen einfachsten und allgemeinsten Ausdruck, indem man aus den, nach dem Durchgang durch das absorbirende Medium übrig bleibenden Lichtstärken, die sog. Exstinctionscoefficienten berechnet, nach dem von Bunsen (in dessen photochemischen Untersuchungen an Gasen) gegebenem Vorgang. Die Messung der Intensität  $J$  nach Durchstrahlung einer, 1 Centimeter dicken Flüssigkeitsschicht, giebt den Exstinctionscoefficienten, wenn man den Logarithmus von  $J$  entgegengesetzt nimmt.

Meine anfänglichen Messungen ergaben für mehrere Farbstoffe oder sonstige gefärbte Lösungen, dass die Concentrationen  $C$  zu den Exstinctionscoefficienten  $E$  in einem sehr einfachen Verhältniss stehen; für eine bestimmte Spectralregion nämlich bleibt das Verhältniss bei verschiedenen concentrirten Lösungen derselben Substanz constant. Bezeichnen wir dieses Verhältniss als Absorptioncoefficient ( $A$ ), so ist  $A \cdot E$  der Ausdruck für die gesuchte Concentration.

Weitere Erfahrungen zeigten mir indessen, dass die Exstinctionscoefficienten nicht in allen Fällen den Concentrationen einfach proportional sind; für gewisse lichtarme Spectralregionen besteht z. B. der Exstinctionscoefficient innerhalb einer sehr grossen Breite der Concentrationen aus zwei Werthen: einem constanten und einem der Con-

centration einfach proportionalen Werth. Meine Beobachtungen werden am Spectrum der Petroleumflamme angestellt, welches im Violett sehr lichtarm ist und deshalb in diesem Bezirk Schwierigkeiten bietet, die unter Anwendung des Sonnenlichtes wegfallen würden.

Die Lichtabsorbirenden, gefärbten Lösungen, die ich bis jetzt untersuchte, gehören zwei Gruppen an. Bei den einen steigt die Absorption allmählig von einem Ende des Spectrums zum andern; dieses ist z. B. der Fall beim sauren und neutralen chromsauren Kali. Die Absorption wird mit zunehmender Brechbarkeit immer grösser, in den rothen und orangefarbenen Bezirken des Spectrums ist sie höchst gering. Füllt man ein Glas zur Hälfte mit einer solchen Lösung und bringt dasselbe so vor den Spectralapparat, dass die untere Hälfte der Eintrittspalte durch die Lösung bedeckt ist, so erscheint sogar das der Lösung entsprechende Spectrum im rothen und orangefarbenen Bezirk heller als das reine Spectrum der Lichtquelle. Diese auf den ersten Anblick überraschende Erscheinung erklärt sich einfach aus den stärkeren Intensitätsverlusten, welche das Licht beim Uebergang von Glas in Luft und von dieser wieder in Glas erleidet, während die Schwächung geringer ist beim Uebergang von Glas in Wasser und von letzterem wieder in Glas.

Bei der zweiten Klasse von Flüssigkeiten findet ein solches stetiges Wachsen der Absorption gegen das eine Ende des Spectrums nicht statt; die Spectren dieser Flüssigkeiten zeigen an bestimmten Stellen stärkere Absorption, als in den benachbarten Regionen grösserer und geringerer Brechbarkeit; erreicht die Absorption eine gewisse Stärke, so bekommt man die bekannte Erscheinung der Absorptionsbänder, deren photometrischer Werth — bis herab auf ein gewisses Lichtminimum — sich nach meinem Messungsverfahren leicht bestimmen lässt. Diesen Flüssigkeiten kommt die Eigenschaft der anomalen Dispersion zu, deren Stärke wiederum in einem Zusammenhang mit der Stärke der Lichtabsorption steht.

Eine siebenprocentige Lösung von Chromalaun — um mich vorläufig auf ein einziges Beispiel zu beschränken — zeigt bei einer 1 Centimeter dicken Schicht ein nicht genau begrenztes, schwaches Absorptionsband von der Spectralstelle  $C\ 65\ D^*$ ) bis etwa  $D\ 72\ E$ . Das Absorptionsminimum fällt in das äusserste Roth; von hier an nimmt die Absorption zu, um ihr Maximum zu erreichen zwischen  $D\ 11\ E$  —  $D\ 50\ E$ . Zwischen  $D\ 50\ E$  bis  $F$  werden die Lichtverluste successiv geringer; das zweite Absorptionsminimum fällt in die Region  $F$  —  $F\ 21\ G$ , von wo an die relativen Lichtverluste, gegen das violette Ende des Spectrums hin, wieder zunehmen. In einer An-

\*) D. h. die linke Grenze des Absorptionsbandes steht um 65 Baumtheile von der Fraunhofer'schen Linie  $C$  ab, wenn der ganze Raum von  $C$  —  $D = 100$  gesetzt wird.

zahl von Bezirken, z. B.  $D 50 E - E 63 F$  verhalten sich die Extinctionscoefficienten einfach proportional den Concentrationen der Lösung; im äussersten Blau und im Violett konnte ich wegen der geringen Lichtstärken eine solche Proportionalität nicht in aller Strenge bestätigen.

Als Beispiel mag die Region  $D 50 E - D 87 E$  dienen.

Die Columne  $a$  der Tabelle giebt in Grammwerthen die in 1 CC. der Lösung enthaltene Salzmenge an; die Columne  $b$  die am Spectral-Apparat unmittelbar gemessene Intensität, welche das Licht nach dem Durchgang durch eine 1 Centim. dicke Schicht der Lösung noch hat, wobei die ursprüngliche Lichtstärke = 1 gesetzt wird. Die Columne  $c$  enthält die Extinctionscoefficienten, d. h. die negativen Logarithmen der Werthe von  $b$ . Die Columne  $d$  giebt den Absorptionscoefficienten, d. h. die Werthe von  $a$  dividirt durch die zugehörigen  $c =$  Werthe. Findet eine einfache Proportionalität statt zwischen Concentration und Extinctionscoefficient (d. h. der Stärke der Lichtabsorption), so müssen die  $d =$  Werthe gleich sein für sämtliche Concentrationen.

$a$ Gehalt der Lösung.	$b$ Licht- stärke.	$c$ Extinctions- coefficient.	$d$ Absorptions- coefficient.
1) 0,07176	0,050	1,30103	0,05515
2) 0,03588	0,228	0,6420	0,05588
3) 0,01794	0,463	0,3344	0,05364
4) 0,00897	0,68	0,1675	0,05354
Mittel:			0,05457

Berechnen wir aus dem Absorptionscoefficienten  $A$  (den Mittelwerth zu Grunde gelegt) und aus dem beobachteten Extinctionscoefficienten ( $E$ ) die Concentrationen  $C$ , nach der Formel  $C = A \cdot E$ , so ergibt sich

	Berechneter Gehalt der Lösung.
1)	0,07099,
2)	0,03503,
3)	0,01824,
4)	0,00914.

Nach meiner Erfahrung bietet jede gefärbte Lösung in ihrem Absorptionsspectrum Regionen, in welchen die Concentration nur einen geringen, resp. fast verschwindend kleinen Einfluss auf die Lichtabsorption ausübt; die betreffenden Extinctionscoëfficienten haben dann sehr kleine Werthe. Andererseits giebt es aber Regionen, in welchen die Lichtabsorption enorm zunimmt mit der Concentration, also Regionen mit grossen Extinctionscoëfficienten. Diese, in hohem Grad sensibelen Regionen sind es, aus deren spectroscopisch gemessenen photometrischen Werthen der Gehalt der Lösung, wenn das Verhältniss  $\frac{C}{E}$  durch vorherige Versuche ein für allemal festgestellt ist, sich mit grosser Genauigkeit berechnen lässt.

Die nachstehende graphische Darstellung (siehe Tafel I.) soll die Absorptionsverhältnisse der Lösungen des Chromalauns in 6 Spectralbezirken zur leichten und schnellen Uebersicht bringen. Die Abscissenwerthe entsprechen den Concentrationen, welche doppelt angegeben sind: in Verhältnisszahlen und in absoluten Werthen. Die Zahlen der Verticalcolumnne links geben die, nach Durchstrahlung einer 1 Centim. dicken Schicht der Lösung übrig bleibende Lichtmenge, die ursprüngliche Lichtstärke = 100 gesetzt.

Die Zahlen der Verticalcolumnne rechts geben die Extinctionscoëfficienten. Man sieht sogleich, dass in den Regionen *C 15 D* bis *C 65 D* — ferner *F* bis *F 21 G* — *C 40 D* bis *C 65 D* — ferner *D 50 E* — *D 87 E* und *B 65 D* — *D 11 E* die Extinctionscoëfficienten den Concentrationen proportional wachsen, oder doch so nahezu proportional, dass die kleinen Abweichungen nicht in Betracht kommen. In der sehr lichtarmen Region *G 35 H* — *G 60 H*, die wegen der geringen Lichtmengen bei auch nur gering concentrirten Lösungen der Messung Schwierigkeiten bietet, findet eine solche einfache Proportionalität nicht statt, indem die Extinctionscoëfficienten mit zunehmender Concentration etwas langsamer wachsen. \*)

Die punktirte Curve giebt für die Region *D 50 E* — *D 87 E* die Lichtstärken an, welche übrig bleiben nach der Durchstrahlung einer 1 Centim. dicken Schicht der Lösung von 0 bis 7,176  $\frac{1}{2}$  Gehalt. Tafeln der Art sind geeignet, die Concentration der Lösung nach beobachteter Lichtabsorption unmittelbar, ohne Rechnung, zu bestimmen. Die logarithmische Natur der Function, welche das Abhängigkeitsverhältniss der Absorption von der Concentration ausdrückt, bedingt es, dass die Curve der Lichtstärkewerthe von der stärksten Con-

\*) Die Anwendung des Sonnenlichtes zur Untersuchung dieses Spectrums wird seiner Zeit entscheiden, ob diese Ausnahme nicht etwa blos scheinbar, d. h. aus den unzureichenden Lichtmengen des Violetts zu erklären ist.

tration gegen die Concentration 0 anfangs langsam und später immer rascher ansteigt.

Tübingen, 2. Januar 1872.

#### 14. A. Popoff: Die Oxydation der Ketone, ein Mittel zur Bestimmung der Constitution der Säuren und der Alkohole.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. Jan., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Meine Untersuchungen über die Oxydation der Ketone und die Resultate, zu welchen Kolbe, Wurtz, Erlenmeyer, Wanklyn, Buttlerow und ich selbst bei der Oxydation secundärer und tertiärer Alkohole gelangt waren, hatten mich zur Erkenntniss einiger allgemeinen Gesetzmässigkeiten über die Oxydation der Ketone geführt, die ich schon vor längerer Zeit in einer russischen Abhandlung\*) zusammengestellt habe. An einzelne dieser Gesetzmässigkeiten muss ich zunächst erinnern. Wenn Ketone gewählt werden, bei welchen das eine der mit dem Carbonyl verbundenen Alkoholradikale (R der folgenden allgemeinen Formeln) Phenyl oder Methyl, oder in manchen Fällen auch Aethyl ist:

- 1)  $\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CO---R}$
- 2)  $= \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CO---R}$
- 3)  $= \text{CH---} \text{CO---R}$
- 4)  $= \text{C---} \text{CO---R}$

so bleibt bei der Oxydation das Carbonyl stets mit diesem Alkoholradikal R verbunden, während das andere Alkoholradikal oxydirt wird. Ist dieses andere das Radikal eines normalen Alkohols, so wird daraus eine normale Säure gebildet; aus einem Iso-Alkoholradikal entsteht eine Isosäure; ein secundäres Alkoholradikal erzeugt ein Aceton; ein tertiäres erleidet Spaltung.

Die Ketone können nun aus den fetten Säuren dargestellt werden; entweder durch Destillation eines geeignet gewählten Salzgemenges, oder dadurch, dass man die Säurechloride mit der Zinkverbindung eines Alkoholradikals behandelt. Dabei liefert die Säure das für das Keton nöthige Carbonyl. Wird das Keton dann der Oxydation unterworfen, so bleibt das Carbonyl mit dem Alkoholradikal R vereinigt und das aus der Säure herrührende Alkoholradikal wird nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone, resp. der Alkoholradikale, oxydirt. Die Darstellung und Oxydation eines geeignet gewählten Ketons giebt also ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxy-

\*) Ueber die Oxydation der Ketone mit einem Carbonyl. Kasan, 1869.