

Aus dem Chlorverlust und dem Iridium:

$$29.291 : 39.880 = 141.828 : x = 193.100.$$

Das Mittel aus den acht Bestimmungen des Kalisalzes ist demnach  
193.094

und das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen:

193.220

oder, wenn man, wie dies meist geschieht,  $H = 1$  setzt:

192.744.

Nach dem Berzelius'sehen Atomgewichte (= 196—198) betrüge der Iridiumgehalt des Kaliumiridiumchlorids 40.51 pCt. statt 39.98 pCt., eine Differenz, die unmöglich auf Beobachtungsfehlern beruhen kann, sondern in der Unreinheit des Berzelius'schen Materials sowie in dem oben erwähnten Verhalten des Kaliumiridiumchlorids bei der Reduction im Wasserstoff ihren Grund haben dürfte, indem Berzelius nur den Gewichtsverlust, nicht aber den Iridium- oder Chlorkaliumgehalt seines Salzes bestimmte, und ausdrücklich angibt, sein Iridium habe Osmium enthalten<sup>1)</sup>.

#### 466. J. Landauer: Zur Kenntniss der Absorptionsspectra.

(Eingegangen am 8. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### I. Das Safranin.

Als Beitrag zur Beurtheilung der Frage, ob jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe<sup>2)</sup> oder ob dieser Satz in Bezug auf Absorptionsspectra nur unter grossen Einschränkungen giltig sei<sup>3)</sup>, theile ich im Folgenden aus einer noch nicht abgeschlossenen Reihe von Versuchen die Beobachtungen über das spectralanalytische Verhalten des Safranins mit.

Die Salze des Safranins<sup>4)</sup> zeigen bekanntlich die merkwürdige Reaction, dass die rothe Farbe ihrer Lösung auf Zusatz von concentrirten Säuren, besonders von Schwefelsäure, in violett, indigoblau, blaugrün und zuletzt in smaragdgrün übergeht. In umgekehrter Reihenfolge tritt der Farbenwechsel auf, wenn Safranin in starken Säuren gelöst und der Flüssigkeit allmählich Wasser zugefügt wird.

Bei der spectroscopischen Betrachtung dieser Lösungen stellte sich heraus, dass jeder der erwähnten Farben ein eigenes Spectrum zukommt. Die grüne Lösung löscht die violetten, blauen und rothen Strahlen aus, die blaugrüne verbält sich ebenso bis auf die Nichtabsorption eines Theiles der rothen Strahlen; die blaue Lösung

1) l. c., S. 469.

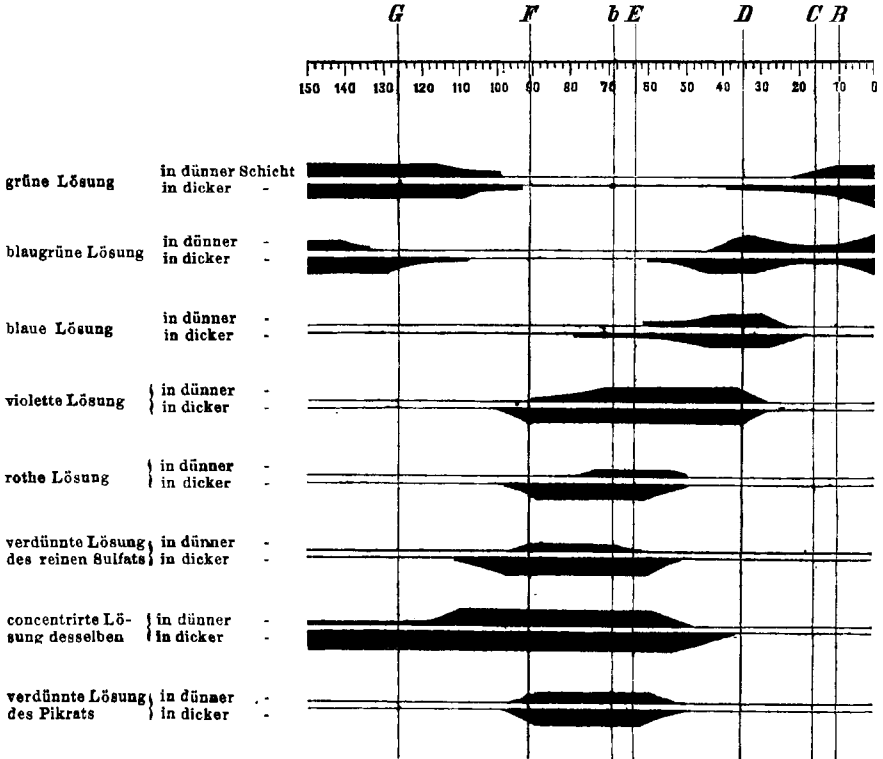
2) Moser, Pogg., Ann. 160, 177; diese Berichte XI, 1416.

3) Vogel, diese Berichte XI, 1369 und 1562.

4) Hofmann und Geyger, diese Berichte V, 531.

nimmt nur gelbes Licht hinweg und je mehr die Farbe durch Wasserzusatzen ins Violette und Rothe umschlägt, geht die Absorption auf den grünen Theil des Spectrums über.

Die untenstehende Abbildung zeigt diese Spectra in verschiedenen dicken Schichten <sup>1)</sup>.



Diese auffallende, mit dem Farbenwechsel der Lösungen einhergehende Veränderung des Spectrums liess es wünschenswerth erscheinen, die Ursache der „Wandlungen“ festzustellen. Bei der Schwierigkeit, die einzelnen Produkte zu isoliren und der Analyse zugänglich zu machen, konnte nur aus dem äusseren Verhalten der Lösungen eine Erklärung gewonnen werden. Aus diesem Verhalten scheint mit Sicherheit hervorzugehen, dass von den nahe liegenden Ursachen, Entstehung verschieden saurer Salze oder verschiedener Hydrate, das letzte Moment massgebend ist. Der Farbenwechsel

<sup>1)</sup> Um Lösungen schnell in verschieden dicken Schichten beobachten zu können, empfiehlt sich die Benutzung des von Bunsen für Flammenreactionen angegebenen hohlen Prismas für Indigolösung, das man horizontal oder vertical in einen Halter spannt.

entsteht nämlich auch bei dem Eindampfen der Lösungen und wird dann durch Zusatz von Wasser wieder in umgekehrter Reihenfolge hervorgerufen. Besonders charakteristisch verhält sich das Sulfat; Fließpapier, das mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes getränkt und durch Erwärmen bis zur Grünfärbung getrocknet ist, zieht, an der Luft liegend, schnell Feuchtigkeit an und wird blau und auf Zusatz eines Tropfen Wassers roth. Benetzt man das bis zur Grünfärbung getrocknete Papier direct mit einem Tropfen Wasser, so tritt sofort ein rother mit einem tiefblauen Ring umsäumter Fleck hervor. Aus dieser sprungweisen Entstehung der Farben darf weiter geschlossen werden, dass drei Hydrate (eventuell ein wasserfreies Salz und zwei Hydrate) bestehen und dass die ferner beobachtete blaugrüne und violette Färbung aus Gemischen von zwei anderen Modificationen herrührt.

Die Annahme von verschiedenen Hydraten im Gegensatz zu verschieden sauren Salzen wird noch durch die grosse Menge Säure bestätigt, welche erforderlich ist, die Wirkung eines geringen Wasserzusatzes zu paralyisiren.

Die Safraninsalze zeigen mithin in erhöhtem Maasse die bei Kobaltverbindungen, namentlich bei dem Kobaltchlorür beobachteten Erscheinungen.

Wenn das Absorptionsspectrum für die Natur einer Verbindung völlig charakteristisch sein soll, so muss es auffallen, dass eine so geringe Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie sie in der Bindung von Hydratwasser besteht, eine so wesentliche Veränderung der optischen Eigenschaften hervorbringt. Es ist dies um so bemerkenswerther als eigentliche Derivate von färbenden Basen oder Säuren keinerlei Verschiedenheiten zu zeigen pflegen. Auch die rothgefärbten Lösungen der Safraninsalze zeigten vor dem Spectroskop weder unter sich noch beim Vergleich mit der freien Base irgend welchen Unterschied. Von den untersuchten Salzen: dem Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat, Tartarat und Pikrat bietet das letztere einiges Interesse, weil bei demselben der bisher nicht näher untersuchte Fall einer Verbindung zwischen färbender Säure und färbender Base zur Beobachtung kam <sup>1)</sup>. Das Pikrat, welches trotz seiner Schwerlöslichkeit heissem Wasser eine zur spectroscopischen Betrachtung genügende Färbung verleiht, bot daher nicht die bisher bei Farbge-

---

<sup>1)</sup> Das Methylrosanilinpikrat, dessen Spectrum Hr. Vogel beschrieben hat, kann hier nicht in Betracht kommen, weil die grüne Farbe der Lösung an und für sich eine Auslöschung der violetten und blauen Strahlen erwarten lässt und diese Absorption auch bei dem gleichzeitig untersuchten und analog zusammengesetzten Jodgrün angetroffen ist. — Noch weniger können die von Melde (Vogel Handbuch p. 212) untersuchten Körper hier in Frage kommen, weil bei diesen voraussichtlich eine chemische Zersetzung stattgefunden hat.

mischen (in denen allerdings die Bestandtheile ohne chemische Wirkung auf einander waren) gemachte Wahrnehmung, dass die Spectra der Componenten zum Vorschein kommen.

Um die spectroscopische Unerkennbarkeit der an eine färbende Base gebundenen Pikrinsäure durch ein anderes Beispiel zu bestätigen, wurde das Pikrat des Rosanilins dargestellt und untersucht. Dasselbe gleicht in seinem Aeussern dem Fuchsin, ist aber in Wasser schwer löslich. Die leicht zu erhaltene Lösung in Alkohol erwies sich vor dem Spectroskop identisch mit alkoholischer Fuchsinlösung und zeigte im violetten und blauen Theil des Spectrums keine, die Pikrinsäure andeutende Absorption <sup>1)</sup>.

Fasst man die durch diese Beobachtungen gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen zusammen, welche wir der unermüdllichen Thätigkeit des Hrn. Vogel verdanken, insbesondere mit der Wahrnehmung, dass vollkommen verschiedene Körper oft das gleiche Spectrum haben, so wird man nicht nur mit Hrn. Vogel Einschränkungen für die Gültigkeit des Satzes, dass jede chemische Verbindung ihr eigenes Spectrum habe, verlangen können, sondern annehmen dürfen, dass die Absorptionsspectra nur in so weit über die Bestandtheile einer Verbindung Aufschluss geben, als überhaupt die Farbe eines Körpers für seine chemische Zusammensetzung charakteristisch ist, wobei zur genauen Feststellung der Farben das Spectroskop die Dienste leistet, welche das Mikroskop für die Feststellung der Formen so werthvoll machen.

Braunschweig, October 1878.

#### 467. C. Hensgen: Einwirkung von trockener, gasförmiger Salzsäure auf Sulfate.

##### IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums Carlsruhe.]  
(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf die wasserhaltigen krystallisirten Sulfate wird meist nur an der Oberfläche oder bis zu einer gewissen Tiefe eine Veränderung hervorgebracht, da die darunter liegenden Schichten von den entstehenden Zersetzungsprodukten umhüllt und auf diese Weise vor weiterer direkter Einwirkung geschützt werden.

Derartige Fälle treten hauptsächlich da ein, wo das Krystallwasser nicht hinreicht, beim Schmelzen die Krystalle selbst vollkommen lösen zu können. Ich habe es daher für zweckentsprechend gefunden

<sup>1)</sup> Ueber die Verbindung anderer färbender Säuren und Basen untereinander sind Versuche im Gange, deren Ergebnisse später mitgetheilt werden.