

Aehnliche Beziehungen geben über die bis jetzt räthselhaft gebliebene Volumconstitution vieler Legirungen Aufschluss.

29) Ich füge endlich noch an die isomorphen Verbindungen Zinkblende und Bleiglanz.

Beide enthalten den Schwefel nicht condensirt, wie die bisher erwähnten Verbindungen, sondern mit seinem ursprünglichen Volum als S_1^3 und der Schwefelstere $\overline{5.3}$. Das Zink als R_2^3 , wie das Eisen, Cobalt und Kupfer sich in den Sulfureten findet; das Blei mit seiner ursprünglichen Condensation als Pb_3^3 , jedoch mit der Schwefelstere:

r. Zinkblende = $Zn_2^3 \overline{S_2^3} = 9 \times \overline{5.3} = \underline{47.7} = 2 \times \underline{23.9}$
wie i. M. beob. regulär.

s. Bleiglanz = $Pb_3^3 \overline{S_1^3} = 6 \times \overline{5.3} = \underline{31.8}$ wie i. M. beob. regulär.

Auch hier ist die waltende Stere sofort angezeigt durch den Isosterismus von $Zn S$ mit FeS_2 (Pyrit); und durch den Isosterismus von As_2^3 (reg.) = $2 \times 15.9 = 31.8$ mit $Pb S$.

30) Die hier vorgelegten Modificationen des Arsens und seiner Säuren, und obige 18 Sulfurete und Arsenide bilden eine so glänzende Bestätigung des Condensationsgesetzes wie des Sterengesetzes, dass die Gültigkeit beider Gesetze mit der grössten Wahrscheinlichkeit festgestellt wäre, selbst wenn weiter nichts begriffen wäre, als die einfache Volumconstitution dieser Gruppe. Beide Gesetze bewähren sich aber ebenso in allen mit hinreichender Sorgfalt untersuchten chemischen Gruppen.

286. F. v. Lepel: Ueber die Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 29. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Beobachtung der Purpurin-Thonerde und Purpurin-Magnesia Reactionen war ich im vor. Jahre in der Lage, die durchaus verschiedenartigen Charaktere der Purpurinspectra zu constatiren, je nachdem eine der genannten Verbindungen oder ein Alkali anwesend, oder je nachdem das Lösungsmittel für den Farbstoff gewählt war. Es wurde auch auf das Auftreten eines neuen Absorptionstreifens nach Zusatz von sehr wenig Alkali zur rein alkoholischen Lösung aufmerksam gemacht.

Das seltsame Verhalten des Purpurins veranlasste mich eine Reihe von Farbstoffen auf ihr optisches Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Die HH. Meister, Lucius & Co. in

Höchst a. M. hatten mich in überaus zuvorkommender Weise mit genügendem Material versehen; ich benutze diese Gelegenheit denselben nochmals meinen Dank auszusprechen.

Die Resultate jener Arbeit, welche ich damals anderswo¹⁾ ausführlich besprochen habe, erlaube ich mir der Gesellschaft hier in der Kürze vorzuführen.

Von Kundt ist das Gesetz aufgestellt (Pogg. Ann. Jubelb. S. 615 ff.), dass ein Absorptionsstreifen eines Farbstoffes sich um so weiter nach dem Roth verschiebt, je grösser der Brechungsindex des Lösungsmittels für den Farbstoff ist. Eine grosse Zahl von Farbstoffen bestätigt bekanntlich die Richtigkeit dieses Gesetzes auf das Deutlichste. Aber es lässt sich nicht bestreiten, dass die Spectra einiger Farbstoffe bei zunehmender Grösse des Brechungsindex sich hier gar nicht ändern, dort eine Verschiebung des Streifens nach dem Violet, dort eine vollständige Aenderung ihres Charakters erkennen lassen. Es mag daher das Folgende zur Bestätigung dessen dienen, was Hr. Vogel neuerdings²⁾ aussprach, — man dürfte nicht erwarten, unter allen Umständen die charakteristischen Absorptionsstreifen eines Farbstoffes zu beobachten.

Bei meinen Versuchen benutzte ich saure, neutrale und alkalische Flüssigkeiten und zwar als Säure Essigsäure, als Alkali Ammoniak; die neutralen Lösungsmittel waren Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, eine Reihe, in der das folgende Glied immer ein grösseres Brechungsvermögen besitzt, als das vorhergehende. Vorbedingungen waren beim Vergleich zweier Farbstoffproben aus derselben Beobachtungsreihe gleich starke Flüssigkeitsschichten und gleiche Intensität der Färbungen. Die erste Bedingung lässt sich leicht erfüllen, die andere erfordert aber einige Vorübung, durch welche man das Auge für feinere Farben- oder Intensitäts-Unterschiede empfindlich macht.

Die Lösungsmittel waren für sämmtliche Farbstoffe zunächst Wasser oder absoluter Alkohol. Viele von ihnen lösen sich nämlich in den übrigen Medien allein nicht. Man bewirkt dies aber durch Zusatz von wenig absol. Alkohol, der sich mit allen klar löst und ihnen den Farbstoff dadurch einverleibt. Die 2—3 Tropfen des absol. Alkohols werden also mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verdünnt. Zur Orientirung über die Lage der Absorptionsstreifen dienten mir die Fraunhoferschen Linien, von denen auch die feineren, weil sie geringere Verschiebungen der Streifen deutlich erkennen lassen, scharf eingestellt wurden.

¹⁾ Die vorliegende Notiz ist ein theilweiser Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verf.

²⁾ Diese Berichte XI, 623.

Folgende Farbstoffe, die hier übrigens nicht geordnet erscheinen, ändern nun in auffallender Weise ihre Spectra¹⁾.

Die wässrige Lösung von Safranin zeigt eine Absorption zwischen *D* u. *b*, die sich ganz schwach bis *F* hinzieht. Die übrigen Proben lassen dagegen nur einen Streifen bei *E* erkennen, das Maximum der Absorption liegt bei Aether näher an *D*, als bei Alkohol, coincidirt aber mit dem, welches die Lösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff geben²⁾. Essigsäure und Ammoniak geben Spectren wie Wasser, aber die Absorption ist bei letzterem bis *F* hin stärker. Aehnliche Verschiedenheiten bieten die Lösungen von Scharlach. In Wasser hat man nur einen Absorptionsstreifen auf *E*, in allen übrigen Medien bis Schwefelkohlenstoff dagegen zwei, welche dem Kundt'schen Gesetze folgen³⁾. Essigsäure und Ammoniak veranlassen fast den gleichen Streifen, dessen Maximum durch letzteres nach *E*, durch ersteres nach *b* verlegt wird. Dem Kundt'schen Gesetz entspricht nicht das Verhalten des Methylviolets: Die Streifen aller Lösungen coincidiren, Ammoniak wirkt entfärbend. Dasselbe gilt von dem Eosin, welches in allen seinen Lösungen durch prachtvolle Fluorescenz ausgezeichnet ist. Mit Wasser beobachtet man eine Absorption auf *b*, die übrigen Proben haben zwei Streifen, von denen der dunklere auf *E*, der hellere zwischen *b* und *F* liegt. Die Fluorescenz der ätherischen und der Schwefelkohlenstoff-Lösung ist mehr nach Orange, die der übrigen mehr nach Gelbgrün. Das Guernseyblau zeigt in sämtlichen Proben eine Coincidenz der Streifen ebenso Dahlia oder Hofmann's Violet.

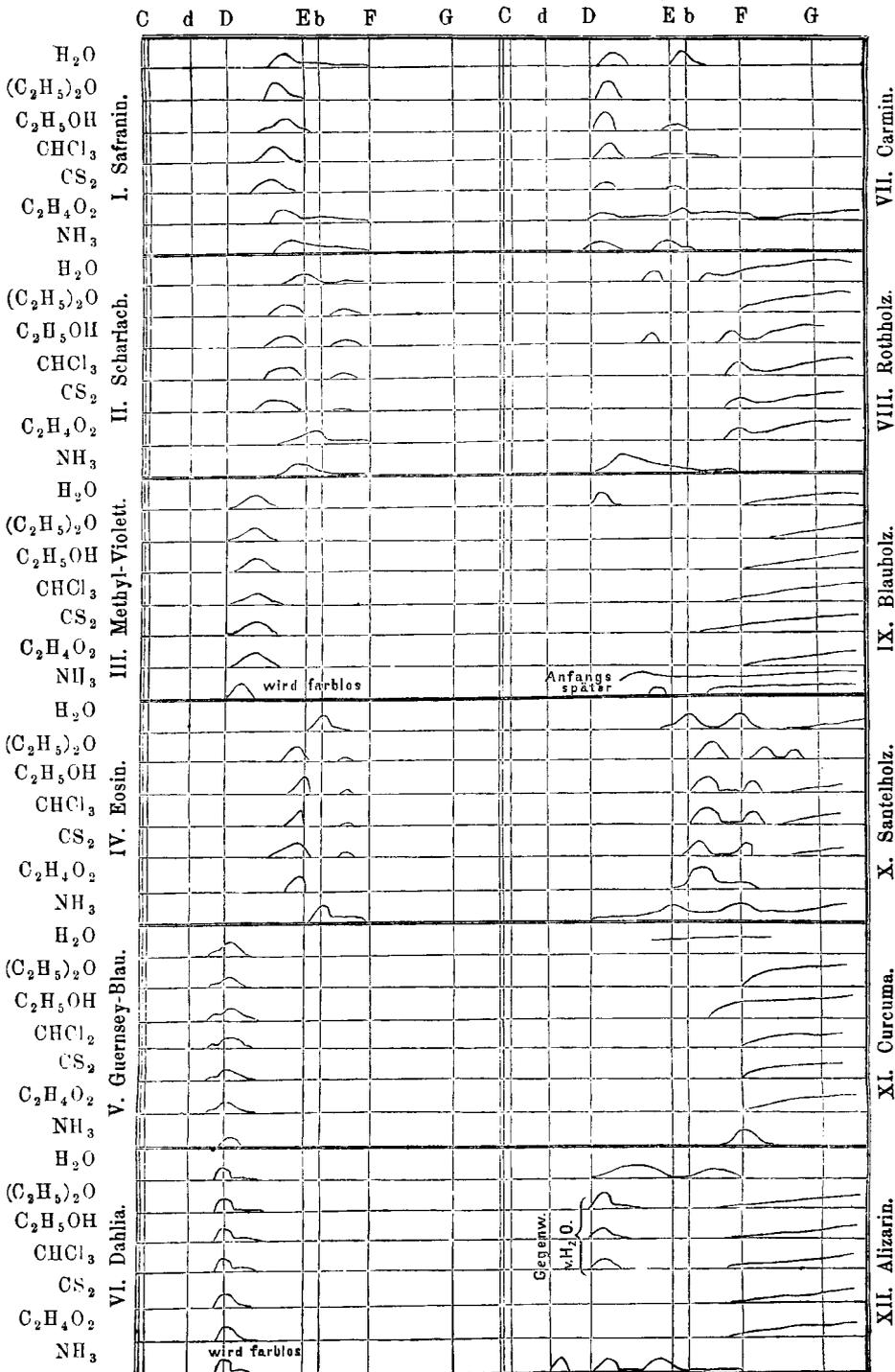
Ueber die eigenthümlichen Veränderungen der Purpurinspectra gebe ich hier hinweg in dem ich auf die früheren Mittheilungen⁴⁾ verweise. Bekannt ist die Veränderung, welche eine wässrige Carminlösung durch Zusatz von Ammoniak erfährt. Der Streifen auf *b* — wässrige Lösung — wird bei sämtlichen übrigen Gliedern der benutzten Reihe viel schwächer und liegt constant auf *Eb*, beim Aether fehlt er ganz, beim Chloroform dehnt er sich nach beiden Seiten etwas aus. Der Streifen bei *D* reicht fast bis an diese Linie, sein Maximum liegt aber beim Alkohol näher daran als beim Chloroform und Aether. Essigsäure bewirkt, dass beide Streifen in einander laufen und bei *G* eine Absorption eintritt. Die Spectra von Rothholz und Blauholz in den untersuchten Lösungen mögen hier, obwohl theil-

1) Die Farbstoffe habe ich so geordnet: I. Klasse, Abs. von *A—D*; II. Klasse, Abs. von *D—F*; III. Klasse, Abs. von *F—H*; IV. Klasse, Abs. von *A—F*; V. Klasse, Abs. von *D—H*; VI. Klasse, Abs. von *A—D* u. *F—H* zugleich; VII. Klasse, Abs. von *A—H*

2) Die ätherische u. alkohol. Lösungen fluoresciren stark nach Orange.

3) Die ätherische u. alkohol. Lösungen fluoresciren stark nach Gelbroth.

4) Diese Berichte IX, 1642, 1845; X, 195.



weise bekannt, nochmals verzeichnet werden. Am meisten von den damals untersuchten Farbhölzern zeichnet sich das Santelholz durch die Mannigfaltigkeit seiner Spectra aus. Die strohgelbe, alkoholische Flüssigkeit mit Alkohol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff verdünnt, liefert einen Absorptionsstreifen auf $\frac{b}{2} F$, und einen zweiten dicht an F nach G zu. Bei G tritt geringe Verdunkelung auf. In der stark mit Wasser verdünnten Probe sind ebenfalls zwei Streifen wahrnehmbar, beide sind aber nach dem Roth hin verschoben. Im durchfallenden Lichte ist sie rosa, im reflectirten sehr stark trübe orange gefärbt. Mit Aether verdünnt zeigt das Santalin eine hellgelbe Farbe im durchgehenden, eine hellgrüne im reflectirten Licht. Ein Absorptionsstreifen lässt sich auf $\frac{b}{2} F$ und zwei zwischen F und G erkennen, von denen der im Violet aber nur schwach ist. (Vgl. Reinholz i. Erdmann-Kolbe Bd. 105, S. 358 ff.) Wenig Wasser bringt bei den sämtlichen Proben keine Aenderung hervor. Die essigsäure Lösung hat einen Stich von Rosa nach Violet in der Farbe. Ihr Spectrum liefert nur einen Streifen auf b , der sich, schwächer werdend, bis hinter F ausbreitet. Ammoniak löscht das Spectrum von D bis hinter G aus, es lassen sich aber zwei Max. auf E und F erkennen. Die Farbe ist bräunlich. Auch der Curcuma-Farbstoff lässt sich dem Kundt'schen Gesetz nicht unterordnen. Die Absorption, nicht durch Streifen charakterisirt, beginnt nur beim Alkohol auf $\frac{bF}{2}$, in den übrigen Proben gleichmässig bei F . Die ätherische Lösung hat eine mehr grünliche Farbe und fluorescirt viel stärker von Gelb nach Grün, als die alkoholische. Ammoniak bewirkt bekanntlich eine starke Bräunung, zugleich aber auch das Auftreten eines Streifens auf F .

Endlich mag auch noch das sehr auffallende Verhalten von Alizarin hier vorübergehend erwähnt werden. Während es mit viel Wasser zwischen D und F Absorption hervorruft — wobei sich ein Maximum der Verdunkelung zwischen D und E und ein zweites zwischen b und F zeigt, bleibt in allen übrigen Proben der rothe und grüne Theil des Spectrums fast bis F hin licht. Dabei beginnt aber die Absorption näher an b , als in Alkohol und den übrigen Medien. Hat man dagegen wenig Wasser in Lösung, so tritt ein sehr deutlicher Streifen zwischen D und E auf, der nach dem Roth hin scharf, nach dem Violet hin nur unscharf begrenzt ist. Beim Schwefelkohlenstoff allein ist diese Erscheinung nicht zu beobachten. Essigsäure verändert Farbe und Spectrum nicht. Ammoniak dagegen veranlasst bei hinreichender Verdünnung (natürlich mit Ammoniak selbst) die bekannte violette Farbe und das Auftreten von 3 Streifen bei C , D und E , der erste ist beiderseits ganz scharf begrenzt, die beiden andern stehen durch

eine schwache Absorption in Verbindung und an den dritten schliesst sich eine Verdunkelung bis *F*. Die übrigen Theile des Spectrums sind hell. Fügt man nun etwas Wasser hinzu, so verschwindet der Streifen bei *C* und es bleibt nur eine Absorption zwischen *D* und *F*.

Wieck bei Gützkow, im April 1878.

287. F. Frerichs: Ueber Didym und Lanthan.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Cleve hat im vorigen Hefte dieser Berichte S. 910 eine von Smith und mir an seiner Arbeit über Lanthan und Didym geübte Kritik mit Angriffen beantwortet, welche sich auf Versuche stützen, die Cleve erst noch anzustellen beabsichtigt, und welche u. a. die Manganate, Permanganate, Seleniate, Phosphate, Arsenite u. s. w. umfassen sollen.

Demnach scheint es angezeigt, eine Erwiderung auf diese Angriffe bis zu dem Zeitpunkte zu verschieben, an welchem das Ergebnis der in Aussicht gestellten Versuche vorliegt. In Bezug auf drei wirkliche Versuchsergebnisse, in denen die Cleve'schen Angaben von den unserigen abzuweichen scheinen, sei bemerkt, dass

1) unser Fluorwasserstofffluorid, von welchem Cleve behauptet, es sei neutrales Fluorid mit Krystallwasser gewesen, wirklich die von uns angegebene Zusammensetzung hat. Eine in den letzten Tagen im hiesigen Laboratorium, mit einem von mir aufbewahrten Präparate ausgeführte Analyse hat unsere Angaben aufs Neue bewiesen.

2) Die Behauptung Cleve's, die von uns aufgestellte Formel für die Borate beider Elemente $\text{Di}_2(\text{B}_4\text{O}_7)_3$ resp. $\text{La}_2(\text{B}_4\text{O}_7)_3$ sei unwahrscheinlich, ist nicht begründet. Dass Cleve in einem Borate, welches, wie er selbst zugiebt, durch Carbonat verunreinigt war etwa 10 pCt. mehr Lanthan gefunden hat, kann für die Nichtexistenz der von uns gefundenen Verbindung Nichts beweisen. Haben wir doch vorstehende Zusammensetzung durch 4 übereinstimmende Analysen festgestellt.

3) Das von uns beschriebene Cyanid, von welchem Cleve auf das Bestimmteste versichert, es sei nur Hydroxyd oder Carbonat gewesen, weil er solches durch Fällen einer Lanthansalzlösung mit (käuflichem?) Cyankalium erhalten habe, enthält wirklich Cyan, wie ich mich heute nochmals überzeugen konnte. Es wurde aber auch mit Cyankalium bereitet, welches mit der grössten Vorsicht hergestellt und völlig frei von Kaliumcarbonat war.

Göttingen, 22. Mai 1878.