

### 156. Hermann W. Vogel: Ueber die Wandlung der Spectren verschiedener Farbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. März 1878 vom Verfasser.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Absorptionsstreifen eines und desselben Körpers, wenn er in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst ist, nicht immer dieselbe Lage haben. Kundt stellte das Gesetz auf, dass die Absorptionsstreifen um so weiter nach Roth hin liegen, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist und dieses Gesetz bewährt sich in der That für sehr viele Fälle. Dagegen sind aber auch Beispiele bekannt, dass mit der Veränderung des Lösungsmittels die Absorptionsstreifen nicht nach Roth oder Violett hin rücken, sondern der ganze Charakter des Spectrums ein total anderer wird, ohne dass eine chemische Wirkung der Lösungsmittel auf den gelösten Körper erfolgt.

So ist es bekannt, dass Purpurin in Alkohol gelöst zwei ausgezeichnete Absorptionsstreifen auf  $F$  und  $bE$  giebt; in wässrigen Lösungen sieht man diese beiden Streifen nicht, so dass also eine totale Veränderung des Charakters des Spectrums vorliegt. Aehnliche Beispiele bieten Brasilin und Haematoxylin, die den ihnen eigenen Absorptionsstreifen zwischen  $D$  und  $E$  nur in wässriger, nicht aber in ätherischer Lösung zeigen.

Diese Fälle der Aenderung des Charakters des Absorptionsspectrums sind jedenfalls viel häufiger, als man vermuthet, sie sind vielleicht der Mehrzahl der absorbirenden Körper eigen und sie verdienen wohl ein um so sorgfältigeres Studium, als sie die Erkennung der Körper durch Absorptionsspectralanalyse sehr wesentlich beeinflussen und den Unkundigen täuschen. So sei beispielsweise das Fuchsin erwähnt. Lässt man einen Tropfen alkoholische Fuchsinlösung auf einer Glastafel eindunsten, so bekommt man eine äusserst dünne Fuchsinsschicht, die im durchfallenden Licht schön roth erscheint, aber statt des bekannten Absorptionsstreifens zwischen  $D$  und  $E$ , den man gewöhnlich als Fuchsinstreif hinstellt, einen nach beiden Seiten verwaschenen Streifen zwischen  $F$  und  $E$  zeigt. Mit Fuchsin gefärbtes Papier zeigt den allbekannten Fuchsinstreifen in durchfallendem Licht ebenfalls nicht, ebenso wenig im reflectirten Licht. Man braucht aber nur das Papier mit ein wenig Alkohol zu schütteln, um sofort das Fuchsin an seinem Absorptionsstreif in der Lösung zu erkennen.

Mit Fuchsin gefärbte Wolle liefert im reflectirten Licht den bekannten Absorptionsstreif im Sonnenlicht nur, wenn dieselbe stark gefärbt ist.

Ein wohl auch hierher gehöriges, bereits bekanntes Beispiel bildet das Chlorophyll. Die frische alkoholische Lösung desselben giebt bekanntlich zwischen  $F$  und  $B$  vier leicht sichtbare Absorptionsstreifen,

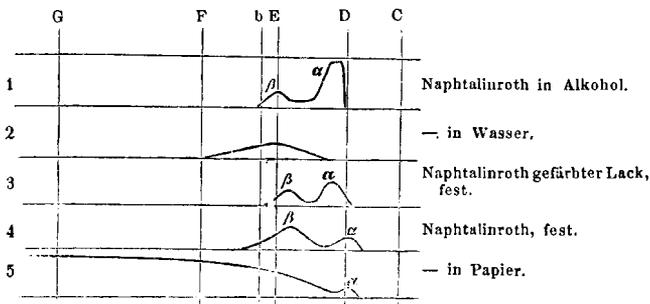
den intensivsten zwischen *C* und *B*. Untersucht man aber ein frisches Blatt spectroscopisch, indem man Sonnenlicht hindurch scheinen lässt, so erkennt man von den vier Streifen nur einen, nämlich den intensivsten.

Es ist somit nichts irrthümlicher, als die vielfach gehegte Voraussetzung, dass die charakteristischen Absorptionsstreifen der Farbstoffe unter allen Umständen auftreten müssen.

Wir bedürfen, um dieselben charakteristisch hervortreten zu lassen auch in der organischen Chemie gleichsam der Ausschliessung mit gewissen Lösungsmitteln.

Neuerdings untersuchte ich das Naphtalinroth. Dieses liefert unter verschiedenen Umständen ganz verschiedene Absorptionsspectren.

Bekannt ist das Spectrum der alkoholischen Lösung, die sich durch ihre brillante ziegelrothe Fluorescenz auszeichnet. Diese liefert bei hinreichender Verdünnung einen höchst intensiven Streif  $\alpha$ , dicht bei *D* scharf einsetzend und sich bis  $D \frac{1}{2} E$  in rascher Abnahme seiner Intensität erstreckend und durch einen leichten Halbschatten in den zweiten viel schwächeren Streifen  $\beta$  übergehend, welcher auf  $b E$  liegt (Curve 1) <sup>1)</sup>.



Ganz anders verhält sich eine im durchfallenden Lichte gleich stark gefärbt erscheinende, wässrige Lösung. Dieselbe zeigt keine Spur von Fluorescenz und keine Spur der Streifen  $\alpha$  und  $\beta$  (Curve 1). Statt dessen zeigt sich ein breiter, verschwommener Schatten zwischen

<sup>1)</sup> Die Art der Darstellung der Absorptionsspectren in Curven ist bereits in diesen Berichten 1875, Seite 1248 erläutert. Ich halte trotz einiger Einwände an dieser Darstellungsweise fest; sie ist mindestens ebenso leicht zu verstehen, als in Licht und Schatten gefertigte Bilder des Spectrums, aber dabei bedeutend leichter auszuführen und durch den Holzschnitt wiederzugeben als schattirte Spectrumzeichnungen, die, selbst bei den tadellosten Vorlagen, unter den Händen des Holzschnegers oder Druckers oft ganz ihren Character verlieren und unwahr werden.

In meinem Handbuche der praktischen Spectralanalyse (Nördlingen bei Beck Seite 273) habe ich auf Grund eigener Beobachtung an einem nicht ganz reinem Präparat nur einen Absorptionsstreif  $\alpha$  des Naphtalinroths verzeichnet. Den bei den vorliegenden Versuchen benutzten Farbstoff verdanke ich Hrn. Dr. Martius.

*F* und *D* (Curve 2). In Amylalkohol, Chloroform und in Mastixlack gelöst, giebt Naphtalinroth bei gleicher Intensität der Färbung dieselbe Fluorescenz und dasselbe Absorptionsspectrum wie in Alkohol, nur erscheint der Streif  $\alpha$  ein wenig näher der *D*-Linie, entsprechend dem stärkeren Brechungsvermögen der Lösungsmittel. Ganz verschieden davon erscheint aber das Spectrum des mit Naphtalinroth gefärbten festen Lacks. Dasselbe erinnert eher an das Spectrum des Carmins als an das der alkoholischen Lösung Curve 1. Der Streif  $\alpha$  erscheint auffallend schwächer als in Curve 1 und nach rechts hin verschwommen, so dass er ein wenig über die *D*-Linie hinausgreift,  $\beta$  erscheint dagegen relativ stärker (Curve 3). Fluorescenz zeigt der feste Lack nicht. Wieder ein anderes Spectrum liefert das feste Naphtalinroth, wenn man einen Tropfen der alkoholischen Lösung desselben auf einem Glase eindunsten lässt, so dass sich eine feine Schicht bildet. Das Spectrum erinnert noch an das letzterwähnte,  $\beta$  aber erscheint jetzt stärker als  $\alpha$  und letzteres ist sehr merklich nach Roth hin gerückt (siehe Curve 4).

Mit Naphtalinroth gefärbte Gelatinhäutchen verhielten sich sehr ähnlich dem festen Farbstoff (siehe Curve 4), nur zeigten sie nicht dessen goldglänzende Oberflächenfarbe. Eine Fluorescenz trat auch hier nicht auf. Papier und Wolle die mit Naphtalinroth gefärbt waren, zeigten den Streifen  $\alpha$  des festen Naphtalinroths (Curve 4) im reflectirten wie durchfallendem Licht ziemlich deutlich, von dem Streifen  $\beta$  aber nichts, statt dessen trat ein nach Blau hin steigende, einseitige Gesamtabsorption des Spectrums auf (Curve 5).

Untersuchungen mit anderen Farbstoffen in gleicher Richtung sind im Gange.

Berlin, im März 1878.

### 157. Peter Griess: Ueber Metadiamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure.

(Eingegangen am 26. März.)

Gelegentlich meiner Beschreibung der gewöhnlichen (1 : 3.5) Diamidobenzoësäure <sup>1)</sup> habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass diese Säure als ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden könne, indem dadurch selbst sehr verdünnte Lösungen der letzteren noch intensiv gelb gefärbt werden. Ich fand, dass sich auf diese Weise die salpetrige Säure noch nachweisen lässt, wenn sie sich in einer fünfmillionenfachen Verdünnung befindet und ich gründete hierauf auch eine Methode, um dieselbe quantitativ im Wasser zu be-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. CLIV, 333.