

so daß im Einklang mit unserer Theorie bei der Reaktion benzolsulfinsaures Natrium und *symm.* Äthan-tetracarbonsäureester entstehen müßten. Die Durchsicht der Literatur zeigte uns indessen, daß Kohler und Mac Donald¹⁾ bei der Umsetzung von Natrium-Malonsäureester mit *p*-Toluol-sulfonsäurechlorid bereits *p*-toluolsulfinsaures Natrium und Äthan-tetracarbonsäureester erhalten und so eine überraschende Bestätigung unserer Theorie erbracht haben.

Wir sind jetzt damit beschäftigt, den Einfluß zu untersuchen, den wechselnde Negativität in den beiden Teilen eines Säurehaloids auf den Verlauf analoger Reaktionen ausübt, und wir hoffen, hierbei noch weiteres Beweismaterial zugunsten unserer Theorie zu gewinnen.

Harvard University, 23. Oktober 1912.

9. Richard Meyer und Otto Fischer: Spektrographische Studien in der Triphenylmethan-Gruppe.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. November 1912.)

Vor etwa Jahresfrist²⁾ haben wir Mitteilung gemacht über die Absorptionsspektren von Alkalisalzen der Phthaleine und verwandter Verbindungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich. Wir hofften, dadurch der Frage nach der Ursache der bekannten Tatsache experimentell näher zu kommen, daß nur solche chinoiden Verbindungen der Triphenylmethan-Reihe wahren Farbstoff-Charakter besitzen, welche außer der chromophoren Chinongruppe mindestens eine auxochrome Gruppe in *para*-Stellung zum Methan-Kohlenstoffatom enthalten. Für dieses zunächst rein empirisch aufgefundene Gesetz hat Adolf Baeyer durch seine Vibrations-Hypothese eine theoretische Erklärung versucht³⁾. Es war aber zu bedenken, daß die empirische Regel im wesentlichen aus der Erfahrung der Farbstoff-Chemiker abgeleitet war; spektroskopische Beobachtungen lagen nur ganz vereinzelt vor, und sie erstreckten sich nur auf den sichtbaren Teil des Spektrums.

Wir haben mit Hilfe eines Quarz-Spektrographen⁴⁾ die Untersuchungen auf den ultravioletten Bezirk ausgedehnt. Dabei ergab

¹⁾ Am. 22, 227.

²⁾ B. 44, 1944 [1911].

³⁾ A. 354, 163 [1907].

⁴⁾ Dieser Apparat war aus den Mitteln der an der Braunschweiger Technischen Hochschule bestehenden Nitzschke-Stiftung angeschafft.

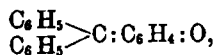
sich, daß die Alkalisalze der Phthaleine sämtlich, außer dem schon bekannten Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum¹⁾, noch einen kleineren im Ultraviolett besitzen. Im übrigen verliefen die Spektralkurven der wahren Phthaleinsalze durchaus ähnlich, wodurch die schon früher auf Grund des spektroskopischen Verhaltens geschlossene Gleichheit ihrer Konstitution Bestätigung fand.

Von ganz anderer Art waren die Spektren der Alkalisalze des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalids. Sie wiesen nur eine einseitig begrenzte Absorption auf, welche beim Oxyphenylphthalid ganz im Ultraviolett lag, beim Oxydiphenylphthalid zum größten Teil. Hierin konnte eine Stütze für die Auffassung Baeyers erblickt werden. Zugleich wurde aber die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die erhaltenen Kurven dem Anfang der Phthalein-Kurven entsprechen, und daß vielleicht eine zweiseitige Absorption jenseits der Grenzen unserer Beobachtung noch vorhanden sein könnte. Deshalb stellten wir schon damals die Ausdehnung der Untersuchung auf andere, ähnlich konstituierte Triphenylmethan-Derivate, wie Fuchson, Fuchsonimoniumsalz usw., in Aussicht.

Die beabsichtigten Versuche sind inzwischen durchgeführt worden. Wie aus Nachstehendem ersichtlich, haben sie die Vibrations-Hypothese, welche bei ihrer Aufstellung die damals bekannten Tatsachen einleuchtend erklärte, nicht bestätigt.

Die Anordnung und Ausführung der Versuche war wesentlich dieselbe wie früher, ebenso die graphische Darstellung der Ergebnisse. In den nachfolgenden Diagrammen sind die Ordinaten die Logarithmen des Produktes aus Konzentration und Schichtdicke²⁾, die Abszissen die Wellenlängen in μ .

Es wurde zuerst das Fuchson,



untersucht und zwar in alkoholischer Lösung. Fuchson ist chinoid, enthält aber keine auxochrome Gruppe; es ist daher der Oszillation im Sinne Baeyers nicht fähig, und es sollte kein charakteristisches Spektrum haben, sondern nur eine einseitige Absorption. Diese Erwartung hat sich aber nicht bestätigt. Das Spektrum des Fuchsons (Fig. 1) ist von derselben Art wie das der Phenolphthaleinsalze nur gegen dieses stark nach der Richtung der kurzen Wellen verschoben. Es besteht aus einem größeren Absorptionsstreifen auf der Grenze

¹⁾ R. Meyer und K. Marx, B. 41, 2446 [1908].

²⁾ Näheres s. im experimentellen Teil.

des sichtbaren und des ultravioletten Teils und einem kleineren, der ganz im Ultraviolett liegt.

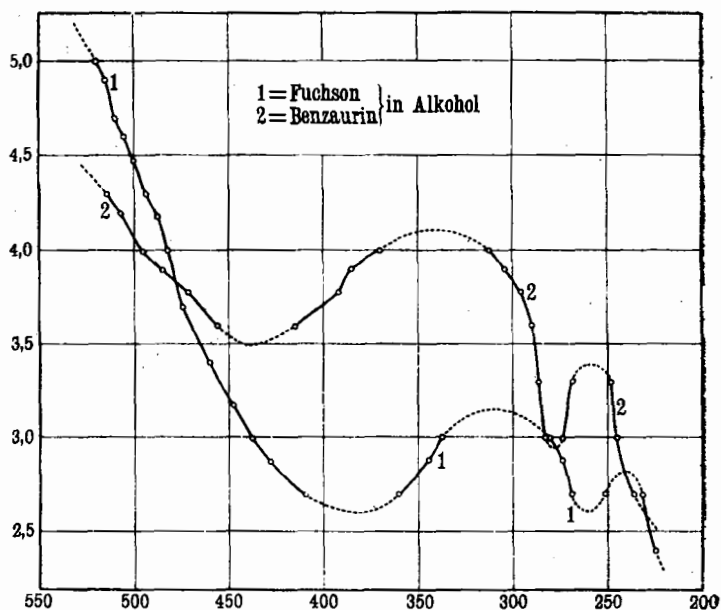
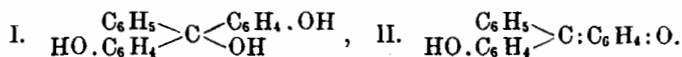


Fig. 1.

Benzaurin ist nach Döbners Analysen¹⁾ ein Carbinol (I), was mit seiner hochroten Farbe anscheinend im Widerspruch steht. Die rotvioletten Alkalisalze leiten sich offenbar von der chinoiden Form (II) ab:



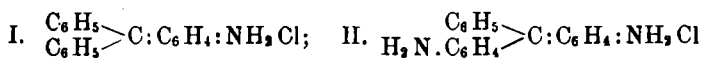
Vielleicht ist das freie Benzaurin im wesentlichen das Carbinol, dem aber eine kleine Menge chinoider Substanz in starrer Lösung anhaftet. Hierfür spricht das Verhalten seiner alkoholischen Lösung. Diese ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach gelb; erwärmt man sie, so wird die Farbe tiefer und geht in Orange über. Dieser Farbumschlag beruht offenbar auf einer Wasserabspaltung unter Bildung des Chinons aus dem Carbinol.

¹⁾ A. 217, 227 [1882]; 257, 70, Anm. [1890]; vergl. auch J. Herzig und P. Wengraf, M. 22, 606 [1902]; A. Bistrzycki und C. Herbst, B. 36, 2338 [1903].

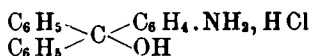
Von Eisessig wird Benzaurin schon in der Kälte orange gelöst, wobei der Eisessig offenbar gleich wasserabspaltend wirkt¹⁾. Da aber Eisessig von 250 $\mu\mu$ an kein Licht mehr durchläßt, so konnte eine Eisessiglösung nicht spektroskopiert werden. Es wurde daher für diesen Zweck eine heiße, alkoholische Lösung verwendet, welche während der Aufnahmen durch ein Sandbad warm erhalten wurde. Diese alkoholische Benzaurinlösung zeigte nun dasselbe Spektrum wie die alkoholische Fuchsonlösung, nur etwas in der Richtung der größeren Wellenlängen verschoben (Fig. 1).

Da Benzaurin in der Chinonform *p*-Oxy-fuchson ist, so führt die Vergleichung der beiden Spektren zu dem Schluß, daß die auxochrome Hydroxylgruppe nur farbvertiefend, »bathochrom« wirkt; weiter darf noch daraus gefolgert werden, daß Benzaurin in der heißen, alkoholischen Lösung tatsächlich als Chinon enthalten war.

Um diese Folgerungen weiter zu prüfen, wurde Fuchsonimoniumchlorid (I) und das Döbnersche Violett (II):



spektrographisch bearbeitet. Erstere Verbindung mußte, wie Benzaurin, als Carbinol



angewandt werden. Diese Substanz verhält sich ganz analog dem freien Benzaurin. Sie bildet hellorangefarbene Krystalle, die sich in Alkohol mit gelblicher Farbe lösen; beim Erwärmen wird die Lösung dunkler, offenbar infolge von Wasserabspaltung unter Bildung des Chinons²⁾. Wenn dies zutrifft und die aus den Beobachtungen am Fuchson und Benzaurin gezogenen Folgerungen richtig waren, so mußten Döbners Violett und salzsaures Fuchsonimonium-carbinol, letzteres in heißer, alkoholischer Lösung, dieselben Spektren zeigen nur etwas gegen einander verschoben. Wie das folgende Diagramm (Fig. 2) zeigt, ist das in der Tat der Fall: beide Spektren zeigen

¹⁾ Döbner hat mittels Essigsäureanhydrid ein Acetat des Benzaurins dargestellt, dessen Analysen zur Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ führten, was kaum verständlich ist; auch Herzog und Wengraf stellten das Acetat dar, machten aber etwas abweichende Beobachtungen bezüglich der Eigenschaften, während ihre Analysen mit denen von Döbner stimmen. Die Sache bedarf, wie schon Bistrzycki und Herbst bemerkten, der Aufklärung.

²⁾ Es wurden auch die alkoholischen Lösungen von Benzaurin und salzsaurem Fuchsonimonium-carbinol durch Äther und feste Kohlensäure abgekühlt, wodurch sie bedeutend heller, aber nicht farblos wurden.

zwei große und einen kleinen, wohl charakterisierten Absorptionsstreifen.

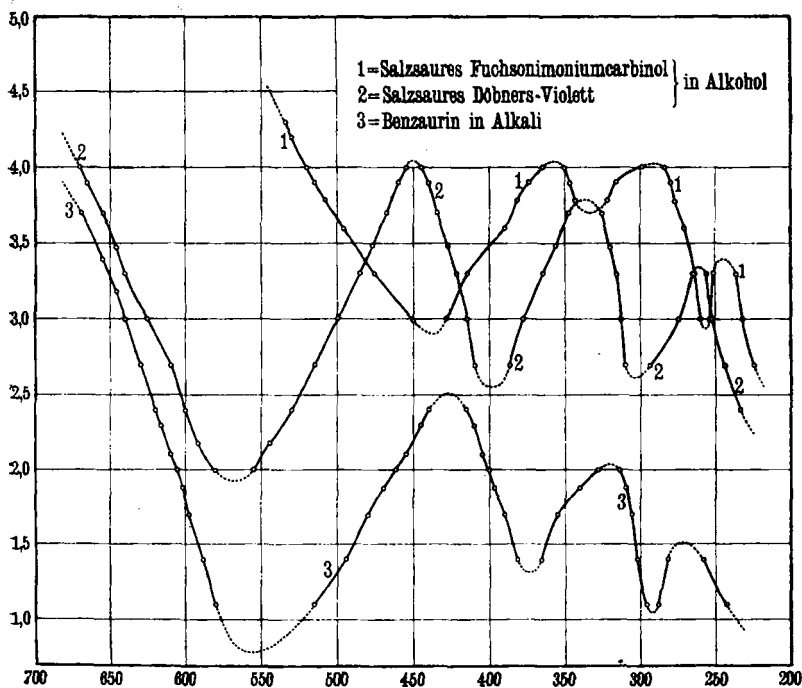


Fig. 2.

Nach Baeyers Beobachtung¹⁾ zeigt Döbners Violett und Benzaurin-Natrium im wesentlichen dasselbe Spektrum: beide bestehen — im sichtbaren Teil — aus einem nach beiden Seiten scharf begrenzten Balken zwischen Gelb und Grün.

Benzaurin-Natrium löst sich in Alkali mit derselben carmoisin-roten Farbe wie Phenolphthalein. Zu erwarten war daher, daß es auch dasselbe Spektrum zeigt, einen großen und einen kleinen Absorptionsstreifen. Es besitzt aber wie die Fig. 2 zeigt, drei Streifen, und ist in der Tat dem des Döbnerschen Violett vollkommen ähnlich.

Das Auftreten des dritten Absorptionsstreifens in den zuletzt besprochenen Spektren ist einigermaßen auffallend. Man könnte ja die Annahme machen, daß auch die Alkalisalze der Phthaleine drei Streifen

¹⁾ a. a. O. 156, 159

haben, und daß der dritte jenseits der spektrographischen Beobachtung liegt. Da aber die 4 untersuchten Phthaleine — Phenolphthalein, Tetrabrom-phenolphthalein, Fluorescein, Hydrochinon-phthalein — hierin übereinstimmen, so ist schon aus diesem Grunde solche Annahme wenig wahrscheinlich. Auch der Verlauf ihrer Kurven¹⁾, sowie die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen sprechen dagegen: die Phthaleine haben einen starken und einen viel schwächeren Streifen; dagegen hat Benzaurin zwei starke Streifen, Fuchsonimonium-Chlorid und Döbners Violett zwei starke und einen schwachen Streifen.

Daß dem Lactonring bzw. der Carboxylgruppe des Phenolphthalein-Natriums auxochrome Wirkung nicht zukommt, ist schon von Baeyer betont worden²⁾. Der Vergleich des Phenolphthalein- und Benzaurin-Spektrums führt zu dem Schluß, daß die Carboxylgruppe sogar antiauxochrom wirkt (siehe weiter unten). — Der Farbumschlag und das Auftreten des dritten Absorptionsstreifens beim Zusatz von Alkali zum Benzaurin sind schwer verständlich.

Wie man weiß, und worauf Baeyer noch ausdrücklich hinwies³⁾, sind sämtliche Triphenyl-carbinole farblos. »Färbung tritt nur infolge einer im Molekül stattfindenden Wasserabspaltung ein«. Was für die Carbinole gilt, mußte auch für die Triphenylmethane gelten. Sie sollten kein charakteristisches Spektrum zeigen. Das trifft wohl auch im allgemeinen für das sichtbare Licht zu, nicht aber für das Ultraviolett⁴⁾. Dies zeigen die folgenden Kurven (Fig. 3), welche einige der nebenbei erhaltenen Zwischenprodukte lieferten: *p*-Oxy-triphenylmethan, *p*-Dioxy-triphenylmethan und salzsaures *p*-Diamino-triphenylmethan in alkoholischer Lösung.

Die Fähigkeit auswählender Absorption, welche im sichtbaren Licht die Färbung bedingt, kommt also dem Triphenylmethan selbst zu, entsprechend den bekannten Darlegungen Hartleys über die Absorption des Benzolkerns.

Kommen wir nun nochmals auf das Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid zurück. Ihre Alkalisalze zeigen, trotz der wahrscheinlich chinoiden Konstitution, anscheinend nur einseitige Absorption, also noch einfachere Kurven als die untersuchten Triphenylmethane. Als Grund hierfür könnte man, wie bemerkt, einen antiauxochromen

¹⁾ B. 44, 1947 [1911].

²⁾ a. a. O. 154.

³⁾ ibid. 161.

⁴⁾ F. Baker, Soc. 91, 1494 [1907], stellte im Spektrum des Triphenylmethans einen Absorptionsstreifen fest; das von ihm gezeichnete Spektrum des Triphenyl-carbinols ist dagegen nur einseitig begrenzt.

Einfluß der Carboxylgruppe annehmen. Vielleicht beruht die Sache aber auf etwas anderem.

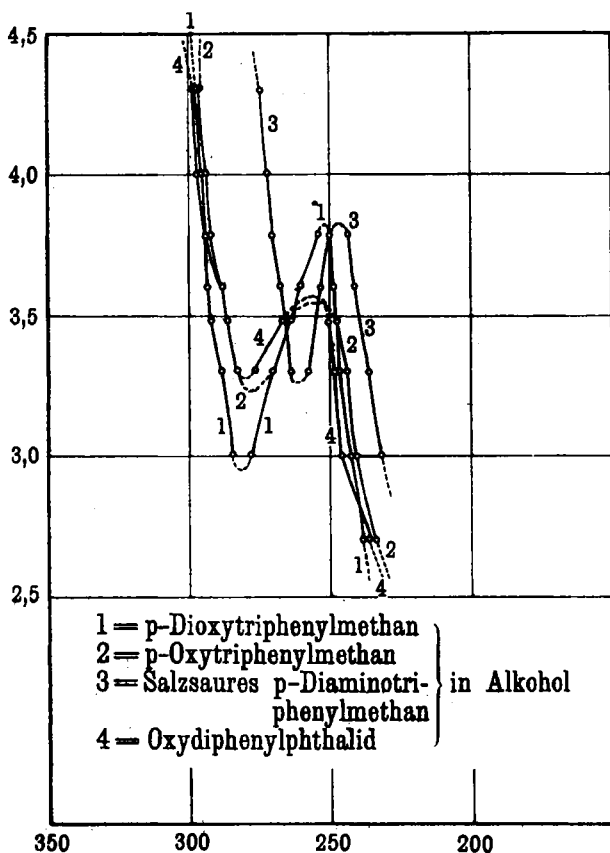


Fig. 3.

Erwärmt man die durch viel überschüssiges Alkali entfärbte Lösung des Phenolphthaleins zum Sieden, so tritt die ursprüngliche rote Färbung wieder auf, beim Abkühlen verschwindet sie aber. Diese Erscheinung beruht auf dem wechselseitigen Übergang des dreibasischen Carbinolsalzes in das zweibasische Chinon-Salz. Es wurde nun eine farblose Phenolphthalein-Alkalilösung hergestellt, diese mit fester Kohlensäure bis zu beginnender Krystallisation abgekühlt und spektroskopiert. Es wurde eine einseitig begrenzte Kurve erhalten, wie die des Oxyphenylphthalids, der sie sehr nahe und fast parallel verläuft (Fig. 4).

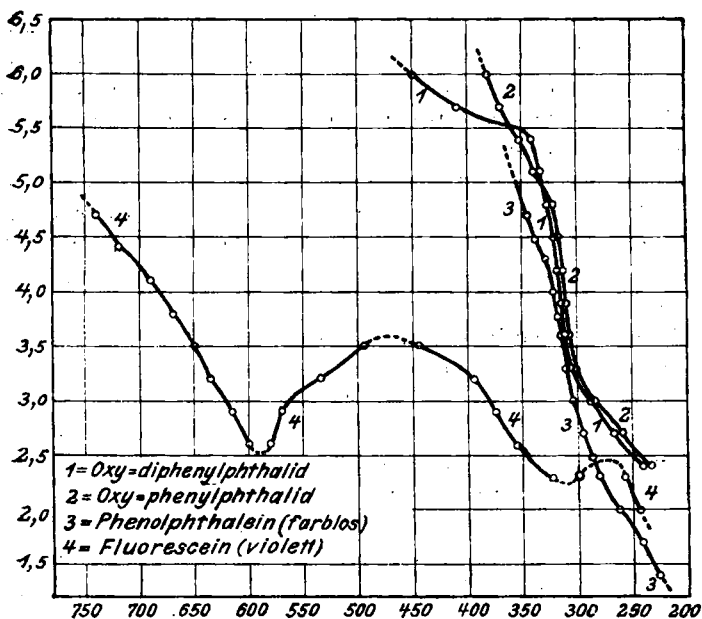
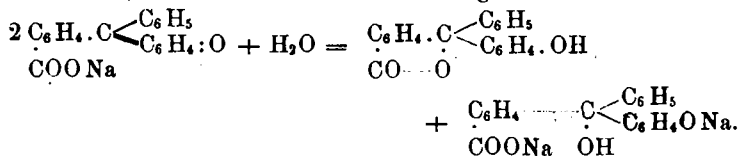


Fig. 4.

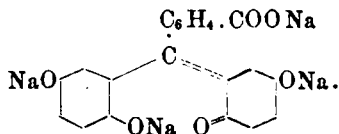
Infolgedessen konnte man auf die Vermutung kommen, daß Oxy-phenyl- und Oxydiphenylphthalid in den untersuchten Lösungen ihrer Alkalisalze gar nicht als Chinone, sondern als Carbinole enthalten waren. Dies wird durch die folgenden Beobachtungen unterstützt. Die neutrale rotgelbe Alkalisalz-Lösung des Oxydiphenylphthalids wird, ebenso wie die rote des Phenolphthaleins, durch überschüssiges Alkali in der Kälte entfärbt, und beim Erwärmen tritt die ursprüngliche Färbung wieder auf. Die Veränderung ist, wegen der viel weniger tiefen Farbe der Lösung, nicht so auffallend wie beim Phenolphthalein, aber doch deutlich genug. Läßt man ferner eine konzentrierte, neutrale Lösung von Oxydiphenylphthalid-Natrium — erhalten durch Kochen von Natronlauge mit überschüssigem Phthalid und Abfiltrieren — etwa fünf Minuten stehen, so hat sich, unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung, ein starker Niederschlag gebildet. Er verschwindet beim Aufkochen und die Lösung zeigt wieder dieselbe gelbe Farbe wie vorher. Der Niederschlag konnte nur freies Phthalid sein, entstanden nach der Gleichung:



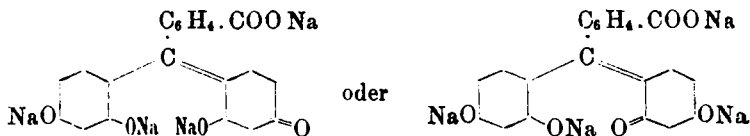
Beim Oxydiphenylphthalid ist also in der Kälte auch in neutraler Lösung die chinoide Form wenig beständig, mehr bei höherer Temperatur. Deshalb wurde noch die neutrale Lösung des Alkalisalzes in der Hitze spektroskopiert, aber sie gab auch ein einseitig begrenztes Spektrum. Und doch muß es zweiseitig sein, ähnlich dem der Phthaleinsalze, es liegt aber offenbar soweit im Ultraviolett, daß seine vollständige Beobachtung nicht mehr möglich war. — Das Spektrum des Oxyphenylphthalids würde noch weiter im Ultraviolett liegen, weshalb die beim Erwärmen ebenfalls schwach gelblich werdende Alkalisalzlösung nicht weiter untersucht wurde.

Die zunächst auffallende Tatsache, daß die einfachen Oxy- und Amino-triphenylmethane anscheinend ein besser charakterisiertes Spektrum geben als Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid-Natrium, erklärt sich vielleicht durch die sehr geringe Ausdehnung ihrer Spektren (s. o.), welche zur Folge hätte, daß bei ihnen, im Gegensatz zum Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid, die Absorption vollständig in das der Beobachtung zugängliche Gebiet fällt. Diese Auffassung wird dadurch unterstützt, daß auch das freie Oxyphenylphthalid in alkoholischer Lösung ein ähnliches, wenig ausgedehntes Spektrum mit zweiseitiger Absorption im Ultraviolett gibt wie die Triphenylmethane (Fig. 3).

Die Spektralkurve des Hydrochinonphthalein-Natriums zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums eine kleine Abweichung von denen der übrigen Phthaleinsalze in Gestalt eines Knicks zwischen 620 und 546 $\mu\mu$. Ferner besitzt das Spektrum noch einen dritten, sehr schwachen Absorptionsstreifen zwischen 310—297 $\mu\mu$. Wir haben dies mit der besonderen Konstitution der Hydrochinonphthalein-Salze in Zusammenhang gebracht. Baeyer¹⁾ hat die Ansicht ausgesprochen, daß bei ihrer Bildung eine Sprengung des Pyronringes eintritt:



In entsprechender Weise nimmt er in der violetten Lösung des Fluoresceins, welche durch Erwärmen mit einem großen Überschuß von Alkali erhalten wird, Salze der Formel



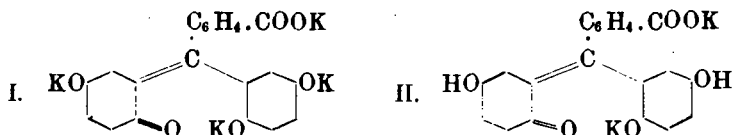
¹⁾ A. 872, 133 [1910].

an, wie er sie beim Dinitro-fluorescein analytisch nachgewiesen hat¹⁾.

Die neutralen Hydrochinonphthalein-Salze sollten nach der Auffassung Baeyers vierbasisch sein²⁾, während sie nach unseren Analysen nur 2 Natriumatome enthalten³⁾. Wir haben deshalb die Analysen wiederholt, konnten aber nur das frühere Ergebnis bestätigen⁴⁾.

In einem sich hieran knüpfenden Briefwechsel hat dann unser allverehrter Nestor eine Ansicht entwickelt, welche diesen scheinbaren Widerspruch zu lösen vermag. Er schreibt:

»Wenn Sie Hydrochinonphthalein mit verdünnter Natronlauge schütteln, ist anfangs das gelöste Phthalein mit einem Überschuß von Natronlauge zusammen, und es kann sehr wohl dadurch eine Sprengung des Ringes und Bildung von I erfolgen. Bleibt die Lösung des



Salzes mit einem Überschuß des Phthaleins zusammen, so ist sehr wohl denkbar, daß das Phthalein dem violetten Salze 2 Alkali entzieht, ohne daß der Pyronring geschlossen wird. Dieses Salz mit 2 K, II würde ganz den Salzen des Phenolphthaleins entsprechen.

Was die beiden KOH mit dem überschüssigen Phenolphthalein tun, ist nicht festgestellt. Es könnte die farblose lactoide Verbindung entstehen, die dann mit dem violetten Salze gemischt wäre. Sie haben auch nicht den Beweis geführt, daß Ihre violette Lösung einheitlich ist.«

Ich halte diese Lösung in der Tat nicht für einheitlich, sondern glaube, ebenso wie ich es früher für die roten Phenolphthalein-Lösungen ausgeführt habe⁵⁾, daß in ihr chinoides und lactoides Salz neben einander bestehen und im Gleichgewichte sind.

In Rücksicht hierauf schien es uns zweckmäßig, auch die alkalische violette Fluoresceinlösung zu untersuchen. Dabei wurden die verschiedenen Verdünnungen durch Zusatz einer Kalilauge 1 : 2 hergestellt.

Das Spektrum ist von derselben Art wie das des Phenolphthaleins; wie dieses enthält es 2 Absorptionsstreifen, einen stärkeren und einen schwächeren (Fig. 4).

¹⁾ A. 183, 31 [1876].

²⁾ A. 372, 133 [1910].

³⁾ B. 88, 1326 [1905].

⁴⁾ B. 44, 1954 [1911].

⁵⁾ B. 41, 2451 [1908].

Hiernach ist vielleicht unter den beiden von Baeyer zur Wahl gestellten Formeln der *p*-chinoiden der Vorzug zu geben; die Abweichungen des Hydrochinonphthalein-salz-Spektrums könnten vielleicht gerade durch seine *o*-chinoide Konstitution veranlaßt sein.

Oxyphenylphthalid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit ganz schwach gelblicher Farbe; Oxydiphenylphthalid gibt eine dunkel rotgelbe, Phenolphthalein eine Lösung von noch viel intensiverer und mehr ins Rote ziehender Farbe.

Deshalb wurden die letzteren beiden Phthaleine in konzentrierter schwefelsaurer Lösung untersucht.

Die beiden Kurven (Fig. 5) verlaufen ziemlich nahe bei einander, aber das Spektrum des Phenolphthaleins enthält zwei, das des Oxydiphenylphthalids einen Streifen. Auch hat die Kurve des Phenolphthaleins in schwefelsaurer Lösung mit der seines Alkalisalzes keine Ähnlichkeit.

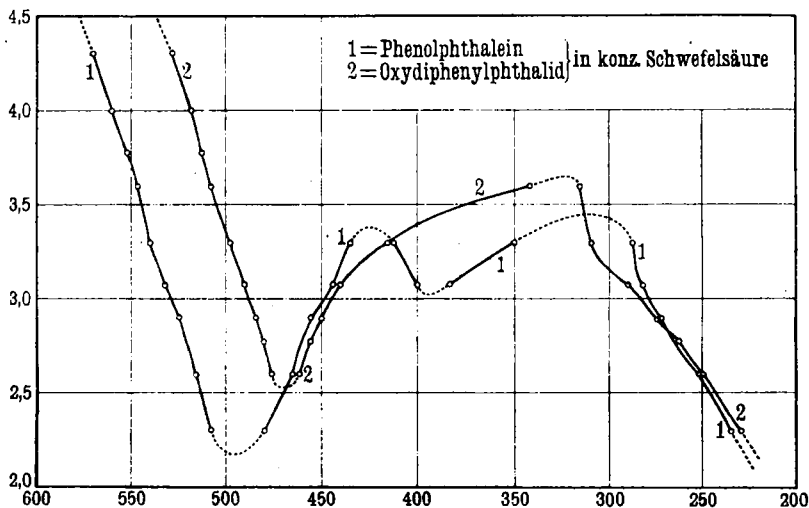
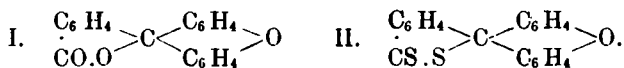


Fig. 5.

Schließlich wurden noch Fluoran (I) und Dithio-fluoran (II) in den Kreis der Untersuchung gezogen.



Fluoran ist farblos, ebenso seine Lösungen in Alkohol und Eisessig. Dithio-fluoran¹⁾ dagegen ist tiefrot und gibt rote Lösungen.

¹⁾ R. Meyer und J. Szaneczki, B. 33, 2570, 2577 [1900].

Auch sonst ist es bekannt, daß die CS-Gruppe stärker chromophor wirkt als die CO-Gruppe.

Es sollte nun ermittelt werden, ob die Einführung des Schwefels in den Lactonring des Fluorans nur eine Verschiebung der Absorption aus dem Ultraviolett in das sichtbare Gebiet bewirkt, oder ob der ganze Charakter des Spektrums dadurch geändert wird.

Der Verlauf der Kurven (Fig. 6) zeigt, daß letzteres der Fall ist.

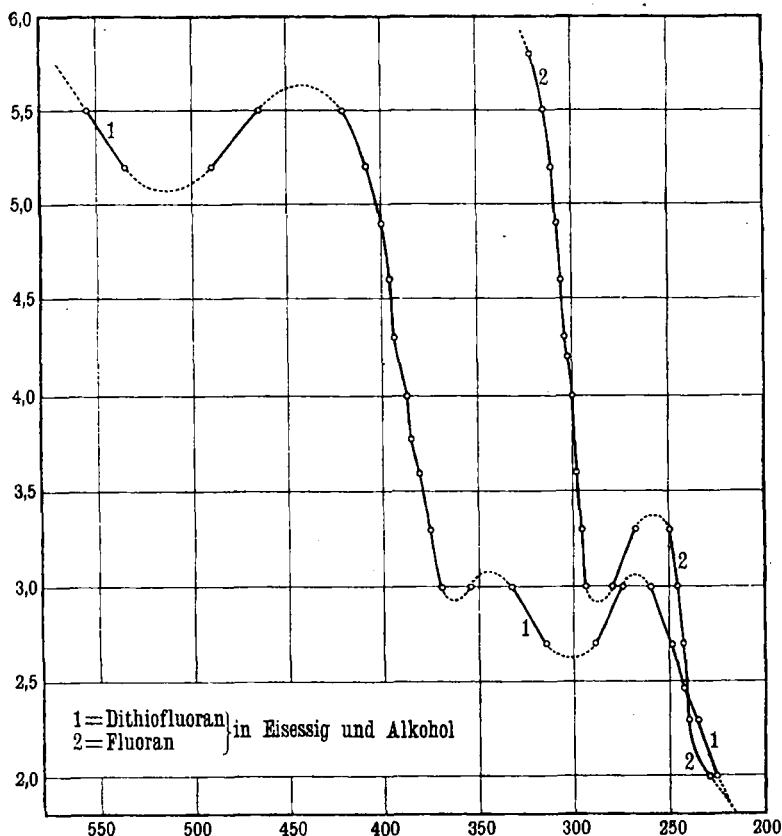


Fig. 6.

Die Beobachtungen am Fuchson und Fuchson-imonium-chlorid im Vergleich mit denen am Benzaurin und dem Döbnerschen Violett führen zu dem Schluß, daß zwischen den einfachen Chinonen und den eine auxochrome Gruppe enthaltenden ein grundsätzlicher Unterschied nicht besteht. Vielmehr bestätigt sich die

Hartleysche Theorie, nach welcher der eigentliche Farbträger stets der Benzolkern ist. Die Chromophore verschieben die Absorption aus dem kurzwelligen in den langwelligen Teil des Spektrums, und die auxochromen Gruppen verstärken und unterstützen — entsprechend ihrem Namen — diese Wirkung der Chromophore.

Damit ist die erste der von uns früher aus den Beobachtungen am Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalid gezogenen Schlußfolgerungen widerlegt, und die zweite Alternative als richtig erwiesen (s. o. S. 71).

Experimentelles¹⁾.

Wie schon bemerkt, war die Anordnung der Versuche im wesentlichen dieselbe wie früher²⁾.

Die als Lichtquelle dienende Kohlen-Bogenlampe wurde mit einem Strom von 20 Amp. gespeist. Da das Kohlespektrum einige starke Linien besitzt, die zuweilen stören, weil sie da auftreten, wo zugleich Absorption der untersuchten Lösung stattfindet, so wurde in solchen Fällen zum Vergleich der sonst weniger bequeme Eisen-Lichtbogen benutzt. — Vor der Bogenlampe war zum Schutz des Quarzapparates eine Asbestscheibe mit einer runden Öffnung angebracht.

Bei der Untersuchung der Phthaleine war ein planparalleler Quarztrog von der unveränderlichen Schichtdicke 10 mm benutzt worden und die Konzentration durch Verdünnung verringert. Für die vorstehend beschriebenen Versuche diente der von Baly angegebene Trog mit veränderlicher Schichtdicke; die Lampe stand in einem Abstand von 35 cm vor dem Spalt. In der Regel wurden zwei Lösungen verwandt, die so hergestellt waren, daß die konzentriertere bei 0.5 cm Schichtdicke denselben optischen Effekt hervorrief, wie die verdünntere bei 10 cm.

Bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel mußte deren eigene Absorption berücksichtigt werden. Es zeigte sich, daß Eisessig bei großer wie kleiner Schichtdicke von 250 $\mu\mu$ abwärts völlig absorbiert. Konzentrierte Schwefelsäure und Alkohol lassen in geringer Dicke — 20 mm — alles Licht bis 220 $\mu\mu$ durch, bei größerer Schichtdicke — 100 mm — beginnt Schwefelsäure von etwa 295 $\mu\mu$ ab, Alkohol von etwa 260 $\mu\mu$ ab deutlich zu absorbieren.

Es wurden daher die Lösungen bei größerer Schichtdicke nur dann untersucht, wenn die Körper in konzentrierter Schwefelsäure über 295 $\mu\mu$, in Alkohol über 260 $\mu\mu$ selbst absorbieren. Unter diesen Bedingungen konnte kein Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption beobachtet werden, was ferner noch dadurch bestätigt wurde, daß Fluorescein, im Baly-Trog mit veränderter Schichtdicke unter-

¹⁾ Die tabellarische Zusammenstellung der spektrographischen Messungen findet sich in O. Fischers Dissertation, Braunschweig 1912.

²⁾ B. 44, 1948 [1911].

sucht, die gleiche Kurve lieferte, wie im unveränderlichen Trog bei fortschreitender Verdünnung. Auch zeigen die mit dem Baly-Trog aufgenommenen Kurven beim plötzlichen Übergang von der konzentrierteren Lösung zur verdünnteren keinerlei Unstetigkeit.

Bei den untersuchten Lösungen war also das Lösungsmittel ohne Einfluß, sie folgen dem Beerschen Gesetz.

Die Absorptionswirkung ist der Konzentration der Lösung und der Schichtdicke proportional. Da es hier nur auf Vergleichswerte ankommt, so konnte man von einer beliebigen Konzentration und beliebiger Schichtdicke ausgehen. Es wurde eine Konzentration von 1 g in 100 ccm und eine Schichtdicke von 100 mm zugrunde gelegt, und das Produkt aus beiden — entsprechend der früher angewandten Bezeichnung — $= 10^6$ gesetzt; der hierfür einzusetzende Logarithmus also $= 6$.

Für eine Lösung, welche 0.1 g in 100 ccm enthält, wird bei einer Schichtdicke von 100 mm der $\log = 5$; bei einer Lösung von 0.005 g in 100 ccm bei derselben Schichtdicke haben wir das Produkt $5 \cdot 10^5$ und den $\log = 3.7$ usw.

Die Absorptionsstreifen erkennt man am besten, wenn man die halbentwickelte Platte scharf betrachtet. Es empfiehlt sich, in diesem Augenblick die Grenzen der Streifen durch Einritzen mit einem Messer festzulegen, da sie durch das Fixieren viel undeutlicher werden, ja, wenn sie schwach sind, sogar wieder verschwinden können.

Fuchson. Es wurde nach den Angaben von Bistrzycki und Herbst¹⁾ dargestellt und besaß den richtigen Schmp. 168° . Verwandt wurden zwei Lösungen, von denen die erste 0.1 g in 100 ccm Alkohol enthielt — $\log = 5$ bei 100 mm Schichtdicke —, die zweite 0.005 g in 100 ccm Alkohol — $\log = 3.7$ bei 100 mm Schichtdicke.

Das Benzaurin wurde nach Döbner²⁾ aus Benzotrichlorid und Phenol dargestellt und über die Bisulfitverbindung gereinigt, wie Verfasser es angibt. Verwandt wurde das aus der violetten alkalischen Lösung durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene ziegelrote Pulver. Die alkoholische Lösung, 0.02 g in 100 ccm Alkohol, $\log = 4.3$ bei 100 mm Schichtdicke, wurde heiß spektroskopiert.

Das salzsaure Fuchson-imonium-carbinol wurde nach den Angaben A. v. Baeyers³⁾ dargestellt. Es bildete hellorangefarbene Krystalle, deren Farbe auch trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Ather nicht an Intensität verlor. Die Lösung 0.02 g in 100 ccm Alkohol — $\log = 4.3$ bei 100 mm Schichtdicke — wurde heiß spektrographiert. Der Lösung wurden einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt.

Döbners Violett wurde nach den Angaben A. v. Baeyers⁴⁾ hergestellt und über das Pikrat und den Methyläther gereinigt. Es bildete grün

¹⁾ B. 36, 2335 [1903]. ²⁾ A. 217, 227.

³⁾ B. 23, 1623 [1890]; 37, 599 [1904]. ⁴⁾ Ebenda, S. 2859.

metallisch schimmernde Krystalle. Verwandt wurden zwei Lösungen; die erste enthielt 0.01 g in 100 ccm Alkohol, die zweite, die durch Verdünnung aus der ersten erhalten wurde, 0.0005 g in 100 ccm. Beide Lösungen wurden heiß spektrographiert, und zu beiden wurden einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugefügt.

Von *p*-Dioxy-triphenylmethan, *p*-Oxy-triphenylmethan, salzsaurem *p*-Diamino-triphenylmethan und Oxy-diphenylphthalid wurden je 0.02 g in 100 ccm Alkohol gelöst.

Farblose Phenolphthaleinnatrium-Lösung.

10 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. rotviolettten Phenolphthaleinnatrium-Lösung wurden mit starker Natronlauge auf 100 ccm aufgefüllt. Diese $\frac{1}{100}$ -n. Lösung wurde durch Abkühlen mit fester Kohlensäure farblos. Außer dieser wurden noch die Lösungen $\frac{1}{500}$ und $\frac{1}{10000}$ -n. verwandt, die gleichfalls durch Verdünnung mit Natronlauge hergestellt waren.

Violette Fluoresceinnatrium-Lösung.

10 ccm einer $\frac{1}{2}$ -n. Fluoresceinnatrium-Lösung wurden mit Natronlauge 1:2 bis zum Farbenumschlag gekocht und nach dem Abkühlen auf 100 ccm mit derselben Natronlauge verdünnt. Die übrigen Lösungen wurden dargestellt, wie oben angegeben.

Dithio-fluoran.

Die ersten fünf Lösungen des Dithiofluorans wurden in Eisessig untersucht und waren durch Verdünnung erhalten; 0.5 g waren in 10 ccm heißem Eisessig gelöst, $\log = 5.5$. Von diesen Lösungen mußten die ersten drei wegen der großen Schwerlöslichkeit des Körpers heiß untersucht werden. Die folgenden Lösungen waren alkoholische und wurden im Baly-Trog untersucht. 0.02 g waren in 100 ccm Alkohol gelöst, $\log = 4.3$ bei 100 mm Schichtdicke. Die Kurve der alkoholischen Lösung schließt sich der der Eisessiglösung ohne Unstetigkeit oder Knick an.

Fluoran.

Bei den ersten sechs Fluoran-Aufnahmen waren die Lösungen wiederum in Eisessig, und von diesen mußten die ersten drei auch erwärmt werden. Es war 1 g in 100 ccm Eisessig gelöst, $\log = 5.8$. Die folgenden Lösungen waren alkoholische. 0.02 g in 100 ccm Alkohol bei 100 mm Schichtdicke, $\log = 4.3$.

Phenolphthalein in konzentrierter Schwefelsäure.

Zwei Lösungen wurden verwandt. Die erste enthielt 0.02 g in 100 ccm und entsprach also bei 100 mm Schichtdicke dem $\log 4.3$; die zweite enthielt 0.004 g und entsprach bei 50 mm Schichtdicke dem $\log 3.3$.

Oxy-diphenylphthalid in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Lösungen entsprachen denen des Phenolphthaleins.