

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band VII. Jahrgang 1877.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1877.

In Commission bei G. Franz.

Herr v. Jolly legt vor und bespricht nachstehende Abhandlung:

„Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Medien.“ Von Aug. Kundt.

In einer Mittheilung im Jubelband von Poggendorffs Annalen pag. 615 ff. habe ich einige Folgerungen entwickelt, die sich aus den von mir experimentell ermittelten Beziehungen zwischen Dispersion und Absorption zu ergeben schienen.

Die erste dieser Folgerungen war, dass bei einer absorbirenden, in verschiedenen Lösungsmitteln löslichen Substanz eine gesetzmässige Verschiebung eines Absorptionsstreifens mit dem Lösungsmittel statt haben müsse, und zwar der Art, dass eine Absorptionsbande, welche die absorbirende Substanz in einem normalen Dispersions- oder Beugungsspectrum zeigt, im Allgemeinen um so weiter nach dem rothen Ende dieses Spectrums rücke, je grösser die Dispersion des benutzten Lösungsmittels ist.

Die folgende Mittheilung enthält die Resultate einer grösseren Reihe von Versuchen, welche ich über den Einfluss eines farblosen Lösungsmittels auf das Absorptionsvermögen absorbirender Medien angestellt habe.

Es hat sich hierbei gezeigt, dass die von mir aufgestellte Regel zwar nicht stets und in aller Strenge durch

die Versuche bestätigt wird, aber in einer grossen Zahl derselben klar zu Tage tritt.

Bei der vielfachen praktischen Verwendung, welche die Untersuchung der Absorptionsspectra absorbirender Lösungen bereits gefunden hat, scheint es, auch ohne Rücksicht auf die Bestätigung oder Nichtbestätigung einer allgemeinen Regel, von Interesse den Einfluss des Lösungsmittels genauer kennen zu lernen.

Ich werde im Folgenden zunächst lediglich die Beobachtungen mittheilen und hier nicht auf die im Jubelband nur angedeuteten Betrachtungen, welche mich zur Aufstellung der erwähnten Regel führten, eingehen.

Die Versuche wurden einfach in der Weise ausgeführt, dass zwischen die Lichtquelle (Lampe oder Sonnenlicht) und den Spalt eines Spectroscops die auf Absorption zu untersuchende Flüssigkeit in einem Gefäss mit planparallelen Wänden eingeschaltet wurde. Bei einzelnen dieser Gefässe war die eine Wand verschiebbar, so dass die Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht beliebig variirt werden konnte.

Die Lösungen wurden meist so hergestellt, dass eine bestimmte Quantität der absorbirenden Substanz in einem geeigneten Medium gelöst wurde, und zu bestimmten Mengen dieser Lösung wurden dann die anderen Lösungsmittel in gleichen Portionen zugesetzt. -- Zuweilen wurde auch die feste absorbirende Substanz direct in verschiedene Lösungsmittel gebracht.

Ich habe verschiedene Spectroscopie benutzt, da sich, besonders für eine Voruntersuchung, nicht jedes Spectroscop für jede Substanz gleich gut eignet.

Für die weiter unten angegebenen Versuche wurde theils ein geradsichtiges Spectroscop von Merz, theils ein Spectralapparat von Steinheil verwendet in den ein sehr stark brechendes Prisma ($n_D = 1,75$) eingesetzt war.

Als Messapparat diene in beiden Fällen das dem Merz'schen Apparat zugehörige Beobachtungsfernrohr, bei dem das Ocular mit einer in der Focalebene angebrachten Spitze durch eine Micrometerschraube mit getheiltem Kopf bewegt wird.

Wird die Lage der Linie B des Sonnenspectrums als Nullpunkt genommen, so giebt bei dem Merz'schen Apparat die Messvorrichtung für die übrigen Fraunhofer'schen Linien die folgenden Zahlen:

B	0	—	0
C	0	—	68
D	2	—	70
E	5	—	78
b	6	—	43
F	9	—	18

Die Zahlen der ersten Vertikalcolumne geben die ganzen Schraubengänge, die der zweiten die Trommeltheile. —

Die Trommel der Schraube ist in 100 Theile getheilt.

Es entspricht mithin zwischen den Linien D und E ein Theil der Schraubentrommel einer Aenderung der Wellenlänge im Spectrum von ungefähr $0,^{mm}0000002$.

Wird für den Steinheil'schen Apparat die Linie D als Nullpunkt genommen, so giebt die Messvorrichtung für die anderen Linien die folgenden Werthe in ganzen Schraubengängen und Theilen der Schraubentrommel:

D	0	—	0
E	1	—	14
b	1	—	37
F	2	—	24
G	4	—	32

Es entspricht mithin bei diesem Apparat ein Theil der Schraubentrommel zwischen D und E einem Wachsen der Wellenlänge um ungefähr $0,^{mm}00000055$.

Bei den Versuchen wurden gewöhnlich die Mitten

der Absorptions- streifen eingestellt. Es ist daher bei der Vergleichung der Lage eines Absorptionsbandes in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr wichtig, dass die Concentration und die Dicke der durchstrahlten Schicht möglichst gleich sei. Wenn die Concentration nicht genau gleich zu machen war, wie z. B. wenn eine stark tingirende feste Substanz direct in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst wurde, so wurden die Schichten so gewählt, dass die Absorptionsbande bei den zu vergleichenden Lösungen möglichst gleich breit erschienen.

Die Fehlergrenze der Einstellung der Mitte eines Streifens ist ausserordentlich variabel, je nach der Breite, Schärfe und Schwärze des Streifens. Die Breite, scharfe Begränzung des Absorptionsstreifens wie die Intensität der Absorption erleiden sogar kleine Aenderungen bei einer und derselben absorbirenden Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die einzelnen Beobachtungsreihen sind daher bezüglich der Fehlergränze der Einstellung in keiner Weise mit einander vergleichbar. Die beobachteten Verschiebungen der Absorptionsstreifen bei den benutzten Substanzen, Lösungsmitteln und Apparaten waren aber immer so gross, dass sie trotz der zuweilen beträchtlichen Einstellungsfehler deutlich zu Tage traten. Die Versuche wurden bei einer Temperatur zwischen 13 und 17° Celsius angestellt; bei den benutzten Substanzen waren diese kleineren Temperaturveränderungen ohne Einfluss auf die Absorptionsspectra.

Es wurden stets 10 Einstellungen desselben Streifens gemacht und zwar 5 von der weniger brechbaren, 5 von der mehr brechbaren Seite des Spectrums her, und aus diesen 10 Einstellungen wurde das Mittel genommen.

Für eine fortlaufende Beobachtungsreihe benutzte ich 12 Lösungsmittel, die bis auf 2 (Schwefelkohlenstoff und Cassiaöl) fast farblos waren.

Als absorbirende Substanzen wurden benutzt -- Chlo-

Als Messapparat diene in beiden Fällen das dem Merz'schen Apparat zugehörige Beobachtungsfernrohr, bei dem das Ocular mit einer in der Focalebene angebrachten Spitze durch eine Micrometerschraube mit getheiltem Kopf bewegt wird.

Wird die Lage der Linie B des Sonnenspectrums als Nullpunkt genommen, so giebt bei dem Merz'schen Apparat die Messvorrichtung für die übrigen Fraunhofer'schen Linien die folgenden Zahlen:

B	0	—	0
C	0	—	68
D	2	—	70
E	5	—	78
b	6	—	43
F	9	—	18

Die Zahlen der ersten Vertikalcolumne geben die ganzen Schraubengänge, die der zweiten die Trommeltheile. —

Die Trommel der Schraube ist in 100 Theile getheilt.

Es entspricht mithin zwischen den Linien D und E ein Theil der Schraubentrommel einer Aenderung der Wellenlänge im Spectrum von ungefähr $0,^{mm}0000002$.

Wird für den Steinheil'schen Apparat die Linie D als Nullpunkt genommen, so giebt die Messvorrichtung für die anderen Linien die folgenden Werthe in ganzen Schraubengängen und Theilen der Schraubentrommel:

D	0	—	0
E	1	—	14
b	1	—	37
F	2	—	24
G	4	—	32

Es entspricht mithin bei diesem Apparat ein Theil der Schraubentrommel zwischen D und E einem Wachsen der Wellenlänge um ungefähr $0,^{mm}00000055$.

Bei den Versuchen wurden gewöhnlich die Mitten

der Absorptions- streifen eingestellt. Es ist daher bei der Vergleichung der Lage eines Absorptionsbandes in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr wichtig, dass die Concentration und die Dicke der durchstrahlten Schicht möglichst gleich sei. Wenn die Concentration nicht genau gleich zu machen war, wie z. B. wenn eine stark tingirende feste Substanz direct in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst wurde, so wurden die Schichten so gewählt, dass die Absorptionsbande bei den zu vergleichenden Lösungen möglichst gleich breit erschienen.

Die Fehlergrenze der Einstellung der Mitte eines Streifens ist ausserordentlich variabel, je nach der Breite, Schärfe und Schwärze des Streifens. Die Breite, scharfe Begränzung des Absorptionsstreifens wie die Intensität der Absorption erleiden sogar kleine Aenderungen bei einer und derselben absorbirenden Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die einzelnen Beobachtungsreihen sind daher bezüglich der Fehlergränze der Einstellung in keiner Weise mit einander vergleichbar. Die beobachteten Verschiebungen der Absorptionsstreifen bei den benutzten Substanzen, Lösungsmitteln und Apparaten waren aber immer so gross, dass sie trotz der zuweilen beträchtlichen Einstellungsfehler deutlich zu Tage traten. Die Versuche wurden bei einer Temperatur zwischen 13 und 17° Celsius angestellt; bei den benutzten Substanzen waren diese kleineren Temperaturveränderungen ohne Einfluss auf die Absorptionsspectra.

Es wurden stets 10 Einstellungen desselben Streifens gemacht und zwar 5 von der weniger brechbaren, 5 von der mehr brechbaren Seite des Spectrums her, und aus diesen 10 Einstellungen wurde das Mittel genommen.

Für eine fortlaufende Beobachtungsreihe benutzte ich 12 Lösungsmittel, die bis auf 2 (Schwefelkohlenstoff und Cassiaöl) fast farblos waren.

Als absorbirende Substanzen wurden benutzt -- Chlo-

rophyll, Anilingrün, Cyanin, Fuchsin, Chinizarin, Eigelb. Diese Substanzen sind so gewählt, dass in den verschiedenen Farben des Spectrums Absorptionsstreifen zur Untersuchung kommen. Chlorophyll zeigt seinen ersten starken Absorptionsstreifen (und dieser wurde ausschliesslich benutzt) im Roth, das Absorptionsmaximum des Anilingrün liegt weiter nach Gelb, die dunklen Streifen des Cyanin und Fuchsin rücken noch weiter nach Gelb. Chinizarin und Eigelb zeigen Absorptionsstreifen in Grün und Blau.

Die 12 Lösungsmittel:

Alcohol, Aether, Aceton, Wasser, Methylalcohol, Amylalcohol, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff sind so gewählt, dass wenigstens eine ziemliche Anzahl derselben alle die oben genannten Substanzen lösen, oder doch Lösungen dieser Substanzen zugesetzt werden konnten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Lage der Streifen immer gleich nach dem Zusammengiessen der Lösungen beobachtet wurde, da manche der Substanzen in den Lösungsmitteln mit der Zeit Veränderungen erlitten.

1. Chlorophyll.

Eine Lösung von Chlorophyll wird bekanntlich unter dem Einfluss von Licht mit der Zeit verändert und durch geringe Mengen chemischer Agentien zersetzt. — Bei diesen Veränderungen erweist sich der Absorptionsstreif der Chlorophylllösung, welche dem rothen Ende des Spectrums am nächsten liegt, (Nr. 1 nach der gewöhnlichen Bezeichnung) als der beständigste. Ich habe mich daher auf die Bestimmung der Lage dieses Streifens beschränkt.

Es wurde das Chlorophyll aus Blättern mit Alcohol, Aether oder Chloroform ausgezogen.

Aus der grossen Zahl der Versuche, die ich anstellte theile ich nur die folgenden mit.

Es wurden je 2 Cub.-Cent. alcoholischer Chlorophyll-lösung mit 10 Cub.-Cent. eines der andern Lösungsmittel versetzt. Die Dicke der durchstrahlten Schichte betrug 10^{mm}; benutzt wurde der Spectralapparat von Merz.

Bezeichnet man die Mitte des Absorptionsstreifens in derjenigen Lösung, welcher Aether zugesetzt war mit 0, so lag die Mitte des Streifens bei Zusatz der andern Medien an folgenden Stellen:

Aether	0.0
Aceton	1.2
Alcohol	3.2
Amylalcohol	4.9
Chloroform	6.8
Benzol	7.3
Cassiaöl	13.6
Schwefelkohlenstoff . . .	18.6

Die Zahlen geben Ganze und Zehntel der Theile des Schraubenkopfes der messenden Schrauben am Merz'schen Spectralapparat.

Ein Steigen der Zahlen entspricht einem Fortrücken nach dem rothen Ende des Spectrums.

Jede der Zahlen ist, wie bereits oben bemerkt wurde, das Mittel aus 10 Einstellungen.

Sämmtliche anderen Versuche, welche über die Lage des ersten Absorptionsstreifens des Chlorophyll in den verschiedenen Lösungsmitteln angestellt wurden, zeigten dass sich die Medien bezüglich ihrer Fähigkeit, die Streifen nach Roth zu verschieben, in die angegebene Reihenfolge ordnen lassen.

Ligroin und Toluol wurden nicht benutzt, da die Lösung nicht ganz klar blieb; desgleichen auch Methylalcohol, da

bei Zusatz dieses Mediums eine Veränderung des Farbstoffes einzutreten schien.

2. Anilingrün.

Die benutzte Substanz war eine als Anilingrün bezeichnete Anilinfarbe von Marquardt in Bonn. Dieselbe zeigt einen breiten Absorptionsstreifen, dessen Mitte bei schwacher Concentration ganz nahe bei C liegt.

Die Zahl von Versuchsreihen die mit dieser Substanz angestellt wurde ist nicht gross, da sich ergab, dass die Versuchsergebnisse mit denjenigen, welche die anderen Substanzen zeigten, im Allgemeinen in guter Uebereinstimmung waren.

Nur die Lösungen bei Zusatz von Chloroform, Amylalcobol und Ligroin wurden mehrfach untersucht.

2^{ccm} Lösung Anilingrün in Alcohol wurden mit 10^{ccm} der anderen Lösungsmittel versetzt. Die Lösung war so schwach concentrirt, dass bei 13^{mm} durchstrahlter Schicht der Absorptionsstreif noch ziemlich schmal war.

Die Mitte des Streifens bei Zusatz von Methylalcohol ist mit Null bezeichnet.

Benutzt wurde Apparat von Merz und Lampenlicht. Die Zahlen geben Theile der Trommel der messenden Schraube. Steigen der Zahlen, entspricht Verschiebung nach Roth.

Methylalcohol	0.0
Aceton	1.6
Alcohol	8.4
Aether	11.3
Chloroform	12.7
Amylalcobol	14.3
Ligroin	19.5
Benzol	22.4
Toluol	25.4
Cassiaöl	29.4
Schwefelkohlenstoff . . .	41.2

Der absolute Betrag der Verschiebung ist hier beträchtlich grösser, als beim Chlorophyll.

Die Mitte des Streifens ist bei Schwefelkohlenstoff im Vergleich zur Lage desselben bei Methylalcohol um fast $\frac{2}{3}$ des Intervalls der Linien B und C nach Roth gerückt.

3. Cyanin.

Mit Cyanin wurden eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, einmal weil der Streifen in Cyanin sich sehr gut und scharf einstellen liess, dann weil Cyanin in einem grossen Theil der Lösungsmittel direct lösbar ist. Es löst sich sehr gut in Alcohol und Chloroform, ziemlich gut in Cassiaöl, entfärbt sich aber mit der Zeit in Letzterem. Merklich weniger gut löst es sich in Benzol und CS_2 und noch etwas weniger in Aether.

Es wurden zunächst Lösungen des Cyanin in Alcohol und Chloroform benützt und diesen gleiche Mengen der anderen Lösungsmittel zugesetzt. Die Reihenfolge der Lösungsmittel bezüglich der Verschiebung des Absorptionsstreifens ergab sich durchaus gleich, mochte das Cyanin ursprünglich in Alcohol oder in Chloroform gelöst sein.

Die Reihenfolge der Substanzen giebt folgender Versuch:

1^{ccm} Cyanin in Alcohol wurde mit 10^{ccm} der anderen Lösungsmittel versetzt. Es wurde das Merz'sche Spectroscop und Lampenlicht benutzt.

Die Mitte des Streifens bei Zusatz von Methylalcohol ist mit 0.0 bezeichnet; die Zahlen geben Theile der Schraubentrommel:

Methylalcohol	0.0
Aceton	2.4
Alcohol	3.7
Aether	7.5
Amylalcohol	12.7

Ligroin	15,4
Chloroform	31,1
Benzol	34,2
Cassiaöl	38,0
Schwefelkohlenstoff . .	49,8

Der Abstand der beiden Frauenhofer'schen Linien D und C beträgt bei diesem Apparat beiläufig 2 Schraubenumgänge, es ist mithin die Mitte des Streifens bei Schwefelkohlenstoff um ungefähr $\frac{1}{4}$ der Distanz der Linien C und D nach Roth gegen die Lage des Absorptionsstreifens beim Methylalcohol gerückt. Bei einem anderen Versuch wurden 4^{ccm} alcoholischer Cyaninlösung mit 6^{ccm} der anderen Lösungsmittel versetzt. Benutzt wurden das Thalliumprisma und dazu der Messapparat von dem Merz'schen Spectroscop.

Die Lage der Mitte des Streifens bei Methylalcohol ist wieder mit 0.0 bezeichnet. Es ergab sich die Lage der Mitte des Streifens bei Zusatz der anderen Medien folgendermassen:

Methylalcohol	0.0
Wasser	0.0
Aceton	2.8
Alcohol	3.5
Aether	4.0
Amylalcohol	5.3
Ligroin	5.4
Chloroform	11.4
Toluol	11.7
Benzol	11.8
Cassiaöl	13.2
Schwefelkohlenstoff . .	16.0

Es wurde sodann festes Cyanin direct in den verschiedenen Mitteln gelöst und dann die Lage der Streifenmitte bestimmt. Es war hier nicht möglich die Concentration gleich zu machen, da man die für diese Versuche erforder-

liche kleine Cyaninmenge ohne allzugrosse und unnütze Mühe nicht genau abwägen kann.

Es wurde daher die Concentration nur nach dem Augenschein gleich gemacht und dann die Dicke der vor dem Spectralapparat durch die Lichtstrahlen zu durchlaufenden Schicht so regulirt, dass die Absorptionsstreifen in den verschiedenen Lösungsmitteln möglichst gleiche Breite zeigten.

Von den betreffenden Versuchen möge der folgende als Beispiel genommen werden. — Wird die Mitte des Streifens bei Lösung in Alcohol mit 0 bezeichnet, so lag dieselbe bei den übrigen Lösungsmitteln an den folgenden Stellen. Benutzt wurde das Merz'sche Spectroscop.

Bei Lösung in Alcohol	0.0
Aether	2.9
Chloroform	36.9
Benzol	44.3
Cassiaöl	47.0
Schwefelkohlenstoff	76.8

Alle Versuche, die überhaupt angestellt wurden, ergaben, dass die Substanzen sich bezüglich des Vermögens, den Absorptionsstreifen des Cyanin nach Roth zu schieben, stets in der Reihenfolge ordnen wie es im Versuch auf der vorhergehenden Seite angegeben ist.

4. Fuchsin.

Die Untersuchung von Fuchsin erfordert grössere Vorsicht. Zunächst ist sehr darauf zu achten, dass das Fuchsin nicht beim Zumischen eines anderen Lösungsmittels ausfällt. Das Ausfallen des festen Fuchsin geschieht zuweilen in so feiner Vertheilung, dass es schwer zu erkennen ist, ob man es noch mit einer wirklichen Lösung oder bereits mit festen in der Flüssigkeit schwebenden Partikelchen zu thun hat.

Sodann hat Fuchsin nicht einen, sondern wie bereits

bemerkt, 2 Absorptionsstreifen.*) Bei ganz schwacher Concentration sieht man nämlich einen schmalen Streifen ziemlich in der Mitte zwischen D und E; wächst die Concentration oder die Dicke der Schicht, so verbreitet sich derselbe nicht continuirlich nach Blau, sondern es tritt hinter E eine stärkere Verdunkelung auf, die von dem Dunkelheitsmaximum zwischen D und E durch einen etwas weniger dunklen Raum getrennt ist. Bei noch stärkerer Concentration verschmelzen die Streifen zu einem einzigen. Die Zweitheilung tritt bei allen Lösungsmitteln nicht mit gleicher Klarheit auf und ist es bei dem mehr oder minder scharfen Hervortreten derselben zuweilen recht schwer wirklich die Mitte der absorbirten Stelle einzustellen.

Die Beobachtungen bei Fuchsin zeigten daher auch grössere Abweichungen unter einander als die Beobachtungen mit den anderen Substanzen.

Es gelang mir indess doch mit ziemlicher Sicherheit durch geeignete Combination der Versuche die Reihenfolge festzustellen, in welche die Körper sich bezüglich der Lage der Mitte des Absorptionsstreifens anordnen.

Bei jedem der nachfolgenden Medien der hier folgenden Reihe liegt die Mitte des Absorptionsmaximums weiter nach Roth als bei dem vorhergehenden:

Wasser,
Methylalcohol,
Aceton,
Alcohol,
Aether,
Chloroform,
Amylalcohol,
Ligroin,
Benzol,

*) Pogg. Annalen Bd. 145, pag. 79.

Toluol,
Cassiaöl,
Schwefenkohlenstoff.

5. Chinizarin.

Das benutzte Chinizarin erhielt ich vom Herrn Prof. Baeyer. Es zeigt diese Substanz*) in ätherischer Lösung 2 gut markirte Absorptionsstreifen, den ersten bei der Linie b, den andern mitten zwischen b und F und einen dritten matten Streifen ungefähr bei F.

Für die Versuche wurde das Chinizarin in Chloroform gelöst, da sich die alkoholische Lösung bei Zusetzung von Aceton und Methylalcohol, vielleicht in Folge geringer Verunreinigungen dieser Körper, zersetzt. Die Lösung in Chloroform zeigte die beiden ersten Absorptionsstreifen gut und deutlich. Beim Zusatz der anderen Mittel zu der Lösung in Chloroform war die Schärfe der Streifen sehr verschieden, mit Benzol und Toluol waren sie sehr matt und wenig hervortretend mit Aether, Ligroin und CS₂ waren sie dagegen scharf markirt.

Es wurde sowohl die Mitte der einzelnen Streifen, wie das Helligkeitsmaximum zwischen den dunklen Streifen eingestellt.

Als Beleg für die Grösse der Verschiebungen mögen folgende 2 Versuche dienen.

2^{ccm} Chinizarin in Chloroform wurden mit 10^{ccm} der übrigen Lösungsmittel versetzt. Benutzt wurde das Thalliumprisma und der Messapparat vom Merz'schen Spectroscop.

Das Helligkeitsmaximum zwischen den beiden ersten dunklen Streifen wurde eingestellt.

Bezeichnet man die Mitte dieses Helligkeitsmaximums bei Zusatz von Methylalcohol mit 0.0, so war die Mitte

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873 pag. 511



bei Zufügung der anderen Lösungsmittel um die folgenden Schraubentheile nach Roth gerückt:

Methylalcohol	0.0
Aceton	0.8
Aether	2.6
Alcohol	4.0
Amylalcohol	6.3
Chloroform	8.3
Benzol	9.3
Cassiaöl	11.3
Schwefelkohlenstoff	20.5

Bei dem folgenden Versuch wurde die Mitte des ersten dunklen Streifens eingestellt. Es wurde die gleiche Anordnung des Apparates wie oben benutzt, und wieder 2^{ccm} Chinizarin in Chloroform mit 10^{ccm} der übrigen Medien vermischt. Bezeichnet man die Mitte des Streifens bei Aceton mit 0, so war die Verschiebung nach Roth bei den anderen Lösungsmitteln in Theilen der Trommel der Schraube die folgende:

Aceton	0.0
Aether	1.9
Alcohol	3.0
Ligroin	5.4
Amylalcohol	6.1
Chloroform	10.2
Toluol	11.7
Benzol	13.0
Cassiaöl	16.7
Schwefelkohlenstoff	21.2

6. Eigelb.

Der gelbe Farbstoff des Hühnereidotter wurde mit Chloroform ausgezogen.

Bei schwacher Concentration sieht man zwischen E und

b einen wenig dunklen Streifen; einen dunkleren gerade bei F und einen ebensolchen etwa in der Mitte zwischen F und G; noch weiter nach Violett zeigt sich die Andeutung eines 4. Absorptionsstreifens. Bei starker Concentration bemerkt man nur den Streifen zwischen E und b; der ganze blaue und violette Theil des Spectrums ist absorbirt.

Setzt man zur Lösung in Chloroform die andern Lösungsmittel, so findet man auch hier, wie beim Chinizarin ziemlich auffällige Unterschiede in der Ausdehnung der Absorptionsstreifen und der Helligkeitsvertheilung in denselben.

Beim Zusatz von Cassiaöl ist zum Beispiel der Absorptionsstreifen zwischen b und E fast kaum zu erkennen.

Bei einzelnen Versuchen wurde die Mitte eines der Absorptionsstreifen, bei anderen die Mitte des Helligkeitsmaximums zwischen 2 Absorptionsstreifen eingestellt.

Die Reihenfolge in welcher die verschiedenen Lösungsmittel die Absorptionsmaxima nach Roth verschieben und die relative Grösse dieser Verschiebungen ergibt sich aus folgendem Versuch:

Es wurden 3^{ccm} der Lösung des Eigelbfarbstoffes in Chloroform mit 6^{ccm} der anderen Lösungsmittel versetzt. Es wurde die Mitte des Streifens bei F eingestellt.

Benutzt wurde das Thalliumprisma und der Messapparat vom Merz'schen Spectroscop.

Die Lage der Mitte des Streifens bei Methylalcohol ist mit 0 bezeichnet.

Es ergab sich:

Methylalcohol	0.0
Aceton	0.4
Aether	3.1
Alcohol	4.4
Amylalcohol	6.0
Ligroin	7.0

Chloroform	7.5
Toluol	10.2
Benzol	11.9
Cassiaöl	23.2
Schwefelkohlenstoff . .	41.2

In der nachfolgenden tabellarischen Uebersicht sind die sämtlichen Versuche zusammengestellt; unter jeder absorbirenden Substanz sind in einer vertikalen Columnne die Lösungsmittel in der Reihe hingeschrieben, dass in jedem nachfolgenden der Absorptionstreif weiter nach Roth liegt als in dem vorangehenden. — (Siehe Tabelle I).

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass die Reihenfolge der Lösungsmittel für die verschiedenen absorbirenden Medien freilich nicht genau dieselbe ist, doch ist eine Uebereinstimmung der Vertikalcolumnen im Grossen und Ganzen nicht zu verkennen.

Theilen wir die Lösungsmittel in 4 Gruppen, so stehen zu oberst stets Methylalcohol, Aceton, Alcohol, Aether, dann folgen als 2. Gruppe Chloroform, Amylalcohol, Ligroin; dann als dritte Abtheilung Toluol und Benzol und endlich als 4. Cassiaöl und Schwefelkohlenstoff.

Innerhalb dieser 4 Gruppen kommen Vertauschungen der Lösungsmittel in den verschiedenen Vertikalcolumnen vor, so steht z. B. bei Chlorophyll Aether über Aceton, rückt dann bei Anilingrün, Cyanin und Fuchsin unter Alcohol und steigt bei Chinizarin und Eigelb wieder über Alcohol.

Ebenso sind Chloroform und Amylalcohol mehrere Male vertauscht; bei Fuchsin steht Toluol unter Benzol während es sonst stets darüber steht. Es tritt indessen in keiner der Columnen eine Substanz aus einer der 4 Gruppen, in die wir allerdings ziemlich willkürlich die Medien theilten, in eine andere hinein.

Aus der im Grossen und Ganzen vorhandenen Uebereinstimmung der Vertikalcolumnen scheint jedenfalls zur

Tabelle I.

Chlorophyll.	Anilingrün.	Cyanin.	Fuchsin.	Chinizarin.	Eigelb.
Aether	Methylalcohol	Methylalcohol	Wasser	Methylalcohol	Methylalcohol
Aceton	Aceton	Aceton	Methylalcohol	Aceton	Aceton
Alcohol	Alcohol	Alcohol	Aceton	Aether	Aether
Amylalcohol	Aether	Aether	Alcohol	Alcohol	Alcohol
Chloroform	Chloroform	Amylalcohol	Aether	Amylalcohol	Amylalcohol
Benzol	Amylalcohol	Ligroin	Chloroform	Chloroform	Ligroin
Cassiaöl	Ligroin	Chloroform	Amylalcohol	Toluol	Chloroform
Schwefel-	Toluol	Toluol	Ligroin	Benzol	Toluol
kohlenstoff	Benzol	Benzol	Benzol	Cassiaöl	Benzol
	Cassiaöl	Cassiaöl	Toluol	Schwefel-	Cassiaöl
	Schwefel-	Schwefel-	Cassiaöl	kohlenstoff	Schwefel-
	kohlenstoff	kohlenstoff	Schwefel-		kohlenstoff.
			kohlenstoff		

Kunde: Einf. d. Lösungsmittel a. d. Absorptionsspectra etc. 249

Genüge hervorzugehen, dass die Verschiebung der Absorptionsstreifen nicht lediglich oder hauptsächlich durch chemische Wirkung der Lösungsmittel auf den Farbstoff, hervorgebracht ist; denn es ist kaum einzusehen, wie die Lösungsmittel Farbstoffe von der verschiedensten Zusammensetzung übereinstimmend chemisch derartig verändern sollten, dass die absorptiven Eigenschaften dieser Farbstoffe so gleichmässige und allmählig fortschreitende Veränderungen erlitten. Es müssen vielmehr physikalische Eigenschaften der Lösungsmittel sein, welche diese allmähliche Verschiebung bedingen.

Von den physikalischen Constanten der Medien können hier nun nicht wohl andere als die Dichte, der Brechungsexponent und die Dispersion in Betracht kommen. Die genannten Constanten wurden daher ermittelt.

Die Bestimmung der Dichte, wurde mit sehr guten Aräometern von Geissler in Berlin und Sekretan in Paris vorgenommen.

Die Bestimmungen wurden bei circa 18° Cels. ausgeführt und ergaben geordnet nach der Grösse:

Tabelle II.

	D.
Ligroin	0,687
Aether	0,713
Alcohol	0,800
Methylalcohol	0,802
Amylalcohol	0,819
Aceton	0,846
Toluol	0,871
Benzol	0,885
Wasser	0,997
Cassiaöl	1,035
Schwefelkohlenstoff . .	1,272
Chloroform	1,501

Durch Vergleichung dieser Tabelle mit der Tabelle Nr. 1 sieht man sofort, dass die Dichte des Lösungsmittels direct in keiner Weise für die Verschiebung der Absorptionsstreifen bedingend ist. Die Anschauung von Kraus*) ist mithin, wie ich bereits früher angegeben habe, irrig. — Besonders Ligroin, und Chloroform sind in Bezug auf die Dichte von Interesse. Bei Benutzung von Ligroin müssten die Streifen einer absorbirenden Substanz sehr weit nach Blau, bei Benutzung von Chloroform sehr weit nach Roth gerückt sein, sollte die Dichte des Lösungsmittels allein massgebend sein.

In Wirklichkeit zeigen die Absorptionsstreifen bei Anilingrün, Cyanin, Fuchsin und Eigelb keine beträchtliche Verschiebung bei Vertauschung von Ligroin und Chloroform als Lösungsmittel, während dagegen in den Alkoholen, die ein beträchtlich höheres specifisches Gewicht haben als Ligroin die Streifen weiter nach Blau und für Cassiaöl und CS₂, die eine wesentlich kleinere Dichte als Chloroform haben, die Streifen nach Roth gerückt sind.

Ausser der Dichte wurde sodann von den Lösungsmitteln die Brechung und Dispersion bestimmt. Die Bestimmung der Brechungsexponenten geschah mit einem grossen Spectrometer von Meyerstein.

Die Flüssigkeiten wurden in Hohlprismen von Steinheil oder Meyerstein, deren Construction bekannt ist, eingeschlossen.

Die Brechungsexponenten wurden bei einer mittleren Temperatur von 15° für die Fraunhoferschen Linien A, α , B, C, D, E, b, F, G, H bestimmt.

Aus den Werthen für B und G, bei Cassiaöl für B

*) Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe pag. 53.

und D wurden sodann unter Annahme der einfachen Dispersionsformel

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

die Constanten a und b berechnet. Zur Controlle wurden mit Hülfe von a und b die Werthe von n für die übrigen Fraunhoferschen Linien berechnet.

Hierbei ist zu bemerken, dass eigentlich nur für die schwächer dispergirenden Substanzen die Anwendung der obigen Formel berechtigt ist, insofern nur bei ihnen die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Brechungsexponenten 1 bis 2 Einheiten der 4. Decimale nicht überschreitet, also sich nahe der Gränze der Beobachtungsfehler hält, während bei den stärker dispergirenden Medien (Toluol, Benzol, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff) die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werthen grösser ist, und in einigen Fällen bis zu 2 Einheiten der 3. Decimale wächst.

Da es sich indessen für den vorliegenden Fall wesentlich nur darum handelt die Medien nach der Grösse der Brechung und Dispersion zu ordnen und die oben genannten stärker dispergirenden Substanzen schon beträchtliche Unterschiede in der Dispersion zeigen, wenn man die Brechungsexponenten bei der 3. Decimale abbricht, so schien hier die Berechnung aller Beobachtungen nach der einfachen Formel

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

ausreichend zu sein. Als Wellenlängen wurden für die Rechnung die folgenden Werthe genommen:

- A 7604
- B 6868
- C 6560
- D 5880
- E 5269

F 4860

G 4306

H 3967

Die Werthe sind gegeben in Zehnmilliontel Millimeter. In derselben Längeneinheit ist in den folgenden Tabellen die Constante b ausgedrückt.

Ausser den Constanten a und b ist sodann noch das specifische Brechungsvermögen $\frac{a^2-1}{D}$ und der Werth $\frac{a-1}{D}$ ausgerechnet.

Für Wasser ist die Dispersion nicht bestimmt; ich habe für diese Substanz die Zahlen von Wüllner genommen.

Ich lasse nun zunächst die Dispersionsbeobachtungen mit den Rechnungsergebnissen folgen. Die Tabellen werden ohne weitere Erläuterungen verständlich sein.

1. Methylalcohol.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,3290	1,3291
a	1,3297	—
B	1,3302	1,3302
C	1,3308	1,3308
D	1,3326	1,3323
E	1,3344	1,3344
b	1,3348	—
F	1,3362	1,3362
G	1,3394	1,3394
H	1,3421	1,3422

$$a = 1,32417$$

$$b = 0,028320$$

$$D = 0,802$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,404$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 0,940$$

2. Aceton.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,3577	1,3577
α	1,3584	—
B	1,3591	1,3591
C	1,3598	1,3598
D	1,3617	1,3617
E	1,3641	1,3641
b	1,3645	—
F	1,3662	1,3663
G	1,3702	1,3702
H	1,3735	1,3735

3. Alcohol.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,3596	1,3596
α	1,3602	—
B	1,3609	1,3609
C	1,3615	1,3615
D	1,3633	1,3633
E	1,3656	1,3656
b	1,3660	—
F	1,3675	1,3676
G	1,3713	1,3713
H	1,3745	1,3744

$$a = 1,351187$$

$$b = 0,034064$$

$$D = 0,846$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,416$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 0,978$$

$$a = 1,35409$$

$$b = 0,031925$$

$$D = 0,800$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,445$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,042$$

4. Aether.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,3550	1,3551
α	1,3558	—
B	1,3565	1,3565
C	1,3573	1,3572
D	1,3594	1,3592
E	1,3618	1,3617
b	1,3626	—
F	1,3641	1,3640
G	1,3681	1,3681
H	1,3713	1,3715

$$a = 1,34896$$

$$b = 0,35500$$

$$D = 0,713$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,489$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,149$$

5. Amylalcobol.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,3989	1,3991
α	1,3999	—
B	1,4005	1,4005
C	1,4012	1,4013
D	1,4033	1,4034
E	1,4059	1,4060
b	1,4064	—
F	1,4082	1,4084
G	1,4127	1,4127
H	1,4158	1,4163

$$a = 1,39263$$

$$b = 0,037211$$

$$D = 0,819$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,480$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,147$$

6. Ligroin.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,3857	1,3857
α	1,3865	—
B	1,3872	1,3872
C	1,3880	1,3879
D	1,3900	1,3900
E	1,3927	1,3927
b	1,3932	—
F	1,3951	1,3951
G	1,3995	1,3995
H	1,4031	1,4031

7. Chloroform.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,4440	1,4439
α	1,4449	—
B	1,4458	1,4458
C	1,4467	1,4467
D	1,4492	1,4494
E	1,4525	1,4527
b	1,4532	—
F	1,4554	1,4557
G	1,4611	1,4611
H	—	—

$$a = 1,37916$$

$$b = 0,37730$$

$$D = 0,687$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,552$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,313$$

$$a = 1,43584$$

$$b = 0,46866$$

$$D = 0,501$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,290$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 0,707$$

8. Toluol.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,4923	1,4920
α	1,4939	—
B	1,4954	1,4954
C	1,4970	1,4971
D	1,5014	1,5019
E	1,5074	1,5081
b	1,5085	—
F	1,5124	1,5135
G	1,5235	1,5235
H	1,5331	1,5318

9. Benzol.

	Beobachtet	Berechnet
A	1,4905	1,4904
α	1,4923	—
B	1,4939	1,4939
C	1,4955	1,4957
D	1,5002	1,5008
E	1,5066	1,5073
b	1,5078	—
F	1,5124	1,5130
G	1,5234	1,5234
H	1,5329	1,5321

$$a = 1,47711$$

$$b = 0,086031$$

$$D = 0,871$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,548$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,356$$

$$a = 1,47471$$

$$b = 0,090338$$

$$D = 0,885$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,537$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,329$$

10. Cassiaöl.

11. Schwefelkohlenstoff.

	Beobachtet	Berechnet
A	—	—
α	—	—
B	1,5659	1,5659
C	1,5690	1,5694
D	1,5780	1,5793
E	1,5905	1,5919
b	1,5910	—
F	1,6029	1,6029
G	—	—
H	—	—

	Beobachtet	Berechnet
A	1,6059	1,6050
α	1,6094	—
B	1,6122	1,6122
C	1,6155	1,6160
D	1,6248	1,6263
E	1,6376	1,6397
b	1,6401	—
F	1,6494	1,6497
G	1,6729	1,6729
H	—	—

$$a = 1,52878$$

$$b = 0,175138$$

$$D = 1,035$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,511$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,292$$

$$a = 1,57294$$

$$b = 1,85412$$

$$D = 0,1272$$

$$\frac{a-1}{D} = 0,450$$

$$\frac{a^2-1}{D} = 1,158$$

Ordnet man auf Grundlagender vorstehenden Beobachtungen die 12 Lösungsmittel nach der Grösse des Werthes $\frac{a-1}{D}$,

so erhält man die Reihe:

Chloroform
Wasser
Methylalcohol
Aceton
Alcohol
Schwefelkohlenstoff
Amylalcohol
Aether
Cassiaöl
Benzol
Toluol
Ligroin.

Ordnet man nach der Grösse des Werthes

$$\frac{a^2-1}{D}$$

so erhält man die Reihe:

Chloroform
Wasser
Methylalcohol
Aceton
Alcohol
Amylalcohol
Aether
Schwefelkohlenstoff
Cassiaöl
Ligroin
Benzol
Toluol

Beide Reihen zeigen nicht die mindeste Uebereinstimmung mit den Columnen der Tabelle I., in welcher die

Substanzen geordnet sind nach der Lage der Absorptionsstreifen.

Specifisches Brechungsvermögen oder brechende Kraft des Lösungsmittels ist also gleichfalls für die Verschiebung der Helligkeitsminima im Absorptionsspectrum nicht bedingend.

Ordnet man die Lösungsmittel dagegen nach der Grösse der Constanten *a* und *b*, so erhält man die folgenden Reihen:

Tabelle III.

	<i>a</i>		<i>b</i>
Methylalcohol . . .	1.324	Methylalcohol . . .	0.0283
Wasser	1.325	Wasser	0.0305
Aether	1.349	Alcohol	0.0319
Aceton	1.352	Aceton	0.0341
Alcohol	1.354	Aether	0.0355
Ligroin	1.379	Amylalcohol . . .	0.0372
Amylalcohol	1.393	Ligroin	0.0377
Chloroform	1.436	Chloroform	0.0469
Benzol	1.475	Toluol	0.0860
Toluol	1.477	Benzol	0.0903
Cassiaöl	1.523	Cassiaöl	0.1424
Schwefelkohlenstoff .	1.573	Schwefelkohlenstoff.	0.1854

Diese beiden Reihen stimmen wenigstens im Grossen und Ganzen mit den Columnen der Tabelle I, welche ja selbst nicht völlig unter einander übereinstimmen.

Wir theilten oben die Lösungsmittel in 4 Gruppen; in die erste fassten wir zusammen, Wasser, Methylalcohol, Alcohol, Aceton und Aether, in die 2., Ligroin, Amylalcohol und Chloroform, in die 3., Benzol und Toluol, in die 4. Cassiaöl und Schwefelkohlenstoff; in dieselben 4 Gruppen können wir auch die Reihen der Tabelle III. theilen, in welcher die Medien nach der Grösse der Constanten *a* und *b* geordnet sind.

Man kann mithin als Resultat der ganzen Untersuchung den folgenden Satz aussprechen:

Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher als bei Benutzung des zweiten.

Ein Medium, welches ein beträchtlich grösseres Brechungsvermögen hat als ein anderes, besitzt in den meisten Fällen auch ein grösseres Dispersionsvermögen; es wird sich experimentell daher sehr schwer entscheiden lassen, ob das Brechungs- oder Dispersionsvermögen einer Substanz das Maassgebende für die Verschiebung des Absorptionsstreifens ist.

Die Betrachtungen die ich in meiner Mittheilung im Jubelband von Poggendorffs Annalen (l. c.) andeutete, hatten mich zu der Ansicht geführt, dass das ungleiche Dispersionsvermögen der Medien für die beobachteten Verschiebungen der Streifen massgebend sei.

Wie bereits bemerkt unterlasse ich es vorläufig die dort angedeuteten Anschauungen weiter auszuführen, da eine ganz strenge und in allen Fällen gültige Beziehung zwischen Brechung und Absorption in den oben mitgetheilten Versuchen nicht zu Tage tritt.

Bei meinen ersten Versuchen (Pogg. Jubelband l. c) hatte ich nur Substanzen angewendet, die beträchtliche Verschiedenheiten des Dispersionsvermögens zeigen. Damals konnte ich daher aussprechen, dass die bisherigen Versuche meiner Ansicht über Zusammenhang zwischen Dispersion der Lösungsmittel und Verschiebung der Absorptionsstreifen vollständig bestätigten.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich ausser den oben behandelten 5 Farbstoffen noch eine Anzahl an-

derer in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht habe. Ich fand stets, dass dasjenige Lösungsmittel, welches ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes besitzt, die Absorptionsstreifen weiter nach Roth verschiebt als letzteres.

Zur Demonstration der Verschiebung der Streifen eignet sich besonders gut übermangansaures Kali und schwefelsaures Didym. Man erhält eine sehr deutliche Verschiebung, wenn man den wässrigen Lösungen dieser Salze Glycerin zusetzt.

Ich habe noch zu ermitteln versucht, ob eine Verschiebung eines Absorptionsstreifens auftritt, wenn gleichzeitig mit dem absorbirenden Farbstoff ein anderer farbloser Körper in einer Flüssigkeit gelöst wird.

Ich goss zu dem Ende wässrige Fuchsinlösungen mit wässrigen Lösungen solcher Salze zusammen, welche ohne chemische Einwirkung auf das Fuchsin sind.

Es wurde wohl zuweilen eine Verschiebung beobachtet, doch war dieselbe immer sehr klein. Eine grosse Verschiebung wird man allerdings auch nicht erwarten können, da Brechung und Dispersion der benutzten Salzlösungen von der des reinen Wassers nicht sehr verschieden sind.
