

Es lässt sich leicht erwärmen, ohne ein Sublimat zu geben. Wasser zersetzt es unter Bildung des Carbinols.

0.1619 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1973 g AgCl nach der Kalkmethode. — 0.2013 g Sbst.: 0.3569 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>SCl.FeCl<sub>3</sub>. Ber. C 48.47, H 2.76, Cl 30.15.

Gef. » 48.34, » 3.05, » 30.46.

Das Cadmiumbromiddoppelsalz krystallisirt in dunkelrothen breiten Nadeln, das Quecksilberchloridsalz in ebenso gefärbten Prismen.

Das Tribromid krystallisirt sehr leicht in dunkelrothen Nadeln vom Schmp. ca. 180°.

Wir dehnen die Untersuchung auf Oxy- und Amido-Derivate der beschriebenen Körper aus. Die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid führt zu den quartären und tertiären Salzen, deren Basen in Form von Benzyliden-Dihydroacridin und -Xanthen auftreten, und im ersten Falle mit der von Decker und Hock<sup>1)</sup> aus den Benzyl-Acridinhalogenalkylaten gewonnenen identisch ist, worüber wir demnächst berichten werden. Mit Methylmagnesiumjodid entsteht Methylxanthoniumjodid u. s. w.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 442. H. Decker: Ionisation von Chromophoren.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie ist eine Anzahl von Elementen bekannt, deren Jodide stärker und lebhafter gefärbt sind als die Bromide und diese ihrerseits als die Chloride. Ist das Halogenid ein wasserlösliches, ionisierbares Salz, so müssen die Lösungen bei genügender Verdünnung, da die Jod- und Brom-Ionen nicht gefärbt sind, die Farbe des Metallions haben und farblos sein, wenn dieses nicht gefärbt ist. In letzterem Falle lässt sich die Menge des nicht ionisierten Salzes bei jeder Verdünnung und Temperatur in der Lösung colorimetrisch bestimmen. Es wäre eine dankbare Aufgabe, die zahlreichen bekannten Fälle, wo gefärbte anorganische Jodide und Bromide in Wasser farblose oder schwächer gefärbte Lösungen geben, von diesem Gesichtspunkte aus zu ordnen und durch Stichproben nach einer der bekannten Methoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades zu kontrollieren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1564 [1904].

Hier will ich auf eine Anzahl von ähnlichen Fällen aus dem Gebiete der organischen Chemie, auf die ich im Laufe von anderen Arbeiten gestossen bin, hinweisen. Gewisse Ammonium-, Oxonium- und Thionium-Jodide (und -Bromide), die im festen Zustande gefärbt sind, lösen sich farblos in viel Wasser oder zeigen eine bedeutende Abschwächung der Färbung, die dann auch den anderen farbneutralen Salzen zukommt und dem Ion zuzuschreiben ist. Das Jod und Brom bilden also mit dem 5-werthigen Stickstoff und dem 4-werthigen Sauerstoff und Schwefel chromophore Gruppen. Dieses trifft jedoch nur dann zu, wenn der Stickstoff etc. im aromatischen Ringe steht; die durch aliphatische Reste substituirten Ammoniumjodide sind farblos; Ebenso sollen die aromatischen Reste nur am Stickstoff stehen und nicht einen Ring mit ihm bilden z. B.: Dimethyldiphenylammoniumjodid<sup>1)</sup>. Dagegen ist schon das Pyridiniumjodmethylat im Gegensatz zum Chlorid gelb gefärbt. Das Chinolin und Isochinolin zeigen die Erscheinungen noch deutlicher: die Jodalkylate sind citronen- bis honig-gelb gefärbt. Durch Einführung von Brom und Nitrogruppen in den Kern gelangt man zu orange- bis dunkelgranat-rothen Körpern. Ich verweise<sup>2)</sup> hier auf eine frühere Zusammenstellung der Färbung dieser Jodmethylate. Neuerdings habe ich auch das 6.8-Dinitrochinolinjodmethylat dargestellt, das schwarzrothe Nadeln bildet, die eine farblose Lösung geben.

Statt die Versuche bei jedem einzelnen Falle zu erwähnen, ziehe ich es vor, hier einen typischen zu schildern. Dazu eignet sich das granatrothe, prachtvoll krystallisirte 5-Nitrochinolinjodmethylat. (Das entsprechende Chlorid ist kaum merkbar gelb gefärbt.) Zwei gleich-grosse, cylindrische Gefässe stehen auf einer weissen Unterlage und werden mit gleichen Volumina concentrirter, alkoholischer oder wässriger (womöglich wende man übersättigte Lösungen an) Jodidlösung zu  $\frac{1}{50}$  gefüllt. Bringt man nun in das erste Gefäss Alkohol und in das zweite das gleiche Volumen Wasser, so sieht man in der Richtung der Achse des Cylinders die weisse, nun roth erscheinende Unterlage im ersten Falle sich wenig verändern, im zweiten verblassen und verschwinden, entsprechend der Thatsache, dass Alkohol die Ionisation nicht wie Wasser hervorruft. Diese Methode wird sich leicht zu einer quantitativen und mithin für das Ionisationsphänomen überhaupt ausarbeiten lassen.

Sehr demonstrativ für die Ionisation von Chromophoren in wässriger Lösung ist folgender, mit demselben Jodid auszuführender Versuch. Es ist in Chloroform, wenn auch sehr schwer, mit himbeer-rother Farbe löslich. Die Verdünnung mit noch so viel Lösungsmittel

<sup>1)</sup> Gadomska und Decker, diese Berichte 36, 2488 [1903].

<sup>2)</sup> H. Decker, Ueber einige Ammoniumverbindungen, diese Berichte 24, 1984 [1891].

verändert nicht die Farbe; versetzt man aber die möglichst concentrirte, stark gefärbte Lösung mit Wasser und schüttelt um, so tritt vollkommene Entfärbung ein. Das Wasser hat dem Chloroform das gefärbte Jodid entzogen und es in farblose Jod- und Nitrochinolinmethylum-Ionen verwandelt. In vielen Fällen ist die umgekehrte Erscheinung auffallend: eine farblose oder schwach gefärbte Lösung scheidet dunkel gefärbte Krystalle aus.

Die substituirten Chinoline, die farblose Ionen und deutlich gefärbte Jodide zeigen, sind zur Verfolgung der hier geschilderten Verhältnisse am bequemsten<sup>1)</sup> und werden sich auch zur quantitativen Messung des Einflusses der Temperatur auf die Ionenbildung verwenden lassen.

Der Uebergang von der Chinolinreihe zur Acridinreihe verursacht bereits eine so grosse Erhöhung der farbbildenden Elemente, dass das Methylacridiniumion eine gelbe Färbung besitzt und dementsprechend auch alle farbneutralen (Chloride, Nitrate etc.) Salze so gefärbt sind. Das Bromid ist orange gefärbt und das Jodid ist roth; in verdünnter Lösung besitzen sie aber nur die gelbe Farbe des Ions.

Die Einführung einer Phenylgruppe verstärkt die Farbe: Das *ms*-Phenylacridin ist selbst ein schwach gefärbter Körper; seine farbneutralen, tertiären und quartären Salze sind ausgesprochen gelb gefärbt, und Letztere färben auch die thierische Faser an. Die Bromide sind orange, die Jodide beinahe schwarz, in dünner Schicht roth. Auch hier beobachtet man dieselben Erscheinungen beim Verdünnen mit Wasser. Dieser Fall ist insoweit von Interesse gewesen, als die quartären Phenylacridinsalze mit dem tertiären Phenylxanthonium- und Thioxanthonium-Salze einen weitgehenden Parallelismus der Eigenschaften besitzen, wie in der voranstehenden Abhandlung von H. Bünzly<sup>2)</sup> und mir gezeigt worden ist. Es hat sich nun erwiesen, dass die Jodide und Bromide dieser Oxonium- und Thionium-Basen ebenfalls dunkler und stärker gefärbt sind als die farbneutralen Salze oder die verdünnten Lösungen, dass also nicht das in diesen Reihen übrigens schon zuerst stark gefärbte Ion allein daran schuld sein kann, sondern die chromophoren Gruppierungen



<sup>1)</sup> In den niederen Reihen (Pyridin) sind die Jodide zu wenig gefärbt. in den höheren (Acridin etc.) ist bereits das Ion gefärbt, was der Einfachheit des Phänomens Einbusse thut. Es sei hier noch bemerkt, dass die tertiären Jodide dieselbe Färbung wie die quartären haben; es ist schon deshalb nicht angezeigt, ihnen eine abweichende Structur zuzuschreiben. Die Hydrolyse, die sie schon in der Chinolinreihe, noch mehr in den höheren Reihen erleiden, verhindert, das Ionisationsphänomen zu beobachten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2931 [1904].

In der der erwähnten Abhandlung beigelegten Tabelle sind die Farbunterschiede der drei Halogene Salze zu ersehen; sie sind in den concentrirten Lösungen und in den Chloroformlösungen noch gut zu beobachten, verschwinden aber beim Verdünnen mit Wasser.

Es kann hier nur darauf verwiesen werden, dass die Literatur eine grosse Anzahl zerstreuter Angaben über gefärbte Ammonium- und Oxonium-Jodide und -Bromide enthält, deren verdünnte Lösungen und die Chloride gar nicht oder schwächer gefärbt sind. Sie gehören alle unter den hier entwickelten Gesichtspunkt.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 443. Hugo Kauffmann: Ueber Fluorescenz. Ueber das Ringsystem des Benzols.

[VI. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Der Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Constitution liegt noch vollständig im Unklaren. Von R. Meyer<sup>1)</sup> und von Hewitt<sup>2)</sup> sind wichtige systematische Untersuchungen ausgeführt worden, die die Frage wesentlich gefördert haben. ohne dass es den beiden Forschern gelungen wäre, alle diejenigen Umstände kennen zu lernen, die bedingend für das Zustandekommen der Fluorescenz sind. Auch Armstrong<sup>3)</sup> lieferte werthvolle Beiträge. In Folgendem soll eine Reihe von Versuchen mitgetheilt werden, die gestatten, einen weiteren wichtigen Schritt in der Lösung der Frage zu machen.

1. Schon seit Beginn meiner Versuche mit Tesla-Strömen fiel mir auf, dass die hauptsächlich auftretende Farbe der Luminescenz, nämlich violett-blau, dieselbe ist, welche auch bei der Fluorescenz so ausserordentlich häufig ist. Dies gab die Veranlassung, gerade Stoffe mit dieser Fluorescenz den Tesla-Strömen auszusetzen. Dabei wurde beobachtet: erstens, dass violett fluorescirende Stoffe Dämpfe liefern, die unter dem Einfluss von Tesla-Strömen leuchten, und zweitens, dass die Farbe der Luminescenz mit der der Fluorescenz übereinstimmt. — Die Stoffe, die zum Nachweis dieser Regelmässigkeit benutzt worden sind, entstammen den verschie-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 468 [1891].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 1 [1900].

<sup>3)</sup> Chem. News 88, 89 [1903].