

Wirklich zeigt die Substanz auch das chemische Verhalten eines Säureanhydrids, wie aus Versuchen hervorgeht, die ich bald zu beschreiben denke.

Ich werde, ausser den bereits angefangenen Versuchen, noch die Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Aethylnitrolsäure studiren und denke auch die bereits erwähnte Methylnitrolsäure, welche kleinkörnige, von der Aethylnitrolsäure sehr verschiedene Krystalle bildet, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Für die Constitution der Nitrogruppe ist die hier constatirte Additionsfähigkeit derselben von Interesse; da das Kaliumnitrit direct aufgenommen wird, so wird es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe

die Constitution $\begin{array}{c} \text{--- O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--- N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{--- O} \end{array}$ (nicht $\text{--- N} \begin{array}{c} \text{::: O} \\ \text{::: O} \end{array}$) besitzt. Auffällig

ist es, dass sich aus aromatischen Nitroverbindungen bisher Nitrolsäuren nicht haben erhalten lassen; ich habe weder beim Nitrobenzol, noch der Nitrobenzoesäure und dem flüchtigen Nitrophenol Addition von salpetrigsaurem Kali nachweisen können.

Zürich, den 10. December 1873.

404. Hermann Vogel; Ueber die fortsetzenden Strahlen Becquerel's.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Juni vom Verf.)

Im Jahre 1843 veröffentlichte Becquerel eine Beobachtung, nach welcher die für sich chemisch unwirksamen Strahlen, Roth, Gelb und Grün, im Stande sind, die von den chemisch wirksamen Strahlen empfangene Wirkung fortzusetzen.

Er sagt (*Annales de Chimie et Physique Novembre 1843*): „Wenn man Chlorsilber auf Papier oder irgend eine andere Fläche ausbreitet und im Spectrum exponirt, sieht man nach kürzerer oder längerer Zeit eine Färbung am äussersten Violett beginnen zwischen den Linien *G* und *H* und sich allmählig beinahe bis *F* (im Blau) und auf der andern Seite bis in den unsichtbaren Theil des Spectrums ausbreiten. Wenn aber das vorher in vollkommener Dunkelheit gefertigte Chlorsilber eine sehr kurze Zeit dem Sonnenlichte oder diffussem Lichte ausgesetzt wird, aber nicht so lange, bis es geschwärzt erscheint, sondern bis ein sehr schwacher Anfang einer Wirkung stattfindet („*mais qu'un très-faible commencement d'action ait eu lieu*“), und man bringt es dann in das Spectrum, so erfolgt nicht nur eine Färbung im äussersten Violett, sondern auch in den weniger brechbaren Strahlen bis zum äussersten Roth in der Art, dass der geschwärzte

Theil den ganzen Raum des sichtbaren Spectrums einnimmt und sich darüber hinaus bis ins Ultraviolett ausdehnt.“

„Ich habe nach dieser Art der Lichtwirkung die ersten beim Violett gelegenen Strahlen *rayons excitateurs*, die andern *rayons continueurs* genannt, weil letztere eine durch erstere angefangene Wirkung fortsetzen.

„Wenn aber das ganze leuchtende Spectrum auf vorher belichtetes Chlorsilber wirkt, so giebt es auch zwei Stellen, wo die Wirkung am stärksten ist. Die eine ist zwischen den Linien *G* und *H*, die andere zwischen *D* und *E*.“

Man sieht aus dieser Mittheilung, dass Becquerel seine Ideen von fortsetzenden Strahlen im Wesentlichen auf Versuche mit Chlorsilber gründete. Mit Bromsilber und Jodsilber hat er auch experimentirt, jedoch, wie es scheint, weniger eingehend. Er sagt:

„Wenn man Bromsilber anwendet, welches durch Ausbreiten eines Bromsalzes auf Papier, dann durch Behandlung mit Silbernitrat erzeugt ist, so erhält man dieselben Wirkungen. Wenn sich die Wirkung mehr oder weniger weit ins Ultraviolett erstreckt, und wenn vielleicht die Stellen der grössten Wirkung nicht an demselben Platze sind, so ist die Differenz sehr schwach. Jodsilber und beinahe alle Silbersalze zeigen dasselbe Verhalten gegen Sonnenlicht. Silberplatten nach Daguerre's Manier jodirt, oder zugleich bromirt und chlorirt, verhalten sich ebenso. Wenn die erregenden Strahlen bei dieser oder jener Präparation sich mehr oder weniger weit erstrecken und die Stellen der stärksten Wirkung ihren Platz ein wenig wechseln, so sind sie doch im Allgemeinen zwischen *G* und *H* und zwischen *D* und *E*.“

Es geht hieraus hervor, dass Becquerel nicht mit reinem Bromsilber und Jodsilber experimentirt hat. Das erstere enthielt jedenfalls Höllensteinlösung, und bei dem letztern fand sich unter der jodirten Schicht der Daguerreotyp-Platten noch eine Schicht metallischen Silbers, welche nach Schulz-Sellack eine sehr wichtige Rolle spielt.

Gleich nach der Publication fanden Becquerel's Mittheilungen Widerspruch, namentlich in Bezug auf Jodsilberplatten.

Draper bemerkte, dass rothes Licht mit schwachem Tageslicht gemeinschaftlich selbst nach langer Exposition keine Wirkung ausübte.

Claudet erhielt sehr verschiedene, einander widersprechende Resultate. Manchmal fand er, dass gelbes und rothes Licht die Wirkung auf Jodsilberplatten fortsetzte, manchmal, dass es sie zerstörte. Claudet hat sowohl mit Jodsilber-, als mit Bromsilberplatten experimentirt. (*Hunt Researches on Light p. 302.*)

Gaudin entwickelte zwar eine ungenügend in der Camera exponirte Daguerreotyp-Platte durch Exposition unter gelbem Glase

doch dieses Experiment ist nicht entscheidend, da gelbes Glas noch genug chemisch wirksames Licht hindurch lässt; es ist daraus ersichtlich, dass Becquerel's Angaben wenigstens für Jodsilber und Jodbromsilber nicht für alle Fälle stimmen.

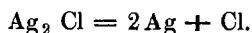
Neuerdings wurde Becquerel's Theorie wieder aufgenommen durch Guetzlaff, der sogar empfahl, kurz exponirte photographische Platten durch nachträgliches Belichten hinter rothen oder gelbgrünen oder solchen Scheiben, die das blaue Ende des Spectrums ausschliessen, nachträglich zu belichten. Er behauptet, dadurch von momentan exponirten Platten brillante Bilder erzielt zu haben.

Dieser Umstand führte im Laufe des letzten Sommers zu erneuten Untersuchungen von Seiten Dr. Zencker's, Prüm'm's und mir. Das Resultat derselben war, dass eine Nachbelichtung hinter rothen Scheiben sich bei dem gewöhnlichen Bromjodsilberprocess mit Entwicklung als völlig wirkungslos erwies.

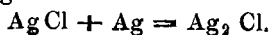
Die scheinbar fortsetzende Wirkung, welche rothes und gelbes Licht auf Chlorsilber ausübt, glaube ich in anderer Weise ungezwungen erklären zu können.

Reines weisses Chlorsilber (Ag Cl) ist nur empfindlich für violette und ultraviolette Strahlen, und es wird durch diese zu violetter Silberchlorür reducirt. Silberchlorür oder violettes Chlorsilber ($\text{Ag}_2 \text{Cl}$) ist aber, wie die Versuche von Seebeck, Herschel, Poitevin, Zencker u. s. w. zeigen, empfindlich für fast alle Farben des Spectrums. Die Erzeugung farbiger Photographien beruht ja auf dieser Empfindlichkeit gegen alle Spectralfarben. Becquerel hat sogar ein vollständiges Spectrum auf violettem Chlorsilber erhalten.

Wenn Becquerel nun Chlorsilberpapier kurze Zeit dem Tageslichte aussetzt, „bis nur ein sehr schwacher Anfang einer Wirkung stattfindet,“ so wird offenbar dadurch eine, wenn auch noch so kleine Menge Silberchlorür gebildet. Da dieses aber für rothe und gelbe Strahlen empfindlich ist, so ist es gar nicht erstaunlich, dass diese jetzt eine Wirkung äussern; sie würden solche eben so gut äussern auf violettes Chlorsilber, welches ohne Hülfe des Lichts auf rein chemischem Wege erzeugt wird, sie würden sie äussern nicht als fortsetzende, sondern als wirklich chemisch wirksame Strahlen, denn für violettes Chlorsilber sind ja rothe und gelbe Strahlen wirksam. Der Einwand, dass die kleine Menge Silberchlorür, welche durch eine kurze Vorbildung erzeugt wird, nicht hinreiche zu einer intensiven Färbung, lässt sich leicht entkräften. Silberchlorür wird durch das Licht zu metallischem Silber reducirt:



Ist aber weisses Chlorsilber noch gegenwärtig, so bildet dieses wahrscheinlich mit dem ausgeschiedenen Chlorsilber neues Silberchlorür:



Dieses Silberchlorür erfährt wiederum eine Zersetzung durch das Licht, und dieses Spiel wiederholt sich, bis alles Chlorsilber reducirt ist.

Es giebt nach dieser Anschauung also gar keine fortsetzenden Strahlen im Becquerel'schen Sinne. Wenn Lichtstrahlen, die für sich allein unwirksam scheinen, die Wirkung anderer activer Lichtstrahlen fortsetzen, so ist durch die Vorbelichtung eine neue Verbindung entstanden, welche durch die sogenannten fortsetzenden Strahlen chemisch zersetzbar sind.

Dass Chlorsilber die Erscheinung im höheren Maasse zeigt, als Bromsilber und Jodsilber, erklärt sich aus der intensiveren Farbenveränderung des ersteren und aus der Farbe selbst. Diese ist violett.

Das violette Licht wird demnach zurückgeworfen, also die Complementärfarben Roth, Gelb und Grün absorbirt. Nun können nur diejenigen Strahlen chemisch wirken, welche absorbirt werden, daher ist die Wirkung der sogenannten unactinischen Strahlen auf das violette Chlorsilber nicht verwunderlich. Dem Bromsilber gegenüber kann von „fortsetzenden“ Strahlen kaum noch die Rede sein, nachdem ich nachgewiesen habe, dass dieser Körper für grünes, gelbes und sogar rothes Licht direct empfindlich ist (diese Ber. VI, S. 1302).

Bromsilber färbt sich im Licht graugelb, Jodsilber nimmt nur einen leisen Stich ins Grau an, behält aber seine dominirende Farbe bei. Jodsilber wirft demnach gerade die gelblichen Strahlen zurück, kein Wunder daher, dass es gegen Nachbelichtung mit dieser Farbe am wenigsten empfindlich ist.

Berlin, den 20. October 1873.

405. Guido Goldschmidt: Ueber das Diphenylaethan.

(Eingegangen am 23. December.)

Durch Reduction des Diphenyltribromaethans mit Jodwasserstoffsäure habe ich, wie bereits mitgetheilt¹⁾, ein Gemenge des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{14}$ mit dessen einfachen Bromsubstitutionsproducten erhalten, durch Reduction mit Natriumamalgam denselben Kohlenwasserstoff, mit Spuren bromhaltiger Verbindungen verunreinigt. Es ist nun gelungen, das Diphenylaethan im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen, durch Reduction des Diphenyltrichloräthans. Dasselbe wurde nahezu fünf Monate unter Alkohol mit Natriumamalgam in Berührung gelassen, wobei die Temperatur während des grössten Theiles der Zeit auf 30—40° erhalten wurde. Aus der Masse wurde ein Oel gewonnen, welches über 300° siedete und noch Chlor ent-

¹⁾ Diese Berichte VI, 989.