

# ABHANDLUNGEN

EINUNDDREISSIGSTER BAND.

ABHANDLUNGEN

EINUNDREISSIGSTER BAND  
NEUNUNDREISSIGSTER BAND



# ABHANDLUNGEN

DER KÖNIGLICH SÄCHSISCHEN

GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.



EINUNDDREISSIGSTER BAND.

MIT 26 TAFELN UND 41 FIGUREN.



LEIPZIG

BEI S. HIRZEL.

1893.

\* 2006

D

189.2



# ABHANDLUNGEN

DER MATHEMATISCH-PHYSISCHEN CLASSE

DER KÖNIGLICH SÄCHSISCHEN

GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.



ACHTZEHNTER BAND.

MIT 26 TAFELN UND 44 FIGUREN.



LEIPZIG

BEI S. HIRZEL.

1893.





## INHALT.

W. HIS jun., Die Entwicklung des Herznervensystems bei Wirbelthieren. Mit 4 Tafeln . . . . .	S. 1
C. NEUMANN, Über einen eigenthümlichen Fall elektrodynamischer Induction. Mit 1 Holzschnitt . . . . .	- 65
W. PFEFFER, Studien zur Energetik der Pflanze . . . . .	- 149
W. OSTWALD, Über die Farbe der Ionen. Mit 7 Tafeln. . . . .	- 279
OSWALD EICHLER, Anatomische Untersuchungen über die Wege des Blutstromes im menschlichen Ohrlabyrinth. Mit 4 Tafeln und 3 Holzschnitten . . . . .	- 309
HANS HELD, Die Beziehungen des Vorderseitenstranges zu Mittel- und Hinterhirn. Mit 3 Tafeln . . . . .	- 351
W. G. HANKEL und H. LINDENBERG, Elektrische Untersuchungen. XIX. Abhandlung. Über die thermo- und piezoelektrischen Eigenschaften der Krystalle des chlorsauren Natrons, des unterschwefelsauren Kalis, des Seignettesalzes, des Resorcins, des Milchzuckers und des dichromsauren Kalis. Mit 3 Tafeln . . . . .	- 359
W. BRAUNE und O. FISCHER, Bestimmung der Trägheitsmomente des menschlichen Körpers und seiner Glieder. Mit 5 Tafeln und 7 Figuren . . . . .	- 407



# INHALT.

1	S.	W. His jun., Die Entwicklung des Herzervensystems bei Wirbeltieren.	
		Mit 4 Tafeln . . . . .	
		C. NEUMANN, Über einen eigenthümlichen Fall elektrodynamischer Induction.	
	68	Mit 1 Holzschnitt . . . . .	
	149	W. FERRAR, Studien zur Energetik der Pflanze . . . . .	
	179	W. OSTWALD, Über die Farbe der Ionen. Mit 7 Tafeln. . . . .	
		OSWALD RICHLER, Anatomische Untersuchungen über die Wege des Blut-	
		stromes im menschlichen Oculabyrinthe. Mit 4 Tafeln und 3 Holz-	
	309	schnitten . . . . .	
		HAYS HARR, Die Beziehungen des Vorderseitenstranges zu Mittel- und	
	351	Hinterhirn. Mit 3 Tafeln . . . . .	
		W. G. HARKER und H. LAMBERGEN, Elektrische Untersuchungen. XIX. Ab-	
		handlung. Über die thermo- und piezoelektrischen Eigenschaften	
		der Krystalle des chlorierten Natrons, des unterschwefelsauren	
		Kalis, des Seignettesalzes, des Resorcin, des Milchzuckers und des	
	359	dichromsauren Kalis. Mit 3 Tafeln . . . . .	
		W. BAEKER und O. FISCHER, Bestimmung der Trägheitsmomente des	
		menschlichen Körpers und seiner Glieder. Mit 5 Tafeln und 7	
	407	Figuren . . . . .	



**W. OSTWALD,**

ORD. MITGLIED DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.

**UEBER**

# **DIE FARBE DER JONEN**

Des XVIII. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe  
der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

N<sup>o</sup> IV.

MIT SIEBEN TAFELN.



**LEIPZIG**

**BEI S. HIRZEL.**

1892.

**Einzelpreis: 2 Mark.**

# ABHANDLUNGEN

DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU LEIPZIG.

## MATHEMATISCH - PHYSISCHE CLASSE.

- ERSTER BAND. (I. Bd.)\*** Mit 3 Tafeln. hoch 4. 1852. brosch. Preis 13 M 60 S.
- A. F. MÖBIUS, Ueber die Grundformen der Linien der dritten Ordnung. Mit 1 Tafel. 1849. 2 M 40 S.  
P. A. HANSEN, Auflösung eines beliebigen Systems von linearischen Gleichungen. — Ueber die Entwicklung der Grösse  $(1 - 2\alpha H + \alpha^2)^{-\frac{1}{2}}$  nach den Potenzen von  $\alpha$ . 1849. 1 M 20 S.  
A. SEEBECK, Ueber die Querschwingungen elastischer Stäbe. 1849. 1 M.  
C. F. NAUMANN, Ueber die cyclocentrische Conchospirale u. über das Windungsgesetz v. Planorbis Corneus. 1849. 1 M.  
W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen (Widerstandsmessungen). 1851. 3 M.  
F. REICH, Neue Versuche mit der Drehwaage. 1852. 2 M.  
M. W. DROBISCH, Zusätze zum Florentiner Problem. Mit 1 Tafel. 1852. 1 M 60 S.  
W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen (Diamagnetismus). Mit 1 Tafel. 1852. 2 M.
- ZWEITER BAND. (IV. Bd.)** Mit 19 Tafeln. hoch 4. 1855. brosch. Preis 20 M.
- M. W. DROBISCH, Ueber musikalische Tonbestimmung und Temperatur. Mit 1 Tafel. 1852. 3 M.  
W. HOFMEISTER, Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen. I. Mit 18 Tafeln. 1852. 4 M.  
P. A. HANSEN, Entwicklung des Products einer Potenz des Radius Vectors mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Anomalie in Reihen, die nach den Sinussen oder Cosinussen der Vielfachen der wahren, excentrischen oder mittleren Anomalie fortschreiten. 1853. 3 M.  
— Entwicklung der negativen und ungraden Potenzen der Quadratwurzel der Function  $r^2 + r'^2 - 2rr'(\cos U \cos U + \sin U \sin U' \cos J)$ . 1854. 3 M.  
O. SCHLÖMILCH, Ueber die Bestimmung der Massen und der Trägheitsmomente symmetrischer Rotationskörper von ungleichförmiger Dichtigkeit. 1854. 80 S.  
— Ueber einige allgemeine Reihenentwicklungen u. deren Anwend. auf die ellipt. Functionen. 1854. 1 M 60 S.  
P. A. HANSEN, Die Theorie des Aequatoreals. 1855. 2 M 40 S.  
C. F. NAUMANN, Ueber die Rationalität der Tangenten-Verhältnisse tautozonaler Krystallflächen. 1855. 1 M.  
A. F. MÖBIUS, Die Theorie der Kreisverwandtschaft in rein geometrischer Darstellung. 1855. 2 M.
- DRITTER BAND. (V. Bd.)** Mit 15 Tafeln. hoch 4. 1857. brosch. Preis 19 M 20 S.
- M. W. DROBISCH, Nachträge zur Theorie der musik. Tonverhältnisse. 1855. 1 M 20 S.  
P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Erste Abhandlung. 1856. 5 M.  
R. KOHLRAUSCH und W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensitäts-Messungen auf mechanisches Maass. Zweiter Abdruck. 1889. 1 M 60 S.  
H. D'ARREST, Resultate aus Beobachtungen der Nebelflecken und Sternhaufen. Erste Reihe. 1856. 2 M 40 S.  
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Erste Abhandlung: Ueber die Messung der atmosphärischen Elektrizität nach absolutem Maasse. Mit 2 Tafeln. 1856. 6 M.  
W. HOFMEISTER, Beiträge zur Kenntniss der Gefässkryptogamen. II. Mit 13 Tafeln. 1857. 4 M.
- VIERTER BAND. (VI. Bd.)** Mit 29 Tafeln. hoch 4. 1859. brosch. Preis 22 M 50 S.
- P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Zweite Abhandlung. 1857. 4 M.  
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Zweite Abhandlung: Ueber die thermo-elektrischen Eigenschaften des Boracites. 1857. 2 M 40 S.  
— Elektr. Untersuch. Dritte Abhandl.: Ueber Electricitätserregung zwischen Metallen u. erhitzten Salzen. 1858. 1 M 60 S.  
P. A. HANSEN, Theorie der Sonnenfinsternisse und verwandten Erscheinungen. Mit 2 Tafeln. 1858. 6 M.  
G. T. FECHNER, Ueber ein wichtiges psychophysisches Grundgesetz und dessen Beziehung zur Schätzung der Sterngrössen. 1858. 2 M.  
W. HOFMEISTER, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. I. Dikotyledonen mit ursprünglich einzelligem, nur durch Zellentheilung wachsendem Endosperm. Mit 27 Tafeln. 1859. 8 M.
- FÜNFTER BAND. (VII. Bd.)** Mit 30 Tafeln. hoch 4. 1861. brosch. Preis 24 M.
- W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Vierte Abhandlung: Ueber das Verhalten der Weingeistflamme in elektrischer Beziehung. 1859. 2 M.  
P. A. HANSEN, Auseinandersetzung einer zweckmässigen Methode zur Berechnung der absoluten Störungen der kleinen Planeten. Dritte Abhandlung. 1859. 7 M 20 S.  
G. T. FECHNER, Ueber einige Verhältnisse des binocularen Sehens. 1860. 5 M 60 S.  
G. METTENIUS, Zwei Abhandlungen: I. Beiträge zur Anatomie der Cycadeen. Mit 5 Tafeln. II. Ueber Seitenknospen bei Farnen. 1860. 3 M.  
W. HOFMEISTER, Neue Beiträge zur Kenntniss der Embryobildung der Phanerogamen. II. Monokotyledonen. Mit 25 Tafeln. 1861. 8 M.
- SECHSTER BAND. (IX. Bd.)** Mit 10 Tafeln. hoch 4. 1864. brosch. Preis 19 M 20 S.
- W. G. HANKEL, Elektr. Untersuchungen. 5. Abhandl.: Maassbestimmungen d. elektromotor. Kräfte. 1. Th. 1861. 1 M 60 S.  
— Messungen über die Absorption der chemischen Strahlen des Sonnenlichtes. 1862. 1 M 20 S.  
P. A. HANSEN, Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Erste Abhandlung. 1862. 9 M.  
G. METTENIUS, Ueber den Bau von Angiopteris. Mit 10 Tafeln. 1863. 4 M 40 S.  
W. WEBER, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere über elektrische Schwingungen. 1864. 3 M.
- SIEBENTER BAND. (XI. Bd.)** Mit 5 Tafeln. hoch 4. 1865. brosch. 17 M.
- P. A. HANSEN, Darlegung der theoretischen Berechnung der in den Mondtafeln angewandten Störungen. Zweite Abhandlung. 1864. 9 M.  
G. METTENIUS, Ueber die Hymenophyllaceae. Mit 5 Tafeln. 1864. 3 M 60 S.  
P. A. HANSEN, Relationen einestheils zwischen Summen und Differenzen und andernteils zwischen Integralen und Differentialen. 1865. 2 M.  
W. G. HANKEL, Elektrische Untersuchungen. Sechste Abhandlung: Maassbestimmungen der elektromotorischen Kräfte. Zweiter Theil. 1865. 2 M 80 S.

\*) Die eingeklammerten römischen Ziffern geben die Zahl des Bandes in der Reihenfolge der Abhandlungen beider Classen an.

UEBER  
DIE FARBE DER JONEN

VON

UEBER  
W. OSTWALD,

ORD. MITGLIED DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN.

Das Manuscript eingeleitet am 2. Januar 1892.  
Der Druck beendet am 28. Februar 1892.

W. OSTWALD.

Des XVIII. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe  
der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften

N<sup>o</sup> IV.

MIT SIEBEN TAFELN.

MIT SIEBEN TAFELN.

---

LEIPZIG

BEI S. HIRZEL.

Abhandl. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch. XXX. 1892.

ABHANDLUNGEN  
ÜBER  
DER KÖNIGL. SÄCHS. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU LEIPZIG.

MATHEMATISCH-PHYSISCHE CLASSE.

DIE FARBE DER JONEN

FÜNFTER BAND (IV. Bd.) Mit 19 Tafeln hoch 4. 1855. brosch. Preis 20 J.

W. W. BROUICH, Ueber unendliche Reihenbestimmungen und Funktionen. Mit 1 Tafel. 1852. 2 J.

W. W. BROUICH, Beiträge zur Kenntniss der Galois'schen Functionen. I. Mit 19 Tafeln. 1852. 4 J.

A. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1852. 2 J.

W. W. BROUICH, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1852. 2 J.

W. W. BROUICH, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1852. 2 J.

W. W. BROUICH, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1852. 2 J.

W. W. BROUICH, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1852. 2 J.

W. W. BROUICH, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1852. 2 J.

Das Manuscript eingelefert am 2. Januar 1892.  
Der Druck beendet am 26. Februar 1892.

SECHSTER BAND (IX. Bd.) Mit 10 Tafeln hoch 4. 1864. brosch. Preis 19 J. 20 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1864. 2 J.

SEBENTH BAND (XI. Bd.) Mit 5 Tafeln hoch 4. 1866. brosch. Preis 15 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

W. G. HARNACK, Ueber die Entwicklung der Functionen einer Parabel des Grades zwei mit dem Sinus oder Cosinus eines Vielfachen der wahren Amplitude in Bezug auf die nach den Störstrahlen oder Contingenzen der Vielfachen der wahren Amplitude entwickelten Functionen. 1866. 2 J.

LEIPZIG  
BEI S. HIRZEL.

Der von Arrhenius aufgestellte Satz, dass alle Zustandseigenschaften der wässrigen Lösungen mit zunehmender Verdünnung und entsprechend zunehmender Dissoziation einer Grenze zustreben, in welcher sie vollkommen additiv in Bezug auf ihre Ionen werden, muss naturgemäß auch für die Farbe der Salzlösungen gelten. Ich

# UEBER DIE FARBE DER JONEN

hab<sup>1)</sup> in meiner *Monographie* hingewiesen<sup>2)</sup> und insbesondere in meinem Lehrbuche gezeigt, dass die bisher bekannten Thatsachen den zu machenden Voraussetzungen gut entsprechen. Da indessen in neuerer Zeit sich mehrfach Unklarheiten über diesen Gegenstand gezeigt haben, auch von verschiedenen Seiten entsprechend eingegangen sind, so nehme ich Anlass, einige hierhergehörige Überlegungen und Versuche zusammenzustellen.

In einer Salzlösung von endlicher Concentration sind mindestens drei Arten von Bestandtheilen vorhanden, nämlich die unzersetzten Molekeln und das Absorptionsspectrum einer solchen Lösung wird demnach die (sachgemäß gebildete) Summe von mindestens drei Absorptionsspectren sein, deren Intensität dem Gehalt an jedem der drei Bestandtheile proportional ist. Da zudem noch die Möglichkeit festgehalten werden muss, dass der unzersetzte Antheil des Salzes in mehreren verschiedenen Formen (z. B. in Gestalt einfacher und polymerer Molekeln) zugegen sein kann, so ergibt sich, dass im Allgemeinen das Absorptionsspectrum eines Salzes in einer Lösung von endlicher Concentration eine ziemlich verwickelte Erscheinung sein wird.

Wie in allen anderen Fällen, so gelangt man auch in diesem bei zunehmender Verdünnung zu dem einfachsten Grenzfall, dass die

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Ch. 3, 681. 1889. — Lehrb. d. allg. Ch. 1, 470; (1893).

UEBER

DIE FARBE DER JONEN

Das Manuscripte eingeleitet am 2. Januar 1882.  
Der Druck beendet am 26. Februar 1882.

W. OSTWALD.

MIT SIEBEN TAFELN.

Abhandl. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch. XXXI.



Der von ARRHENIUS aufgestellte Satz, dass alle Zustandseigenschaften der wässerigen Salzlösungen mit zunehmender Verdünnung und entsprechend zunehmender Dissociation einer Grenze zustreben, in welcher sie vollkommen additiv in Bezug auf ihre Ionen werden, muss naturgemäss auch für die Farbe der Salzlösungen gelten. Ich habe schon wiederholt auf diese Anwendung der Dissociationstheorie hingewiesen<sup>1)</sup> und insbesondere in meinem Lehrbuche gezeigt, dass die bisher bekannten Thatsachen den zu machenden Voraussetzungen gut entsprechen. Da indessen in neuerer Zeit sich mehrfach Unklarheiten über diesen Gegenstand gezeigt haben, auch von verschiedenen Seiten entsprechende Anfragen an mich ergangen sind, so nehme ich Anlass, einige hierhergehörige Ueberlegungen und Versuche zusammenzustellen.

In einer Salzlösung von endlicher Concentration sind mindestens drei Arten von Bestandtheilen vorhanden, nämlich die unzersetzten Molekeln und die beiden Ionen, und das Absorptionsspectrum einer solchen Lösung wird demnach die (sachgemäss gebildete) Summe von mindestens drei Absorptionsspectren sein, deren Intensität dem Gehalt an jedem der drei Bestandtheile proportional ist. Da zudem noch die Möglichkeit festgehalten werden muss, dass der unzersetzte Antheil des Salzes in mehreren verschiedenen Formen (z. B. in Gestalt einfacher und polymerer Molekeln) zugegen sein kann, so ergibt sich, dass im Allgemeinen das Absorptionsspectrum eines Salzes in einer Lösung von endlicher Concentration eine ziemlich verwickelte Erscheinung sein wird.

Wie in allen anderen Fällen, so gelangt man auch in diesem bei zunehmender Verdünnung zu dem einfachsten Grenzfall, dass die

1) Ztschr. f. phys. Ch. 3, 604. 1889. — Lehrb. d. allg. Ch. I, 470. 1890.

von den unzersetzten Molekeln herrührenden Einflüsse verschwinden, und nur die von den Ionen herrührenden nachbleiben. Das Spectrum einer sehr verdünnten Salzlösung wird somit die Summe der Spectra der Ionen des Salzes sein (wie dies für Salzlösungen mittlerer Concentration als Annäherungsregel schon vor 35 Jahren von GLADSTONE<sup>1)</sup> ausgesprochen worden ist), und vereinfacht man den Fall weiter dahin, dass man eines der beiden Ionen so wählt, dass es in dem untersuchten Gebiet der Wellenlängen keine Absorption ausübt, also farblos ist, so wird die Farbe der sämtlichen Salze mit einem farbigen Ion und beliebigen farblosen Ionen in verdünnten Lösungen identisch die gleiche sein müssen<sup>2)</sup>.

Dieses Ergebniss steht in ausgeprägtem Gegensatz zu den Erfahrungen über die Absorptionserscheinungen bei nicht salzartigen Verbindungen. Hier ist es durch die Bemühungen von G. KRÜSS und Anderen<sup>3)</sup> sicher festgestellt, dass jede Veränderung in der Molekel, insbesondere jeder Ersatz von Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Radicale alsbald die Absorptionsverhältnisse in bestimmtem Sinne ändert, und dass, wie auch STENGER<sup>4)</sup> noch besonders hervorgehoben hat, Aenderungen der Absorption stets mit Aenderungen in der Molekularbeschaffenheit parallel gehen. So wandert der im Grün liegende Absorptionsstreif des Rosanilins durch Gelb ins Gelbroth, wenn man die Wasserstoffatome desselben folgeweise durch Methyl oder Phenyl ersetzt, und eine gleiche Aenderung zeigt der charakteristische Streif des Fluoresceïns beim Uebergang in seine halogenhaltigen Abkömmlinge, die Eosine; weitere Beispiele sind bei den angeführten Verfassern noch zahlreich zu finden. Dass auch Salze solche Verschiedenheiten im nicht dissociirtem Zustande aufweisen, ist ebenfalls bekannt. So ist z. B. wasserfreies Kupferchlorid gelb-

1) Phil. Mag. **14**, 418. 1857.

2) Es bleibt allerdings noch zu erwägen, ob nicht das farblose Ion entsprechend seinem Einfluss auf den Brechungscoefficienten des Mediums einen secundären Einfluss auf die Lage etwaiger Absorptionsstreifen des anderen Ions nach Massgabe der KUNDT'schen Regel ausüben kann. Doch sind erfahrungsgemäss solche Einflüsse, wenn sie überhaupt vorhanden, jedenfalls ungemein geringfügig, und sollen daher zunächst ausser Betracht bleiben.

3) Die vorhandene Literatur findet sich in einer neuen Abhandlung von E. VOGEL, Wied. Ann. **43**, 449. 1894 zusammengestellt.

4) Wied. Ann. **33**, 577. 1888.



braun, Kupferbromid schwarzviolett, Kupfersulfat grau. Noch glänzender zeigen sich solche Verschiedenheiten an den complexen Platincyanürverbindungen; während die Kaliumverbindung fast farblos ist, ist die Magnesiumverbindung dichroitisch purpurroth und grün, die Baryumverbindung gelb und blau u. s. w.

Der oben gezogene Schluss über die Identität der Farbe von verdünnten Lösungen solcher Salze, welche neben dem gleichen farbigen Jon beliebige farblose (oder relativ schwach gefärbte) Jonen enthalten, scheint nun nach den vorhandenen neueren Angaben sich nicht zu bewähren. G. KRÜSS theilt<sup>1)</sup> mit, dass zwar Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalze des Eosins den Absorptionsstreif an derselben Stelle hätten, wie das Kaliumsalz, dass dagegen die Salze der Schwermetalle (welcher, wird nicht angegeben) ihn nach Blau verschoben zeigten. Diese Angabe wiederholt auch O. KNOBLAUCH<sup>2)</sup>, wobei er freilich dem Satze zuliebe das Silber den Leichtmetallen angliedert und das Aluminium unter die Schwermetalle versetzt. Da diese Angaben mit anderen Erfahrungen, die ich inzwischen gemacht hatte, im Widerspruch standen, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, sie eingehend zu prüfen. Da bei derartigen Messungen subjective Täuschungen nicht immer leicht zu vermeiden sind, habe ich neben den Beobachtungen mit dem Auge auch photographische Aufnahmen der zu vergleichenden Spectra gemacht, die in unmittelbar nach den erhaltenen Negativen hergestelltem Lichtdruck dieser Abhandlung beigelegt sind. Das Ergebniss beider Beobachtungsmethoden ist eine völlige Bestätigung der oben erwähnten Schlussfolgerung aus der Dissociationstheorie: die Spectra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Jon sind identisch.

Die subjectiven Beobachtungen sind mittelst eines KRÜSS'schen Universal-Spectralapparates, dessen Construction als bekannt vorausgesetzt werden darf, und zwar unter Anwendung des einfachen Flintglasprismas von  $60^\circ$  ausgeführt worden. Ich gebe in den nachstehenden Tabellen unmittelbar die Ablesungen an der Mikrometerschraube, mittelst deren das Beobachtungsfernrohr bewegt wurde, in

1) Ztschr. f. phys. Ch. 2, 320. 1888.

2) Wied. Ann. 43, 767. 1894.

ganzen Umdrehungen und den Hundertsteln derselben, die an der Trommel des Schraubenkopfes abgelesen wurden. Damit die Zahlen auf Wellenlängen reducirt werden können, wenn dafür ein Interesse sich einstellen sollte, sind im Nachstehenden die Ablesungen für eine Anzahl bestimmter Linien nebst den entsprechenden Wellenlängen mitgetheilt; ich habe die Reduction auf Wellenlängen hier unterlassen, um für den Zweck des Vergleiches ein möglichst unberührtes Beobachtungsmaterial zu geben.

Die Einstellungen des Spectrometers waren für die

	Einstellung	Wellenlänge
rothe Kaliumlinie	2124	760
rothe Lithiumlinie	2305	671
gelbe Natriumlinie	2534	589
grüne Thalliumlinie	2754	535

Es ist bekannt, dass die Einstellung des Spectrometers von der Temperatur in merklichem Grade abhängig ist. In den nachstehend verzeichneten Messungen sind die zusammengehörigen Werthe stets unmittelbar hinter einander beobachtet worden, so dass der hieraus entspringende Fehler für den Vergleich nicht in Betracht kommt. Da es sich hier nicht um absolute Bestimmungen handelt, habe ich auch unterlassen, die Lage der Bezugslinien für jede Gruppe von Beobachtungen besonders zu ermitteln.

Die Herstellung möglichst vergleichbarer photographischer Aufnahmen wurde folgendermassen ausgeführt. An das Objectivbrett einer soliden photographischen Camera wurde ein horizontales Brettchen geschraubt, welches das Prisma sowie das aus einem Spectrometer entnommene Spaltrohr nebst Sammellinse trug; das Spectrum wurde mittelst der Hinterlinse eines Aplanats von SUTER, deren Brennweite 40 cm betrug, auf die Mattscheibe der Camera geworfen, wo es mittelst der Sonnenlinien scharf eingestellt werden konnte. Das Prisma war ein mit Monobromnaphtalin<sup>1)</sup> gefülltes Hohlprisma von 60° brechendem Winkel und gab ein Spectrum von bedeutender Ausdehnung im Ultraviolett.

Um die einzelnen Spectra in vollkommen entsprechender Lage unter einander zu erhalten, war an dem hinteren Rahmen der Camera

1) B. WALTER, Wied. Ann. 42, 511. 1891.

ein senkrecht stehendes Brett angebracht, welches durch angeschraubte Leisten eine senkrechte Führung der Cassette ermöglichte. In diesem Brett befand sich ein horizontaler Spalt von 4 cm Breite und 10 cm Länge, welcher das Spectrum begrenzte. Die Cassette (von der gebräuchlichen Form für  $9 \times 12$ -Platten) war an der Seite mit einer aufgeschraubten Messingleiste versehen, in welcher sich zehn Löcher in je 4 cm Entfernung befanden; mittelst einer kegelförmig zugespitzten Schraube, welche durch eine der senkrechten Führungsleisten geführt war, und in je eines der Löcher eintrat, konnten die erforderlichen, um je einen Centimeter von einander entfernten Stellungen der Cassette hinreichend genau eingestellt werden. Um der Brauchbarkeit dieser Vorrichtung sicher zu sein, habe ich bei vielen Aufnahmen einen Faden über den Spalt gezogen, der mittelst einer Natriumflamme auf die Stelle der *D*-Linie gebracht wurde. Diese künstliche *D*-Linie zeichnet sich auf den Bildern als feiner dunkler Strich ab und gestattet einen sehr scharfen Vergleich der Spectra; die Richtigkeit ihrer Lage wurde häufig controlirt.

Als Lichtquelle habe ich, nachdem ich die Anwendung von Zirkonglühlicht und Kalklicht wegen der grossen Intensitätsänderungen dieser Lichtquellen verwerfen musste, ausschliesslich das sehr constante AUER'sche Gasglühlicht verwendet. Da die Belichtungsdauer bei genügend schmalen Spalt drei bis fünf Minuten betragen musste, und zehn Spectra mit gleicher Belichtungsdauer unter einander auf dieselbe Platte photographirt wurden, so war das genaue Einhalten der Zeiten eine ziemlich angreifende Arbeit, bis ich mir dieselbe auf folgende Weise erleichterte.

Von einer gewöhnlichen Pendeluhr wurde der Stundenzeiger entfernt; der Minutenzeiger wurde mit einem Platindraht versehen, ein zweiter wurde am Zifferblatt befestigt. Von einer elektrischen Batterie nebst Glocke wurde der Strom einerseits zu einem federnden Contact, der sich an die Axe des Minutenzeigers lehnte, andererseits zum festen Platincontact geleitet; wenn der Platindraht des Minutenzeigers diesen berührte, ertönte die Glocke. Indem jedesmal der Zeiger um die beabsichtigte Zahl der Minuten vom festen Contact zurückgedreht wurde, gab die Glocke nach Ablauf dieser Zeit ihr Zeichen und ersparte mir, inzwischen auf die Zeit Acht zu haben. Die genaue Zeitbestimmung wurde mittelst eines Chronoscops mit grossem

Secundenzeiger ausgeführt, indem die Signaluhr ihr Zeichen 15 bis 20 Secunden vor dem eigentlichen Termin gab. Hierdurch wurde es mir möglich, in der Zwischenzeit mich anderweit zu beschäftigen, ohne dass ich Gefahr lief, durch Versehen in der Belichtungsdauer die Vergleichbarkeit der Spectra zu gefährden.

Die Aufnahmen wurden meist mit den stark gelb empfindlichen Eosinsilberplatten von PERUTZ in München gemacht, die sich sehr gut bewährten; zum Theil dienten auch für Spectra im Blau und Violett gewöhnliche Bromsilberplatten von MONCKHOVEN. Entwickelt wurde mit einem gemischten Eikonogen-Hydrochinonentwickler. Die Belichtungsdauer betrug meist drei Minuten bei den farbenempfindlichen Platten, fünf Minuten bei denen von MONCKHOVEN.

### 1. Permanganate.

Bei weitem das beste Material für genaue Messungen liefern die Salze der Uebermangansäure. Das Absorptionsspectrum derselben enthält fünf ziemlich scharfe Streifen im Gelb und Grün, welche sich mittelst des Fadenkreuzes gut halbiren lassen. Ich habe nur die vier ersten Streifen gemessen, da der fünfte, an der Grenze des Blau gelegen, bereits so wenig deutlich ist, dass der wahrscheinliche Fehler der Einstellung eine für den Zweck dieser Untersuchung ungeeignete Grösse annimmt.

Die untersuchten Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass eine zehntel-normale Lösung von Baryumpermanganat mit dem gleichen Volumen einer äquivalenten Lösung des Sulfates des gewünschten Metalls vermischt und dann auf das fünfzigfache verdünnt wurde; die schliesslichen Lösungen enthielten demnach ein Gramm-Aequivalent des Jons  $MnO^4$  in 500 Litern. Aus den Messungen von KOHLRAUSCH wissen wir, dass bei dieser Verdünnung die Dissociation der Neutralsalze fast vollständig ist, indem der nicht dissociirte Antheil schwerlich ein oder zwei Procent übersteigt, die Verdünnung ist also genügend. Durch die Art der Herstellung war die Uebereinstimmung in der Concentration der untersuchten Lösungen gesichert, was für einen strengen Vergleich derselben von wesentlichem Belang ist.

Die Weite der benutzten Absorptionzelle betrug 0.308 cm; unter

diesen Verhältnissen waren die Linien genügend deutlich, und doch nicht zu breit. Jede Einstellung wurde fünfmal wiederholt: die äussersten Abweichungen der Ablesungen betrug 7 oder 8 Trommeltheile; der Mittelwerth ist als auf 1 bis 2 Trommeltheile richtig anzusehen. Zur genaueren Beurtheilung habe ich den nachfolgend verzeichneten Mittelwerthen der Einstellungen die nach der Formel  $\sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}}$  berechneten mittleren Fehler beigefügt. Die Spalten I bis IV entsprechen den Streifen von Gelb nach Blau gerechnet.

Permanganate. Verdünnung 500 l, Schichtdicke 0.308 cm.

	I	II	III	IV
1. Wasserstoff	2604 ± 0.5	2698 ± 0.8	2804 ± 0.7	2913 ± 1.7
2. Kalium	2600 ± 1.3	2697 ± 0.4	2803 ± 0.9	2913 ± 1.1
3. Natrium	2602 ± 1.2	2698 ± 0.8	2803 ± 0.7	2913 ± 0.8
4. Ammonium	2601 ± 1.3	2698 ± 1.4	2802 ± 0.4	2913 ± 0.4
5. Lithium	2602 ± 0.2	2700 ± 0.2	2804 ± 0.8	2914 ± 1.7
6. Baryum	2600 ± 0.9	2699 ± 0.8	2804 ± 0.6	2914 ± 1.3
7. Magnesium	2602 ± 0.8	2700 ± 0.6	2802 ± 0.7	2912 ± 1.8
8. Aluminium	2603 ± 0.4	2699 ± 0.9	2804 ± 0.9	2914 ± 0.7
9. Zink	2602 ± 0.5	2699 ± 0.7	2802 ± 1.2	2912 ± 1.1
10. Kobalt	2601 ± 0.2	2698 ± 0.4	2803 ± 0.9	2912 ± 1.7
11. Nickel	2603 ± 0.5	2700 ± 0.7	2804 ± 0.7	2913 ± 1.8
12. Cadmium	2600 ± 0.4	2700 ± 0.2	2803 ± 0.8	2913 ± 1.4
13. Kupfer	2602 ± 1.2	2699 ± 0.4	2803 ± 0.9	2913 ± 0.8

Der Anblick der vorstehenden Tabelle lässt keinem Zweifel Raum; die Absorptionsspectra sämtlicher Permanganate, 13 an der Zahl, sind vollkommen gleich. Beachtet man, dass an jedem Spectrum vier unabhängige Linien gemessen worden sind, so übersieht man alsbald, dass das Gewicht dieses Ergebnisses als sehr erheblich zu betrachten ist. Wenn es also späterhin einmal gelingen sollte, Unterschiede im Spectrum der Permanganate nachzuweisen, was theoretisch wenigstens nicht undenkbar ist<sup>1)</sup>, so betragen diese Unterschiede doch sicher weniger als 0.3 Einheiten (Milliontel Millimeter) der Wellenlängen, entsprechend einem Trommeltheil an dem benutzten Apparate.

Ganz dasselbe Ergebniss lässt sich aus dem Anblick der photographirten Spectra (Tafel 1, Fig. 1) entnehmen. Die einzelnen unter

1) Vgl. die Anmerkung S. 282.

einander liegenden Spectra erweisen sich so übereinstimmend in Bezug auf ihren Habitus, die Lage und den Charakter der Streifen, dass zwischen dieser Tafel und einer entsprechend ausgeführten, auf welcher dasselbe Spectrum zehnmal unter einander photographirt worden wäre, ein Unterschied nicht gefunden werden kann.

## 2. Fluoresceïn und seine Abkömmlinge.

Zur Untersuchung gelangte Fluoresceïn, Tetrabromfluoresceïn, (Eosin, gelblich und bläulich), Tetrajodfluoresceïn, Dinitrofluoresceïn, Orcinphtaleïn und Tetrabromorcinphtaleïn. Bis auf die beiden letzteren, deren ersteres ich selbst darstellte, während mir Dr. J. WAGNER das Bromderivat machte, waren es käufliche Präparate. Die zu vergleichenden Lösungen wurden auf dieselbe Weise hergestellt, wie die Permanganate, indem Lösungen der Baryumsalze von bekanntem Gehalt mit den Sulfaten zur Umsetzung gebracht wurden. Auf diese Weise wurden etwaige Beimengungen in den Präparaten unschädlich gemacht, indem die zu vergleichenden Spectra von ihnen stets in derselben Weise beeinflusst werden müssen, wenn die Spectra wirklich additiv sind. Um bei den sehr verdünnten Lösungen das Baryum sicher als Sulfat vollständig zur Abscheidung zu bringen, habe ich oft einen Ueberschuss des fraglichen Sulfates angewendet; der Salzüberschuss in der Lösung hat, wie zu erwarten, nicht den mindesten messbaren Einfluss auf die Lage und Beschaffenheit des Absorptionsstreifens.

Die subjective Ablesung habe ich auf zweierlei Weise ausgeführt. Zunächst wurden die Lösungen, welche ein Aequivalent der Salze in 1000 Litern enthielten, in einer Zelle von 0.113 cm Weite untersucht. Unter diesen Umständen ist der Absorptionsstreif sehr breit und schwarz, und die Einstellung auf die Mitte nicht ausführbar. Ich stellte auf den nach Roth liegenden Rand des Streifens so ein, dass in dem einen Winkel des (liegenden) Fadenkreuzes die letzte erkennbare Spur von Farbe eben verschwand. Dieser Ort lässt sich bei constanter Beleuchtung mit ziemlich grosser Sicherheit einstellen und gewährt nicht nur ein Maass für die Lage des Streifens, sondern auch eine Prüfung, ob die Absorptionsverhältnisse der verschiedenen Eosinsalze gleich sind, oder nicht, da die Einstellung in hohem Maasse

von der Verdünnung abhängig ist. So ergab eine Lösung des Kaliumsalzes von Jodeosin folgende Ablesungen:

Verdünnung	Rand des Streifens (nach Roth zu)
1000 l	2682.5
1100 »	2685.9
1300 »	2694.9
1500 »	2700.5
2000 »	2714.9

Es wandert der Rand des Streifens also für eine Verdünnung vom einfachen auf das doppelte um 32.4 Trommeltheile. Da als durchschnittliche Fehlergrenze ein Trommeltheil anzusehen ist, so würde eine Aenderung von drei Procent in der Absorption sich schon an der Einstellung zeigen müssen; umgekehrt ist die Uebereinstimmung der Einstellung innerhalb dieser Fehlergrenze ein Beweis für die Gleichheit der Absorption.

Ferner wurden die Lösungen so weit verdünnt, dass der Streifen eben noch deutlich sichtbar sich als Schatten über das Spectrum legte, und dessen Mitte aufgesucht. In vielen Fällen ist der Absorptionsstreif nicht symmetrisch; alsdann wurde der Ort eingestellt, welcher am leichtesten wiederzufinden war, meist das (subjective) Maximum der Dunkelheit. Da es sich hier nicht um eine absolute Lagenbestimmung, sondern um einen Vergleich handelt, so habe ich dies Verfahren als dasjenige gewählt, welches etwa vorhandene Unterschiede am ehesten zur Geltung bringen musste.

a. Fluoresceïn. Das aus dem käuflichen Kaliumsalz abgeschiedene Fluoresceïn wurde aus Aether umkrystallisirt, getrocknet und in der berechneten Menge von titrirtem Barytwasser zu dem normalen Salz gelöst. Die so erhaltene Baryumlösung gelangte mit den Sulfaten verschiedener Metalle und zusammengesetzter Basen zur Wechselwirkung.

Die Fig. 2, Tafel 4 zeigt die Absorptionsspectra der Fluoresceïnverbindungen von Natrium, Lithium, Benzylamin, Kalium, Methylamin, Ammoniak, Piperidin, Dipropylamin, Trimethylamin; sie sind von einander nicht zu unterscheiden, während bekanntlich bei intramolekularer Substitution von an Stickstoff gebundenem Wasserstoff durch Methyl oder gar Benzyl die erheblichsten Verschiedenheiten hervorgerufen werden. Die Verdünnung betrug 4080 Liter pro Aequivalent.

Die subjectiven Messungen am Spectralapparat ergaben:

Fluoresceïnsalze. Verdünnung 1000 l, Schichtdicke 0.143 cm.

	Rand des Streifens
Ammonium	2866 ± 0.8
Kobalt	2867 ± 1.1
Magnesium	2865 ± 1.2
Cadmium	2866 ± 1.6
Baryum	2866 ± 1.6
Mangan	2867 ± 1.6
Lithium	2765 ± 1.2
Nickel	2866 ± 1.7
Kalium	2866 ± 1.9
Zink	2866 ± 1.2

b. Eosin. Das Eosin kommt im Handel in zwei Sorten vor, als gelbstichiges und als blaustichiges. Ersteres ist nach freundlichst von Prof. O. WITT mir ertheilter Auskunft annähernd reines Tetrabromfluoresceïn, letzteres enthält Tetrabromfluoresceïn, welches im Phtalsäurerest zweifach oder vierfach chlorirt ist (Phloxin).

Durch den Eintritt der vier Halogenatome ist aus dem schwach-sauren Fluoresceïn eine wohlcharakterisirte Säure geworden, welche auch mit schwachen Basen beständige Salze bildet. Fig. 3, Tafel 1 giebt die Absorptionsspectra der Salze des blaustichigen Eosins mit Nickel, Lithium, Zink, Natrium, Kobalt, Magnesium, Cadmium, Ammonium, Mangan, Kalium (Verdünnung 5000 l) wieder; sie sind völlig übereinstimmend. Insbesondere ist in Rücksicht auf die Angabe von KRÜSS, dass die Eosinsalze der Schwermetalle eine andere Lage des Absorptionsstreifens zeigen, als die der Leichtmetalle, eine Anordnung gewählt worden, wonach Salze beider Arten abwechselnd neben einander gestellt sind, um etwaige kleine Unterschiede um so sicherer zur Anschauung zu bringen; wie man sieht, ist hierfür nicht die geringste Andeutung vorhanden.

Ein gleiches Ergebniss ist am gelbstichigen Eosin erhalten worden, dessen Absorptionsspectra Fig. 4, Tafel 1 zeigt. Auch hier ist in der Anordnung: Mangan, Natrium, Kobalt, Ammonium, Nickel, Lithium, Cadmium, Magnesium, Zink, dafür gesorgt worden, dass Schwer- und Leichtmetallsalze neben einander stehen, und auch hier ist kein Unterschied zwischen beiden sichtbar. Es kann gefragt werden, ob der Vergleich der photographirten Spectra empfindlich



genug sei, um etwaige Unterschiede in dem von KRÜSS angegebenen Betrage zur Anschauung zu bringen. Um diese Frage objectiv zu beantworten, habe ich Fig. 5, Tafel 2 die Spectra des Fluoresceïns und seiner Abkömmlinge in Gestalt ihrer Baryumsalze neben einander photographirt. Wie man sieht, kann nicht der geringste Zweifel über ihre Verschiedenheit herrschen, obwohl insbesondere der Unterschied zwischen bläulichem und gelblichem Eosin so klein ist, dass er sich bei subjectiver Messung nicht sicher über die Fehlergrenzen erhebt. Die Spectra sind: 1. Fluoresceïn, 2. Eosin, gelblich, 3. Eosin, bläulich, 4. Jodeosin, 5. Fluoresceïn, 6. Dinitrofluoresceïn, 7. Orcinphtaleïn, 8. Tetrabromorcincphtaleïn, 9. Fluoresceïn; des besseren Vergleichs wegen ist das Fluoresceïnspectrum dreimal vorhanden. Nun beträgt der von KRÜSS angegebene Unterschied der Wellenlängen im Mittel  $516.3 - 509.4 = 7.2 \mu\mu$ ; zwischen Tetrabrom- und Tetrajodfluoresceïn (Eosin und Jodeosin) ist er nach VOGEL  $523 - 517.5 = 5.5 \mu\mu$ , also kleiner; der von KRÜSS angegebene Unterschied müsste also grösser sein, als der zwischen den Spectren 3 und 4 der Fig. 5. Dass solche Unterschiede zwischen den einzelnen Spectren der Fig. 3 und 4 nicht bestehen, wird auf den ersten Blick offenbar.

Da KNOBLAUCH insbesondere eine erhebliche Abweichung zwischen Kupfer- und Aluminiumeosin einerseits, und den Eosinsalzen der Leichtmetalle andererseits behauptet, habe ich in Fig. 7, Nr. 1 bis 4 noch besonders Kaliumeosin, Kupfer-, Aluminium-, und wieder Kaliumeosin photographirt. Bei aufmerksamer Betrachtung erkennt man, dass die Streifen 2 und 3 etwas weniger dunkel, und um ein sehr Geringes schmaler sind, als 1 und 4. Es rührt dies aber daher, dass bei der angewandten Verdünnung von 4000 l beide Salze nicht vollständig löslich sind, sondern sich zum Theil ausscheiden, wodurch natürlich die Absorption etwas geringer ausfällt. (Vgl. weiter unten die eingehenderen Beobachtungen am Jodeosin.) Von einer einseitigen Verschiebung der Streifen, insbesondere einer Verschiebung nach rechts, zum violetten Ende des Spectrums, ist nicht das Mindeste wahrzunehmen.

Die subjectiven Messungen haben folgende Ergebnisse geliefert.

## Eosin, gelblich.

	Mitte des Streifens (Verd. 5000 l)	Rand des Streifens (Verd. 4000 l)
K	2839 ± 1.3	2755 ± 0.7
Mn	2838 ± 1.7	2755 ± 0.8
Na	2840 ± 1.1	2754 ± 1.5
Co	2838 ± 1.0	2755 ± 0.5
NH <sup>4</sup>	2839 ± 2.0	2755 ± 1.0
Ni	2840 ± 1.4	2755 ± 1.1
Li	2839 ± 1.6	2755 ± 1.1
Cd	2838 ± 1.1	2755 ± 0.5
Mg	2838 ± 1.1	2755 ± 1.3
Zn	2838 ± 1.1	2754 ± 1.3

Der Mittelwerth des mittleren Fehlers ist in der ersten Reihe ± 1.3, der zweiten Reihe ± 1.0; dem entsprechen die vorhandenen Abweichungen.

## Eosin, bläulich.

	Mitte des Streifens (Verd. 5000 l)	Rand des Streifens (Verd. 4000 l)
Ni	2846 ± 1.5	2751 ± 1.0
Li	2845 ± 1.0	2751 ± 1.2
Zn	2845 ± 1.7	2751 ± 1.3
Na	2845 ± 1.4	2751 ± 1.7
Co	2845 ± 1.2	2751 ± 2.0
Mg	2844 ± 1.6	2750 ± 1.0
Cd	2844 ± 0.9	2751 ± 1.5
NH <sup>4</sup>	2846 ± 1.5	2751 ± 1.5
Mn	2846 ± 0.8	2751 ± 0.8
K	2845 ± 1.5	2751 ± 0.7

Auch hier ergibt sich kein messbarer Unterschied in der Einstellung sowohl der Mitte, wie des Randes, also kein Unterschied der Lage wie der Intensität des Absorptionsbandes bei den untersuchten Salzen, die sowohl den Schwer-, wie den Leichtmetallen angehören.

Um den Widerspruch der bestimmten, vorher erwähnten Angabe über die Verschiedenheiten der Absorptionsspectra der verschiedenen Eosinsalze mit meinen Ergebnissen womöglich aufzuklären, habe ich mich unmittelbar an Prof. KRÜSS gewendet; derselbe hatte die grosse Freundlichkeit, seine Messungen zu wiederholen, erhielt aber wiederum das frühere Resultat. Eine Bemerkung in dem Schreiben, in welchem mir dieses Ergebniss mitgetheilt wurde, dass nämlich die fraglichen

Salze durch Wechselersetzung hergestellt und durch langes Auswaschen gereinigt worden seien, veranlasste mich, zu untersuchen, wie sich bei andauerndem Auswaschen die Waschwässer einiger derartiger Salze vor dem Spectralapparat verhielten. Während beim Eosinkupfer kein deutliches Ergebniss erhalten wurde, zeigte sich beim Eosinaluminium bei fortgesetztem Auswaschen einer kleinen Menge in den Waschwässern unzweifelhaft ein Wandern des Absorptionsstreifens nach der Seite der längeren Lichtwellen. Ich habe die Erscheinung, welche wohl den Schlüssel zur Lösung des Widerspruchs liefern dürfte, nicht eingehend genug verfolgt, um ihre unzweifelhafte Deutung aussprechen zu können; aller Wahrscheinlichkeit nach aber handelt es sich um zwei einander sehr ähnliche Verbindungen, vermuthlich zwei in Bezug auf die Stellung der Bromatome isomere Eosine, deren Salze von verschiedener Löslichkeit sind. Bei der von Krüss eingehaltenen Darstellungsweise würde der leichter lösliche Antheil entfernt worden sein, während bei meinen Versuchen stets dasselbe Gemenge (wenn ein solches vorlag) in demselben Verhältniss zur Anwendung kam, welches offenbar die Bedingung ist, unter welcher allein ein von Störungen freies Ergebniss in Bezug auf die Hauptfrage erhalten werden kann.

c. Jodeosin. Das Bild der Absorptionsspectra befindet sich auf Tafel 2, Fig. 6, und ergiebt dieselbe völlige Gleichheit aller Spectra. Die subjectiven Messungen sind:

#### Jodeosin.

	Mitte. Verd. 5000 l	Rand. Verd. 4000 l
Ni	2796 ± 4.3	2710 ± 4.0
K	2795 ± 4.6	2709 ± 0.7
Mn	2794 ± 0.8	2709 ± 0.6
NH <sup>4</sup>	2795 ± 0.8	2709 ± 4.4
Zn	2795 ± 4.5	2710 ± 4.0
Ba	2795 ± 0.8	2709 ± 4.0
Co	2795 ± 0.4	2710 ± 0.9
Mg	2794 ± 0.6	2710 ± 4.3
Cd	2795 ± 0.7	2710 ± 4.3
Li	2795 ± 0.6	2709 ± 4.7

Auch diese Werthe sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Unter den von mir hergestellten Salzen befand sich auch das des Aluminiums. Da in der Lösung von 4000 l ein Niederschlag

eintrat, brachte ich verdünntere Lösungen von Aluminiumsulfat und Eosinbaryum zusammen; bei 4000 bis 5000 l erhält man eine anscheinend klare Lösung. Dieselbe hat aber die Eigenthümlichkeit, dass der Absorptionsstreif sehr schwach erscheint, und bei einigem Ueberschuss von Aluminiumsulfat ganz verschwindet; das Gleiche tritt ein, wenn man statt der Baryum- die Kaliumverbindung nimmt. Verschwindet so die charakteristische Absorptionserscheinung des Eosinjons, so muss auch dieses verschwunden sein, d. h. das Aluminiumsalz des Jodeosins kann nicht als eigentliches gelöstes Salz vorhanden sein, sondern bildet wahrscheinlich als Colloidkörper eine Pseudolösung. Diesen Schluss kann man mittelst der Leitfähigkeit des Gemenges prüfen: sind Eosinjonen verschwunden, so muss auch ein entsprechender Antheil der Leitfähigkeit verschwunden sein. Auf meine Bitte hat Hr. BREDIG einige Bestimmungen dieser Grösse ausgeführt, aus welchen sich ergab, dass in einer Lösung von der Verdünnung 4000 l die Leitfähigkeit um etwa 20 Procent kleiner wird, als der berechnete Mittelwerth, wenn man Jodeosinkalium und Aluminiumsulfat in äquivalenten Mengen zusammenbringt, während z. B. bei einem Gemenge von Eosinkalium und Cadmiumsulfat sich genau der berechnete Mittelwerth ergab. Eine eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse habe ich einstweilen nicht vorgenommen, doch ist eine solche beabsichtigt.

Fig. 7 auf Tafel 2 bringt diese Erscheinungen objectiv zur Anschauung. Die aufeinanderfolgenden Spectra 5—10 entsprechen folgenden Lösungen (Gesamtverdünnung überall 5000 l):

- |     |                                  |            |                 |
|-----|----------------------------------|------------|-----------------|
| 5.  | Jodeosinkalium                   |            |                 |
| 6.  | Jodeosinkalium mit $\frac{1}{2}$ | Äquivalent | Aluminiumsulfat |
| 7.  | »                                | 1          | »               |
| 8.  | »                                | 2          | »               |
| 9.  | »                                | 5          | »               |
| 10. | »                                | 10         | »               |

Zu richtiger Deutung des Bildes hat man zu beachten, dass von den beiden durch einen helleren Zwischenraum getrennten Streifen des Spectrums nur der linke dem Jodeosin zugehört, während der rechte von dem Empfindlichkeitsminimum der angewendeten photographischen Platte herrührt. Demgemäss bleibt der rechte Streifen durch alle sechs Spectra erhalten, während der linke bei 6 sehr

deutlich, bei 9 nur spurenhaf, bei 10 gar nicht mehr erkennbar ist. Es muss hervorgehoben werden, dass die Verhältnisse der Belichtung und Schichtdicke nicht zweckmässig zur möglichst anschaulichen Darstellung der Verhältnisse getroffen worden sind; etwas dickere Schichten oder kürzere Belichtung hätten dieselben viel deutlicher in die Erscheinung gebracht. Doch habe ich immerhin auf die Herstellung einer neuen Aufnahme verzichten zu dürfen geglaubt.

Bemerkenswerth ist die überaus geringe Menge von Aluminiumsalz, welche zur Vernichtung des Streifens genügt. In der Lösung 6 ist ein Aequivalent oder 9 g Aluminium in 500 l gelöst, d. h. in einem Cubikcentimeter 0.02 Milligramm. Da ein ccm Flüssigkeit reichlich für die Spectralbeobachtung genügt, so kann man die angegebene Menge Aluminium, 0.00002 g, noch sicher, die Hälfte einigermaßen durch das Verschwinden, resp. Verblässen des Absorptionsstreifens erkennen.

d. Dinitrofluoresceïn. Die Bilder der Absorptionsspectra von zwanzig verschiedenen Salzen dieses Stoffes befinden sich auf Tafel 8, Fig. 9 und 10. Die Basen sind: Mangan, Lithium, Nickel, Benzylamin, Kobalt, Kalium, Cadmium, Methylamin, Zink, Cäsium, ferner Magnesium, Ammonium, Kupfer, Piperidin, Kalium<sup>1)</sup>, Dipropylamin, Baryum, Trimethylamin, Natrium und Hydrazin. Wie man sieht, liegt bei allen der Streifen genau an derselben Stelle; nur ist seine Intensität beim Hydrazin merklich und beim Kupfer ganz wenig geringer, als bei den anderen Basen. Es liegt dies daran, dass Hydrazin, entgegen dem, was man nach seiner Zusammensetzung erwarten könnte, eine ungemein schwache Base, von allen angegebenen bei Weitem die schwächste ist. Seine Neutralsalze sind mehr oder weniger hydrolytisch gespalten, und selbst bei einer wohlcharakterisirten Säure, wie Dinitrofluoresceïn, erreicht diese Spaltung einen so hohen Betrag, dass ein erheblicher Theil desselben als solches in der Lösung vorhanden ist, und der viel geringeren Dissociation der freien Säure entsprechend in viel geringerem Maasse den für das Ion charakteristischen Absorptionsstreif zeigt.

Im Uebrigen ist zu bemerken, dass der Streif fast genau an derselben Stelle liegt, wie beim Fluoresceïn. Für das Tetranitro-

1) Das Zeichen Al in der Fig. 10 an dieser Stelle ist ein Schreibfehler, der sich nicht mehr verbessern liess.

fluorescein hat bereits G. KRÜSS<sup>1)</sup> dieselbe Thatsache gefunden. Eine merkliche Absorption im Violett oder Ultraviolett, welche sonst den Nitroverbindungen vielfach eigen ist, lässt sich nicht erkennen, doch ist nicht ausgeschlossen, dass eine solche bei höheren Concentrationen sichtbar wird. Die angewandte Verdünnung betrug 5300 l pro Gramm-Aequivalent.

In gleicher Verdünnung wurden die Ocularbeobachtungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind:

Mitte. Verdünnung 5300 l, Schichtdicke 0.158 cm.

Mangan	2993 ± 1.7	Magnesium	2992 ± 2.6
Lithium	2992 ± 1.6	Ammoniak	2994 ± 2.2
Nickel	2995 ± 3.0	Kupfer	2995 (schwach)
Benzylamin	2992 ± 1.7	Piperidin	2994 ± 1.7
Kobalt	2993 ± 1.7	Dipropylamin	2993 ± 2.6
Kalium	2993 ± 1.0	Baryum	2992 ± 1.7
Cadmium	2993 ± 1.2	Trimethylamin	2992 ± 1.6
Methylamin	2992 ± 0.8	Natrium	2993 ± 2.8
Zink	2993 ± 2.2	Hydrazin	2992 ± 1.7
Cäsium	2993 ± 2.8	Aluminium (kein Streifen sichtbar)	

Das Aluminiumsalz ist so stark hydrolytisch gespalten, dass der Absorptionsstreif bei der Schichtdicke, in welcher ihn die anderen Salze gut zeigen, nicht sichtbar ist. Durch einen Zufall ist versäumt worden, das Absorptionsspectrum zu photographiren.

e. Orcinphtalein und sein Tetrabromderivat. Orcinphtalein ist eine sehr schwache Säure, die schon mit den Schwermetallen nicht mehr normale Salze zu bilden vermag, und bei welcher auch die Hydrolyse der Alkalisalze nur durch einen Ueberschuss von Basis hintangehalten werden kann. Ich habe es daher nicht näher untersucht, wohl aber das daraus entstehende Tetrabromderivat. Auch dieses ist, wie schon erwähnt, eine schwache Säure, so dass sich nur seine Salze mit löslichen Basen bei einem Ueberschuss der letzteren in vergleichbaren Zuständen befinden. Da die schwärzlich violetten Lösungen derselben im sichtbaren Gebiet keine ausgezeichnete Absorption aufweisen, so habe ich mich auf die Photographie des Spectrums beschränken müssen; die Verdünnung der Lösung betrug 1040 l für eine Molekel Tetrabromorcinphtalein. Um den Charakter der Absorption besser zur Anschauung zu bringen, habe

1) Ztschr. f. ph. Ch. 2, 318 u. 320. 1888.

ich in Fig. 8, Tafel 2 zu oberst das Spectrum durch die mit reinem Wasser gefüllte Zelle photographirt.

Wie man sieht, bringt dieser Stoff eine ziemlich gleichförmige Schwächung des sichtbaren Spectrums hervor, ohne das Ultraviolett bedeutend anzugreifen; an der Grenze zwischen Blau und Violett ist ein schwacher Absorptionsstreif sichtbar<sup>1)</sup>. Die acht vorhandenen Spectra stimmen völlig überein; das photographische Verfahren giebt daher noch Auskunft in Fällen, wo die subjective Untersuchung versagt, oder nur unter Schwierigkeiten mittelst eines Photometers durchzuführen wäre.

**3. Rosolsäure.** Rosolsäure hat nur wenig ausgeprägte saure Eigenschaften; ihre Salze sind in den hier zu benutzenden Verdünnungen zum Theil hydrolytisch zersetzt, insbesondere die schwächeren Basen.

Der Absorptionsstreif des Jons der Rosolsäure besteht aus einem starken Schatten im Gelbgrün und einem schwachen Halbschatten unmittelbar daneben im Blaugrün. Bei der Hydrolyse verschwindet zunächst der letztere, wodurch das subjectiv empfundene Dunkelheitsmaximum nach der Seite der längeren Wellen wandert. Da durch die Beobachtung derartiger Stoffe leicht Irrthümer bei Solchen entstehen können, welche die chemischen Verhältnisse nicht mit Sicherheit zu beurtheilen wissen, so habe ich diesen Fall etwas eingehender untersucht.

Es wurden Lösungen hergestellt, welche ein Aequivalent der neutralen Salze in 2600 l enthielten; sie ergaben folgende Beobachtungen.

Rosolsäure, neutrale Salze, Dunkelheitsmaximum.

Mangan	2764 ± 1.4
Natrium	2763 ± 1.7
Nickel	2757 ± 2.0 (schwach)
Lithium	2763 ± 1.4
Kobalt	2756 ± 1.5 (schwach)
Benzylamin	2742 ± 1.4 (sehr schwach)
Cadmium	2759 ± 2.0
Kalium	2762 ± 2.2
Zink	2732 ± 2.2 (ganz schwach)
Methylamin	2758 ± 1.3

<sup>1)</sup> Aus dem Spectrum der Fig. 5 geht hervor, dass in concentrirter Lösung auch das äusserste Roth absorbirt wird.

Von der Uebereinstimmung, wie sie die früheren Messungen ergeben hatten, ist hier nichts mehr sichtbar. Bei einem mittleren Fehler der Messung von etwa zwei Scalentheilen sind zwischen Zink und Kalium, resp. Natrium oder Lithium Unterschiede bis zu 31 Scalentheilen vorhanden, welche somit weit über die möglichen Fehler hinausgehen. Ebenso wenig zeigt sich Uebereinstimmung in den photographischen Spectren; die Fig. 44, Tafel 3 weist sehr deutliche Verschiedenheiten auf.

Indessen überzeugt man sich bald, dass die Abweichungen um so grösser sind, je schwächer die Base ist; Natrium, Lithium und Kalium zeigen die stärkste Absorption, dann folgen Cadmium, Methylamin, Benzylamin, Mangan, Nickel, Kobalt und endlich Zink. Es ist wenig zweifelhaft, dass dies auch die Reihenfolge ist, in welcher die basischen Eigenschaften abnehmen, und dass somit die Ursache der Abweichungen in der vorhandenen Hydrolyse liegt. Der Beweis, dass dem so ist, wird durch die nachfolgenden Messungen sowie die Spectra in Fig. 42, Tafel 3 erbracht.

Die hier verwendeten Lösungen wurden hergestellt, indem die neutrale Lösung von rosolsaurem Baryt mit ebensoviel Baryumhydroxyd versetzt wurde, als sie schon enthielt; es wurde dann eine dem gesammten Baryum äquivalente Menge der verschiedenen Sulfate hinzugefügt und das Ganze auf die Verdünnung von je 2650 l gebracht. Hierdurch befanden sich die rosolsauren Salze in Gegenwart eines Aequivalents freier Basis, und die Hydrolyse war hinlänglich vermieden. Die Ergebnisse der Messungen sind:

#### Rosolsäure, basische Lösungen.

Natrium	2764 ± 1.3
Lithium	2764 ± 1.7
Benzylamin	2762 ± 0.2
Kalium	2763 ± 1.8
Methylamin	2764 ± 1.5
Cäsium	2762 ± 2.0
Ammonium	2760 ± 1.7
Piperidin	2762 ± 2.0
Dipropylamin	2763 ± 2.4

Von den früheren grossen Unterschieden sind nur geringe Spuren zurückgeblieben, die nur eben die Versuchsfehler überschreiten. Eben



dasselbe zeigt die photographische Aufnahme, wo bei den schwachen Basen, Benzylamin, Methylamin, Ammoniak, Piperidin, Dipropylamin und Trimethylamin der Halbschatten ganz wenig schwächer ist, als bei den Alkalien Natrium, Lithium, Kalium und Cäsium. Es steht ausser Zweifel, dass durch grösseren Ueberschuss an Basis auch diese Reste der ursprünglichen Unterschiede zum Verschwinden gebracht werden können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass in diesen Beobachtungen die Grundlagen einer sehr einfachen Methode, die relative Stärke schwacher Basen zu messen, gegeben sind. Die photographischen Aufnahmen geben zunächst über die Reihenfolge unzweideutigen Aufschluss; Zahlenwerthe wird man durch quantitative Absorptionsbestimmungen erlangen können.

4. Diazo-resorcin. Der Farbstoff wurde bis zur Sättigung in Barytwasser (1 Aeq. = 50 l) gelöst und die Lösung nach der Umsetzung mit den verschiedenen Sulfaten auf die Verdünnung von 2600 l pro Aequivalent gebracht. Das schöne Spectrum der violett gefärbten, dunkelroth fluorescirenden Lösungen der Salze dieses Stoffes besteht aus einem relativ schmalen dunklen Absorptionsstreif im Gelbroth und einem schwächeren im Grün. Die photographische Aufnahme lässt nur den zweiten Streif erkennen, da der erste etwas über die Empfindlichkeitsgrenze auch der Eosinplatte hinausgeht, und daher nur eine Verkürzung des Spectrums am rothen Ende bewirkt. Zur subjectiven Messung waren beide Streifen wohl geeignet.

Diazo-resorcin. Verdünnung 2600 l, Schichtdicke 0.31 cm.

	I.	II.
Nickel	2475 ± 0.2	2588 ± 1.3
Mangan	2474 ± 0.2	2588 ± 2.3
Kobalt	2474 ± 0.3	2587 ± 0.2
Cadmium	2474 ± 1.4	2588 ± 1.5
Zink	2474 ± 1.3	2587 ± 1.7
Magnesium	2474 ± 1.5	2587 ± 2.6
Kupfer	2475 ± 1.1	2588 ± 1.3
Natrium	2473 ± 0.3	2588 ± 1.3
Lithium	2473 ± 1.5	2588 ± 1.4
Benzylamin	2473 ± 1.3	2586 ± 0.8
Kalium	2473 ± 1.7	2588 ± 1.8
Methylamin	2473 ± 0.3	2587 ± 1.5

	I.	II.
Cäsium	2473 ± 1.5	2586 ± 1.4
Ammonium	2473 ± 0.2	2587 ± 0.2
Piperidin	2473 ± 0.1	2586 ± 1.6
Trimethylamin	2473 ± 1.4	2587 ± 1.2
Baryum	2473 ± 0.3	2587 ± 1.9

Diazo-resorcin ist eine ausgeprägte Säure; die meisten Salze zeigen keine wesentliche Hydrolyse. Eine Ausnahme macht das Hydrazinsalz, bei welchem der Streif im Rothgelb ganz verschwunden war, während der zweite im Grün deutlich sichtbar erschien. Die photographischen Aufnahmen befinden sich auf Fig. 13 und 14 der Tafel 4; das unterste Spectrum auf letzterer Tafel ist das der mit Wasser gefüllten Absorptionszelle, es macht die Verkürzung des rothen Endes durch den im Rothgelb befindlichen Streifen der Diazo-resorcinsalze ersichtlich. Die Spectra der Fig. 13 beziehen sich auf die Salze mit Mangan, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink, Magnesium, Kupfer, Natrium, Lithium, Benzylamin, die der Fig. 14 auf Kalium, Methylamin, Cäsium, Ammonium, Piperidin, Dipropylamin, Trimethylamin, Natrium (*Hy* ist ein Schreibfehler), Baryum und Wasser.

5. Diazo-resorufin. Dieser Abkömmling des Diazo-resorcins hat ein ähnliches Spectrum wie dieses, doch liegt der erste Absorptionsstreif im Gelbgrün, ein zweiter, undeutlicher im Blaugrün. Nur der erste war gut messbar, die photographische Aufnahme lässt den ersten sehr gut, den zweiten andeutungsweise erkennen. Fig. 15 auf Tafel 4 enthält die Spectra der Salze von Natrium, Mangan, Lithium, Nickel, Benzylamin, Kobalt, Kalium, Cadmium, Methylamin und Zink, Fig. 16 giebt Cäsium, Magnesium, Ammonium, Piperidin, Trimethylamin, Dipropylamin, Hydrazin, Baryum; zum Vergleich ist das Spectrum ohne Absorption beigelegt. Die Uebereinstimmung lässt sich in diesem Falle wegen der geringen Breite der Streifen besonders genau prüfen und die beiden Reihen, welche sich auf 18 verschiedenartige Salze beziehen, geben in schlagendster Weise die völlige Uebereinstimmung der verschiedenen Absorptionsspectra zu erkennen.

Die subjectiven Messungen ergaben bei einer Verdünnung von 2600 l für ein Aequivalent folgende Zahlen.

Diazoressorufin.		Verd. 2600 l.	
Mangan	2583 ± 1.4	Methylamin	2583 ± 1.4
Natrium	2584 ± 0.9	Magnesium	2583 ± 1.0
Nickel	2584 ± 1.2	Cäsium	2583 ± 1.3
Lithium	2583 ± 0.6	Ammoniak	2583 ± 1.5
Baryum	2583 ± 1.2	Piperidin	2583 ± 0.8
Benzylamin	2584 ± 0.9	Dipropylamin	2583 ± 1.4
Cadmium	2583 ± 0.6	Trimethylamin	2582 ± 0.3
Kalium	2583 ± 0.9	Hydrazin	2583 ± 1.5
Zink	2584 ± 1.5		

Bei der Schmalheit des Streifens ist die Einstellung recht leicht, und die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe unter einander lässt demgemäss nichts zu wünschen übrig.

**6. Chromoxalate.** Das Kaliumsalz der Chromoxalsäure,  $K^3(C^2O^4)^3Cr$ , wurde in bekannter Weise aus Kaliumbichromat, Kaliumoxalat und Oxalsäure hergestellt, und das umkrystallisirte Product mit Chlorbaryum gefällt. Der violette Niederschlag liess sich aus siedendem Wasser gut umkrystallisiren. Die durch doppelte Umsetzung der Lösung erhaltenen Salze wurden auf eine Verdünnung von 330 l pro Gramm-Jon der Säure gebracht. Die Absorption ist relativ gering; die Untersuchung erfolgte daher mittelst einer Röhre von 5 cm Länge. Zuverlässige Ocularbeobachtungen liessen sich wegen der geringen Schärfe der Begrenzungen nicht wohl ausführen; ich habe mich daher mit der photographischen Aufnahme begnügt, welche auf Tafel 5 in den Fig. 17 und 18 wiedergegeben ist. Das erste Spectrum in Fig. 17 ist unter Einschaltung der mit Wasser gefüllten Röhre erhalten.

Wie man sieht, zeichnen sich die Chromoxalate durch eine starke Absorption im Violett und Ultraviolett aus. Die Spectra stimmen unter einander überein, mit Ausnahme der des Kupfer- und Aluminiumsalzes, welche beide hydrolytisch gespalten sind. Das Kupfersalz hatte sich am anderen Tage in der Lösung zersetzt, indem sich blaugrünes Kupferoxalat abgeschieden hatte, beim Aluminiumsalz war die Zersetzung nicht sichtbar. Die Spectra der Gruppe 18, bei denen eine merkliche Hydrolyse nicht eintrat, zeigen sich völlig übereinstimmend. Die Salze sind folgende: Fig. 17: Mangan, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink, Magnesium, Kupfer, Aluminium, Natrium; Fig. 18:

Baryum, Hydrazin, Trimethylamin, Dipropylamin, Piperidin, Ammoniak, Methylamin, Kalium, Benzylamin, Lithium.

7. Safrosin. Aus dem käuflichen Präparat, einem Alkalisalze, wurde die Säure mit Salzsäure abgeschieden, gereinigt, und nach dem Auflösen in Barytwasser bis zur Sättigung mit den verschiedenen Sulfaten zur Umsetzung gebracht. Die angewandte Verdünnung war 2080 l für das Äquivalent. Der Absorptionsstreif liegt im Grün und ist recht gut einzustellen; die Ergebnisse der Messungen sind:

Safrosin. Verdünnung 2080 l, Schichtdicke 0.31 cm.

Natrium	2834 ± 1.9	Cäsium	2836 ± 1.7
Mangan	2835 ± 1.5	Magnesium	2834 ± 0.7
Lithium	2835 ± 2.2	Ammoniak	2834 ± 1.5
Nickel	2836 ± 1.2	Kupfer	2835 ± 1.6
Benzylamin	2835 ± 1.2	Piperidin	2835 ± 1.2
Kobalt	2835 ± 0.8	Aluminium	2836 ± 1.8 (schwach)
Kalium	2835 ± 1.0	Dipropylamin	2835 ± 1.1
Cadmium	2836 ± 1.4	Trimethylamin	2835 ± 1.9
Methylamin	2835 ± 1.8	Hydrazin	2835 ± 1.0
Zink	2836 ± 1.5	Baryum	2836 ± 2.3

Aus der Betrachtung der Gruppen 19 und 20, Tafel 5, geht hervor, dass das Safrosin eine recht starke Säure ist, von deren Verbindungen nur das Aluminiumsalz eine deutliche, und das Kupfersalz eine eben merkliche Hydrolyse erkennen lassen. Die übrigen Salze sind vollkommen übereinstimmend. Gruppe 19 enthält Natrium, Mangan, Lithium, Nickel, Benzylamin, Kobalt, Kalium, Cadmium, Methylamin, Zink; Gruppe 20 Cäsium, Magnesium, Ammoniak, Kupfer, Piperidin, Aluminium, Dipropylamin, Trimethylamin, Hydrazin und Baryum.

8. *p*-Rosanilin. Dass das Gesetz von der gegenseitigen Unabhängigkeit der Farbe der Ionen auch für positive Ionen in ganz derselben Weise Geltung hat, wie für negative, hat sich zunächst an den Salzen des Pararosanilins ergeben. Die käufliche freie Base wurde in der berechneten Menge (sehr verdünnter) Schwefelsäure aufgelöst, und mit den Baryumsalzen von zwanzig verschiedenen Säuren zur Wechselwirkung gebracht. Das Absorptionsspektrum besteht aus einem guten Streif im Gelbgrün und einem zweiten, viel schwächeren im Blaugrün; ich habe nur den ersteren gemessen.

*p*-Rosanilin. Verdünnung 5600 l.

1. Lävulinsäure	2715 ± 0.8	11. Unterschweifels.	2715 ± 1.4
2. Essigs.	2715 ± 1.4	12. Trichlormilchs.	2715 ± 0.7
3. Chlors.	2716 ± 0.4	13. Glycols.	2714 ± 1.3
4. Benzoës.	2714 ± 1.4	14. Phtalanils.	2716 ± 1.3
5. Salzs.	2714 ± 1.1	15. Ueberchlors.	2715 ± 1.2
6. Sulfanils.	2715 ± 1.2	16. Salicyls.	2715 ± 1.5
7. Salpeters.	2715 ± 0.5	17. Monochloressigs.	2715 ± 1.5
8. Phtalamidoessigs.	2715 ± 1.4	18. Milchs.	2715 ± 1.0
9. Butters.	2715 ± 1.3	19. <i>o</i> -Nitrobenzoës.	2715 ± 1.3
10. Phenylpropiols.	2715 ± 0.9	20. Schwefels.	2715 ± 0.9

Die mittleren Fehler der Beobachtungen sind etwas grösser, als nach den früheren Werthen derselben und der Deutlichkeit des Absorptionsstreifs zu erwarten wäre. Es liegt dies daran, dass durch die fortgesetzten Beobachtungen mein Auge angegriffen war, und nicht mehr ganz ohne Störung seine Dienste thun wollte.

Die photographischen Aufnahmen sind in den Gruppen 21 und 22 der Tafel 6 dargestellt. Die Spectra beziehen sich auf dieselben Säuren, welche oben bei den Ocularbeobachtungen namhaft gemacht worden sind, und zwar entsprechen die eingetragenen Ziffern den in der letzten Tabelle verzeichneten Nummern.

Wie man sieht, ist die Lage der Streifen wiederum überall genau die gleiche. Bei genauerer Betrachtung bemerkt man kleine Intensitätsunterschiede, und zwar in dem Sinne, dass schwächeren Säuren auch etwas schwächere Absorptionsstreifen entsprechen. Es ist dies wohl auf die Hydrolyse zurückzuführen, welche bei der angewandten Verdünnung von 5600 l schon ziemlich erheblich sich geltend macht. Im Widerspruch dazu steht nur das dem unterschweifelsauren Pararosanilin zugehörige Spectrum 11, denn die Unterschweifelsäure gehört, wie bekannt, zu den stärksten Säuren, während der Absorptionsstreif merklich schwächer ist, als die anderen. Es rührt dies daher, dass das fragliche Salz ausserordentlich schwer löslich ist, so dass es sich trotz der enormen Verdünnung in Gestalt einer feinen Trübung theilweise ausscheidet. Es ist dies eine auffallend allgemeine Eigenschaft der Unterschweifelsäure; die meisten Farbbasen, welche ich untersucht habe, geben mit Dithionaten Niederschläge auch in sehr verdünnten Lösungen.

**9. Anilinviolett.** Aus dem käuflichen salzsauren Salz wurde die Base mit Ammoniak gefällt und nach dem Auswaschen feucht in einer gemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure bis zur Sättigung gelöst. Das Spectrum enthält einen ziemlich scharfen Streifen im Gelb, welcher fast bis an die äusserste Empfindlichkeitsgrenze der Platten heranreicht; demgemäss erkennt man auf den Photogrammen Fig. 23 und 24, Tafel 6 von dem linken Ende des Spectrums nur eine schwache Andeutung.

Zur Untersuchung gelangten zwanzig Salze derselben Säuren, welche beim Rosanilin erwähnt worden sind. Die Einstellungen am Universal-Spectralapparat ergaben folgende Werthe:

Anilinviolett. Verdünnung 5200 l, Schichtdicke 0,113 cm.

1. Lävulinsäure	2534 ± 1.2
2. Essigs.	2534 ± 1.2
3. Chlorsäure	2534 ± 0.9
4. Benzoës.	2534 ± 1.0
5. Salzs.	2533 ± 1.2
6. Sulfanils.	2534 ± 0.7
7. Salpeters.	2534 ± 0.9
8. Phtalamidoessigs.	2534 ± 0.8
9. Butters.	2533 ± 0.6
10. Phenylpropiols.	2533 ± 1.6
11. Unterschweifels.	2533 ± 1.2 (schwach)
12. Trichlormilchs.	2533 ± 0.5
13. Phtalanils.	2533 ± 1.8 (sehr schwach)
14. Glycols.	2534 ± 0.9
15. Ueberchlors.	(schwacher Schatten)
16. Salicyls.	(schwacher Schatten)
17. Monochloressigs.	2534 ± 1.5
18. Milchs.	2533 ± 0.6
19. o-Nitrobenzoës.	2534 ± 0.8
20. Schwefels.	2554 ± 1.5

Der Anblick der Photogramme (Tafel 6, Fig. 23 u. 24) zeigt für die Mehrzahl der Salze wie gewöhnlich vollkommen übereinstimmende Spectra. Doch macht sich schon in Nr. 10, Fig. 23 eine kleine Abweichung geltend, insofern der Absorptionsstreif merklich weniger intensiv ist, und in Fig. 24 sind die Spectra 11, 13, 15 und 16 von den übrigen, sowie namentlich auch von einander erheblich verschieden. Dieser Erscheinung geht das Verschwinden des scharfen

Absorptionsstreifens bei subjectiver Beobachtung, wie natürlich, vollkommen parallel.

Was die Erklärung dieser Abweichung anlangt, so ist zunächst zu betonen, dass es sich hier nicht um Hydrolyse handeln kann. Denn Salze schwacher Säuren, wie Lävulin-, Essig- und Buttersäure, verhalten sich vollkommen normal, und von den Säuren, welche die Abweichung zeigen, sind die meisten mittelstark; Unterschwefelsäure (Nr. 11) ist sogar an Stärke der Salzsäure vergleichbar. Dagegen zeigte eine eingehendere Untersuchung, dass die fraglichen Salze unlöslich sind. Von der Unterschwefelsäure habe ich die Neigung, unlösliche Farbsalze zu bilden, schon erwähnt, dagegen war mir die Bildung eines unlöslichen Salzes der Ueberchlorsäure (Nr. 15) einigermaßen unerwartet. An den verdünnten Lösungen war allerdings nicht viel zu sehen, da die Niederschläge colloid vertheilt waren und durchs Filter gingen; wurde die Wechselzersetzung dagegen in etwas stärkerer Lösung (100 l) vorgenommen, so schieden sich die entstandenen Salze in Flocken oder Häuten aus, und waren leicht als unlöslich zu erkennen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass gegebenen Falles diese Erscheinungen in ähnlicher Weise analytisch verwerthet werden können, wie dies bei dem Jodeosin-Aluminium früher dargelegt worden ist.

**10. Chrysanilin.** Eine ähnlich wie beim Anilinviolett hergestellte Lösung von Chrysanilinsulfat wurde mit verschiedenen Baryumsalzen so zur Wechselwirkung gebracht, dass Lösungen in einer Verdünnung von 1060 l pro Aequivalent entstanden. Eine scharfe subjective Messung liess sich nicht wohl ausführen, denn das Spectrum verliert zwar das Violett und Blau, die Grenze ist aber in diesem Gebiete stärkerer Dispersion und geringerer subjectiver Helligkeit sehr wenig scharf. Die photographische Aufnahme wurde an den Salzen der folgenden zwanzig Säuren ausgeführt: 1. Unterschwefelsäure, 2. Phtalanilsäure, 3. Trichlormilchsäure, 4. Glycolsäure, 5. Ueberchlorsäure, 6. Salicylsäure, 7. Monochloressigsäure, 8. Milchsäure, 9. *o*-Nitrobenzoesäure, 10. Schwefelsäure, 11. Lävulin säure, 12. Essigsäure, 13. Chlorsäure, 14. Benzoesäure, 15. Salzsäure, 16. Sulfanilsäure, 17. Salpetersäure, 18. Phtalamidoessigsäure, 19. Buttersäure, 20. Phenylpropiolsäure. Die beiden erstgenannten Säuren bilden mit dem Chrysanilin Salze, welche auch bei der Ver-

dünnung von über 1000 l noch nicht völlig löslich sind; die Flüssigkeiten enthielten einen gelben Niederschlag und gaben abweichende Spectra (Fig. 25, Nr. 1 und 2). Die übrigen 18 Salze zeigten dagegen keinen Unterschied. Auf der Tafel 7 befinden sich nur die Spectra der Salze 1—10; das Negativ der anderen verunglückte nach Abschluss der Arbeit und konnte deshalb nicht wiedergegeben werden.

**II. Chrysoïdin.** Ein Fall, welcher dem bei der Rosolsäure beobachteten sehr ähnlich ist, konnte beim Chrysoïdin nachgewiesen werden. Das wie gewöhnlich bereitete Sulfat ergab bei der Umsetzung mit den Baryumsalzen die auf Tafel 7, Fig. 26 wiedergegebenen Absorptionsspectra, welche den Salzen der 1. Lävulinsäure, 2. Essigsäure, 3. Chlorsäure, 4. Benzoesäure, 5. Chlorwasserstoffsäure, 6. Sulfanilsäure, 7. Salpetersäure, 8. Phtalamidoessigsäure, 9. Buttersäure, 10. Phenylpropionsäure zugehören. Wie man sieht, sind sie keineswegs gleich, und zwar kommt meist den Salzen schwächerer Säuren die geringere Absorption zu. Völlig regelmässig ist in dieser Gruppe die Beziehung nicht zum Ausdruck gelangt, da sehr kleine Unterschiede in der Neutralität einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Hydrolyse haben; dass aber die letztere wirklich der Grund der vorhandenen Abweichungen ist, geht sehr deutlich aus Fig. 27 hervor. Die in dieser Gruppe photographirten Lösungen entsprechen denen der Fig. 26, nur enthalten sie sämtlich neben dem neutralen Chrysoïdinsalz ein Aequivalent der entsprechenden Säure im freien Zustande. Wie man sieht, sind die Unterschiede so gut wie völlig verschwunden; nur die den Salzen der schwächsten Säuren zukommenden Spectra, nämlich 1. (Lävulinsäure), 2. (Essigsäure), 3. (Benzoesäure) und 9. (Buttersäure) lassen noch ganz geringe Spuren von Hydrolyse erkennen.

Die Spectra der Fig. 28 sind gleichfalls mit sauren Lösungen erhalten worden; sie sind so übereinstimmend, wie gewöhnlich. Die zugehörigen Säuren sind: 11. Unterschwefelsäure, 12. Trichlormilchsäure, 13. Phtalanilsäure, 14. Glycolsäure, 15. Ueberchlorsäure, 16. Salicylsäure, 17. Monochloressigsäure, 18. Milchsäure, 19. *o*-Nitrobenzoesäure, 20. Schwefelsäure. Die Verdünnung betrug stets 1325 l pro Aequivalent.

**12. Schluss.** Die vorstehend geschilderten Untersuchungen liessen sich ins Unbegrenzte ausdehnen. Ich habe geglaubt, mich



vorläufig mit dem Studium von etwa 300 Fällen begnügen zu können, da dieselben die Frage, ob Salze mit einem und demselben farbigen Jon in verdünnten Lösungen verschiedene Spectra zeigen, oder gleiche, einstimmig in letzterem Sinne entschieden haben. Als Ursachen, welche die Erkennung dieser einfachen Beziehung stören können, wurde einerseits im Falle schwacher Säuren oder Basen die Hydrolyse erkannt, andererseits die Bildung nicht löslicher und demgemäss nicht sich dissociirender Salze. Die erste Störung kann leicht durch Anwendung eines geeigneten Ueberschusses von dem zweiten Bestandtheil des Salzes, der Base oder Säure, erkannt und unschädlich gemacht werden. Die zweite Störung kann unter Umständen sich der Erkennung durch den unmittelbaren Augenschein entziehen, wenn die entstehenden unlöslichen Salze sich in colloider Aufschlammung befinden. Solche Fälle können aber, selbst wenn eine Abscheidung durch die bekannten Mittel wegen der grossen Verdünnung der Lösung nicht gelingt, sicher durch die Aenderung des elektrischen Leitvermögens erkannt werden, wie das oben dargelegt worden ist.

Wie stets bei derartigen Arbeiten, ist bei der Untersuchung der vorbeschriebenen Erscheinungen neben dem allgemeinen Ergebniss eine Reihe von Fragen und Aufgaben zu Tage getreten, welche ein weiteres Eindringen beanspruchen, als ihnen hier zu Theil geworden ist. Ich hoffe in nicht zu langer Zeit hierüber Weiteres berichten zu können.

Leipzig, am 4. Januar 1892.

---

Vorläufig mit dem Studium von etwa 300 Fällen begnügen zu können, da dieselben die Frage, ob Salze mit einem und demselben farbigen Ion in verdünnten Lösungen verschiedene Spectra zeigen, oder gleiche, einstimmig in letzterem Sinne entschieden haben. Als Beispiele, welche die Erkennung dieser einfachen Beziehung zeigen können, wurde einerseits im Falle schwacher Säuren oder Basen die Hydrolyse erkannt, andererseits die Bildung nicht färblicher und demgemäss nicht sich dissociirender Salze. Die erste Störung kann leicht durch Anwendung eines geeigneten Ueberschusses von dem zweiten Bestandtheil des Salzes, der Base oder Säure, erkannt und unschädlich gemacht werden. Die zweite Störung kann unter Umständen sich der Erkennung durch den unmittelbaren Augenschein entziehen, wenn die entstehenden unlöslichen Salze sich in colloidalen Aufschlammungen befinden. Solche Fälle können aber selbst wenn eine Abscheidung durch die bekannten Mittel wegen der Grösse der Verdünnung der Lösung nicht gelingt, sicher durch die Aenderung des elektrischen Leitvermögens erkannt werden, wie das oben dargestellt worden ist.

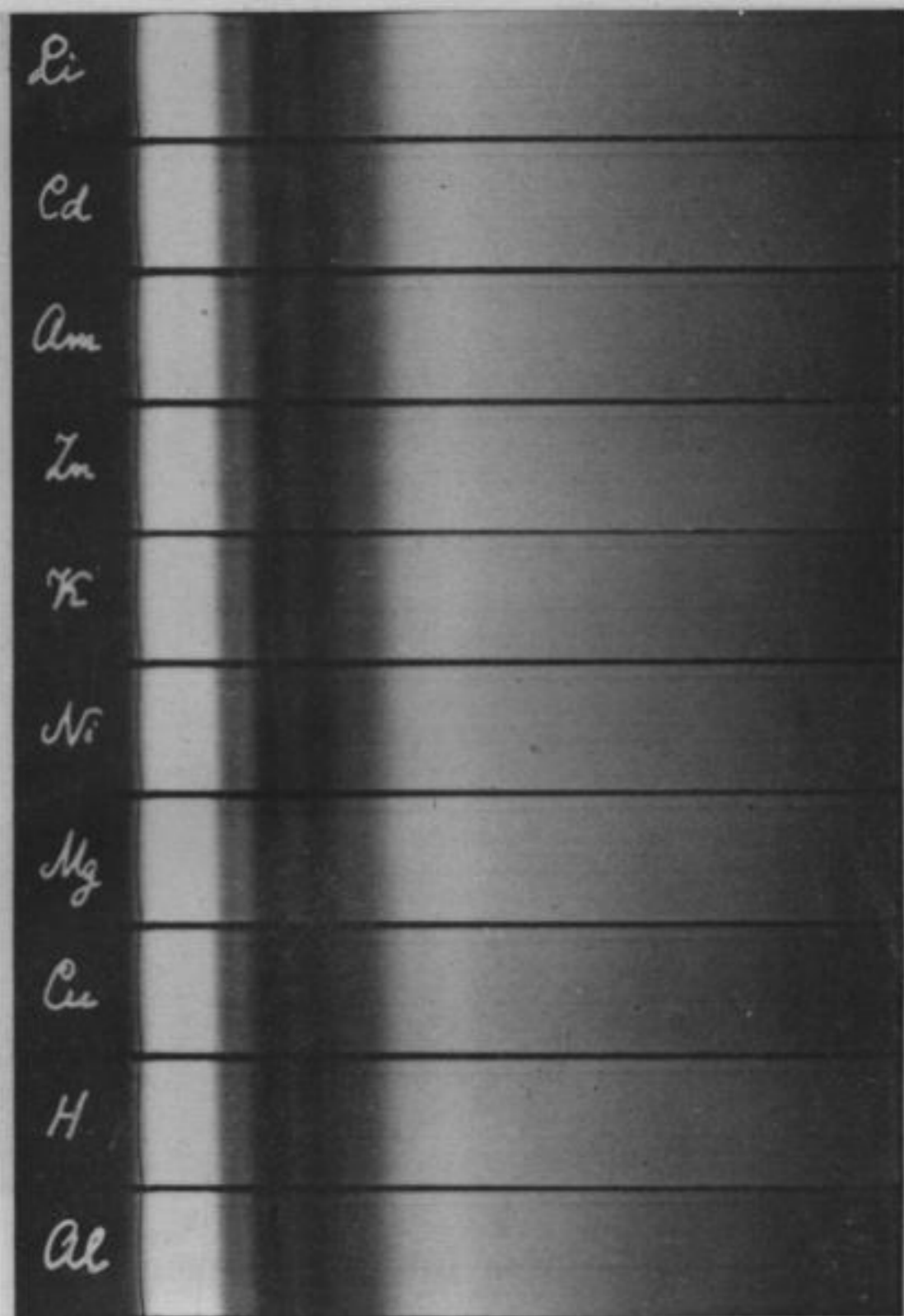
Wie stets bei dergleichen Arbeiten, ist bei der Untersuchung der vorgeschriebenen Erscheinungen neben dem allgemeinen Resultate eine Reihe von Fragen und Aufgaben zu Tage getreten, welche ein weiteres Eindringen beanspruchen, als ihnen hier zu Theil geworden ist. Ich hoffe in nicht zu langer Zeit hierüber Weiteres berichten zu können.

Leipzig, am 4. Januar 1892.

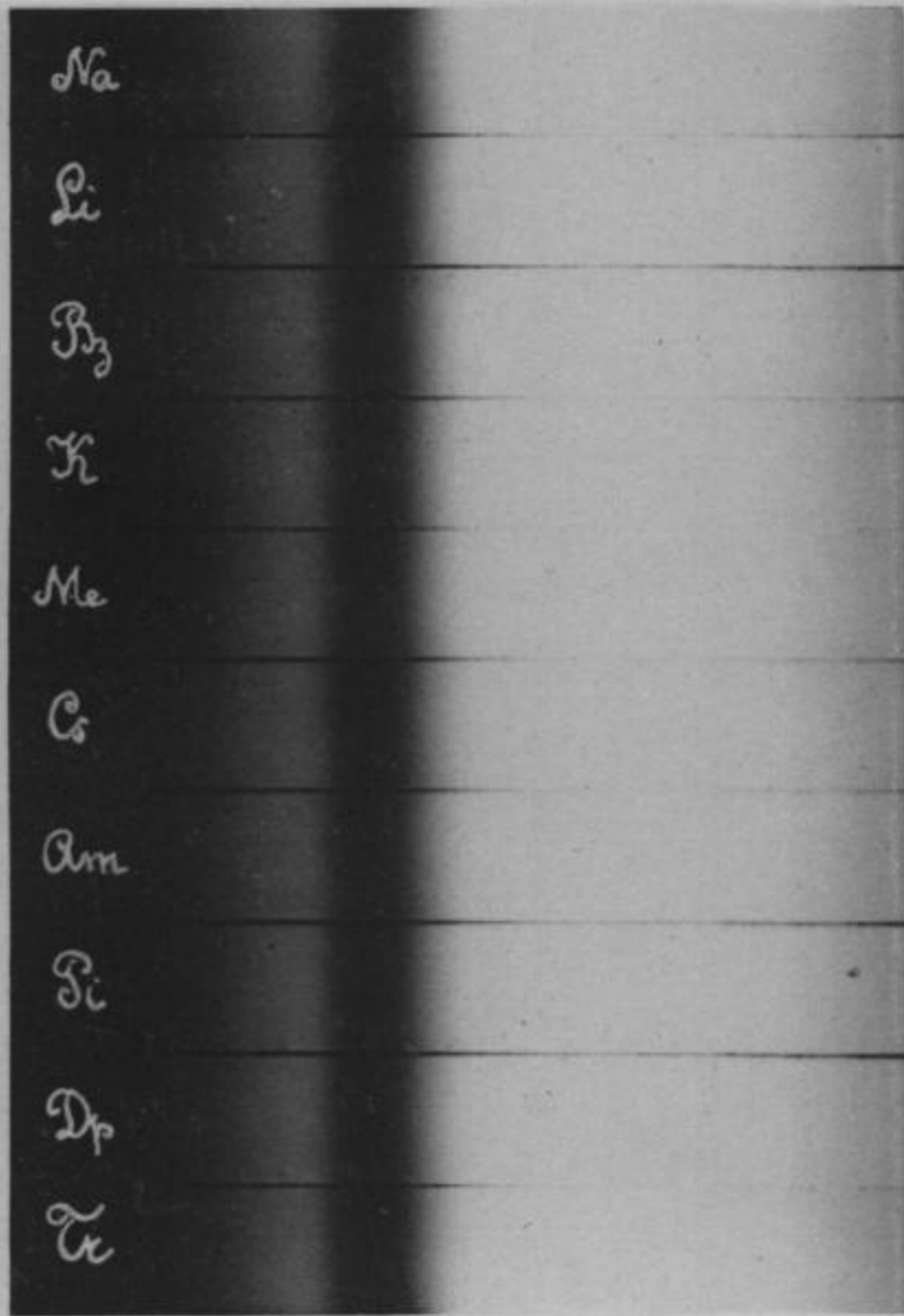
3. (Benzoesäure) und 2. (Buttersäure) lassen noch geringe Spuren von Hydrolyse erkennen.

Die Spectra der Fig. 28 sind gleichfalls mit sauren Lösungen erhalten worden, die übereinstimmend, wie gewöhnlich, die zugehörigen Säuren sind: 1. 4. Unterschwefelsäure, 2. Trichloroessigsäure, 3. Phosphorsäure, 4. Glycolsäure, 5. Ueberschwefelsäure, 6. Salicylsäure, 7. Dichloroessigsäure, 8. Milchsäure, 9. Benzoesäure, 10. Schwefelsäure. Die Verdünnung betrug 1000 Theile pro Äquivalent.

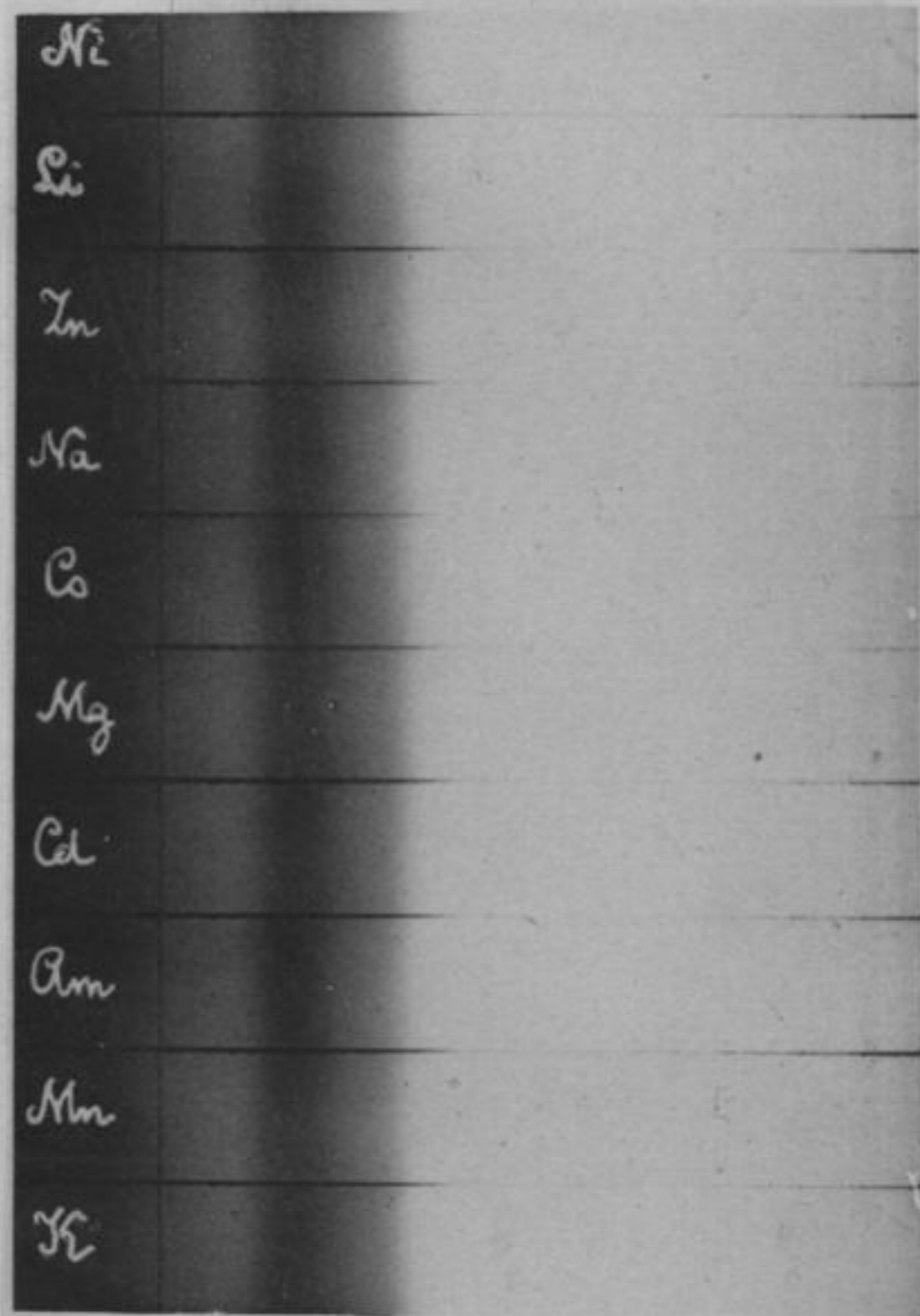
11. 12. 13. Die vorstehend geschilderten Untersuchungen haben mich zu dem Resultate geführt, dass die färblichen Salze in verdünnten Lösungen nicht färblich sind, sondern nur in concentrirten Lösungen färblich sind.



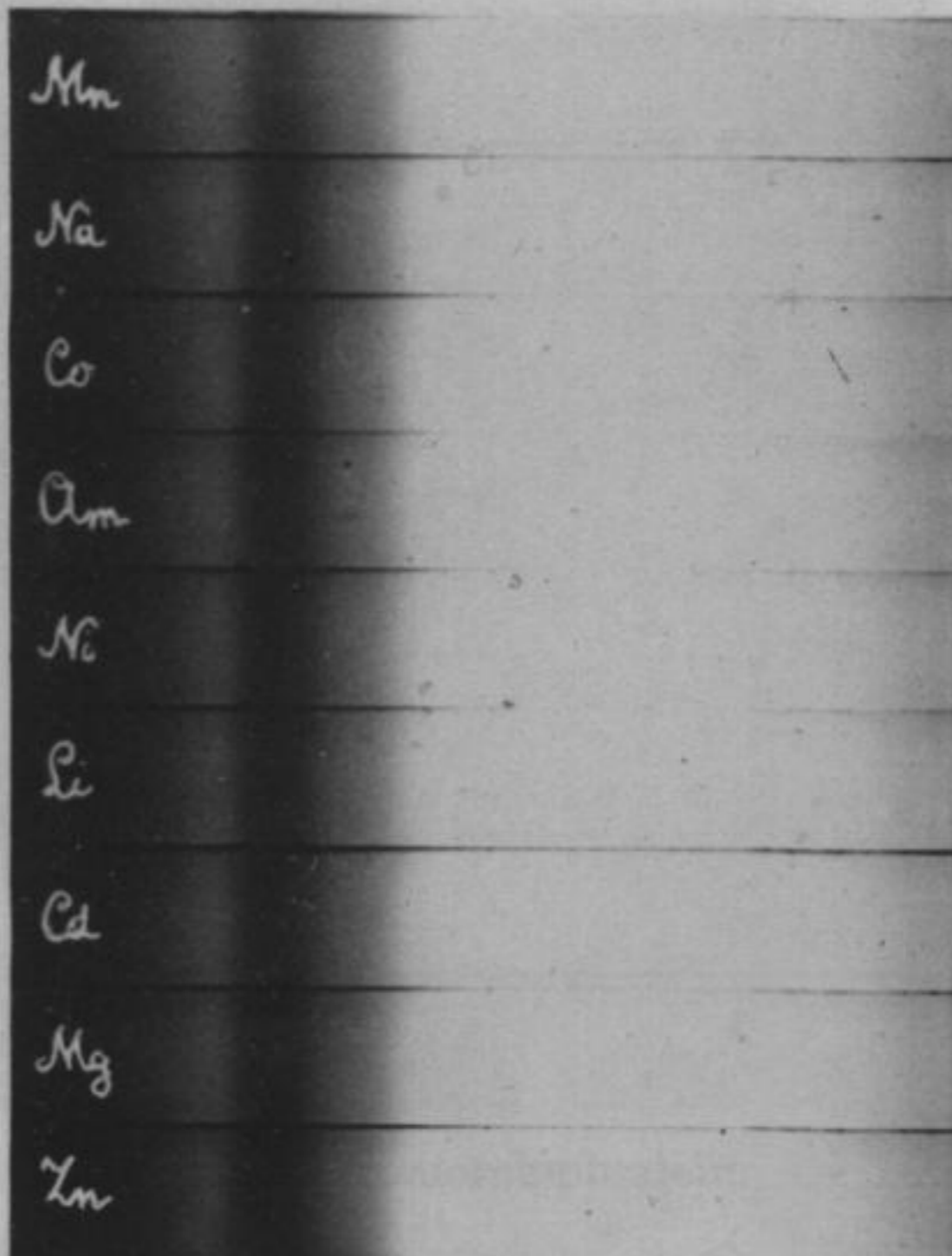
1. Permanganate.



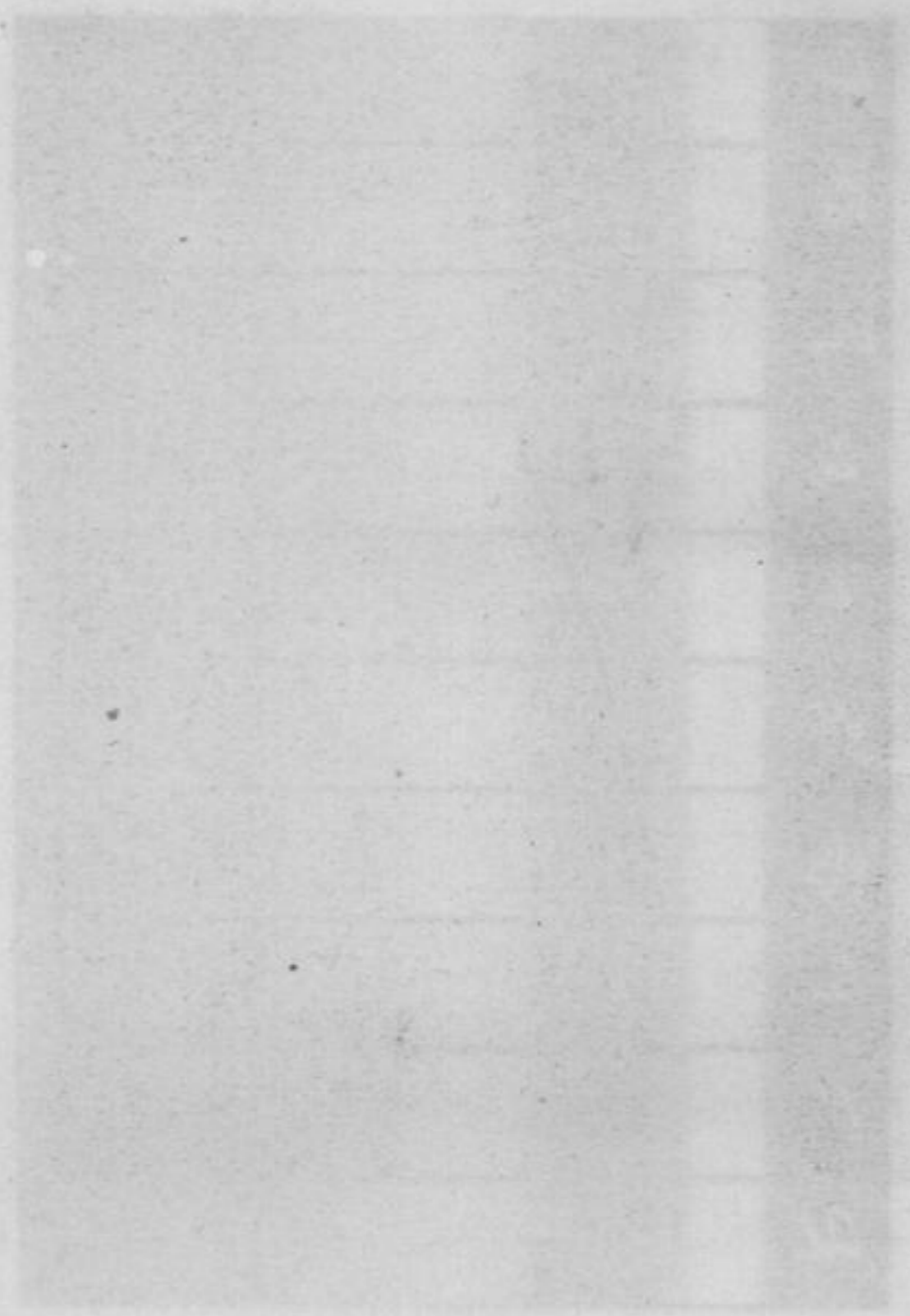
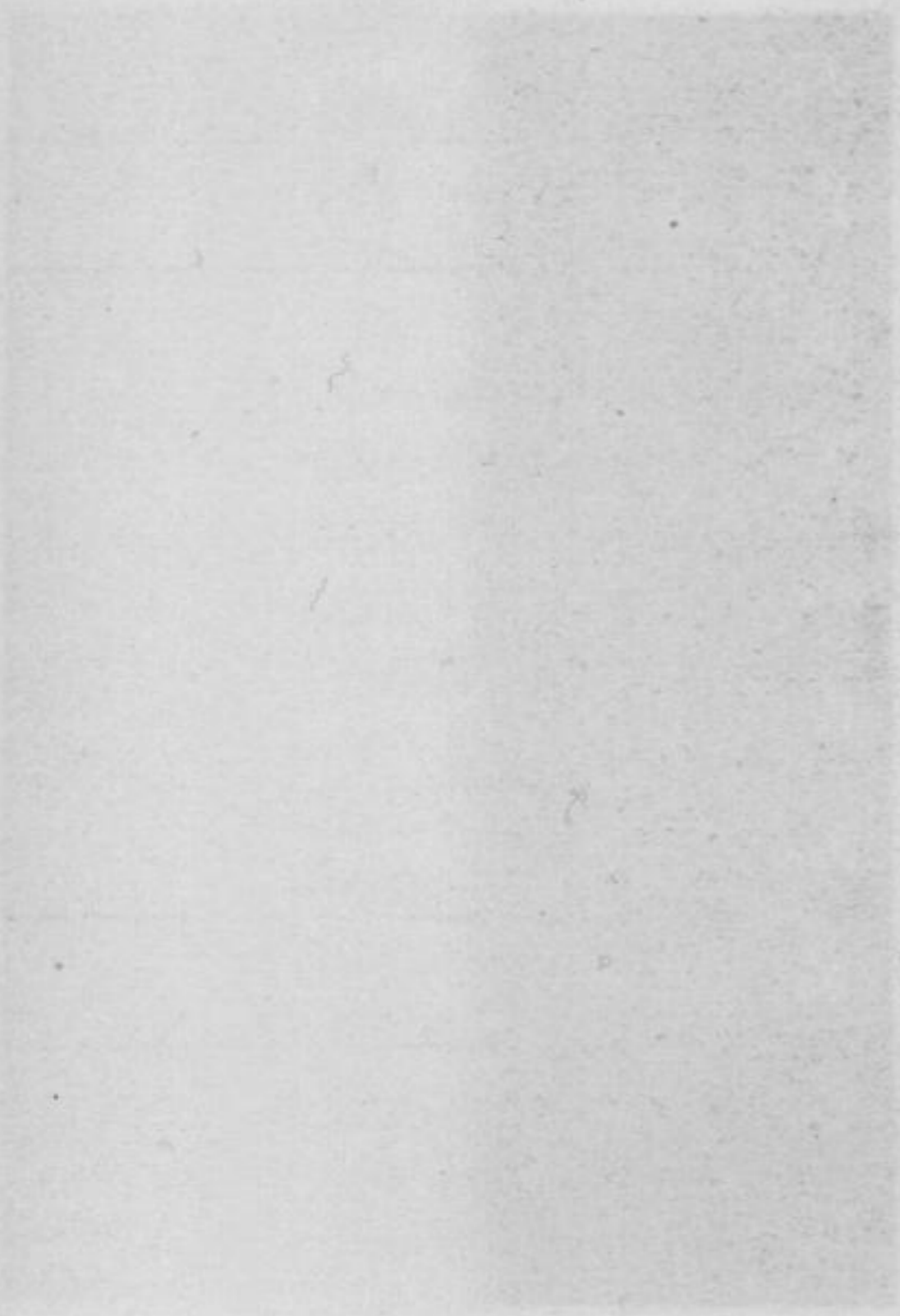
2. Fluoresceïn.



3. Eosin, bläulich.

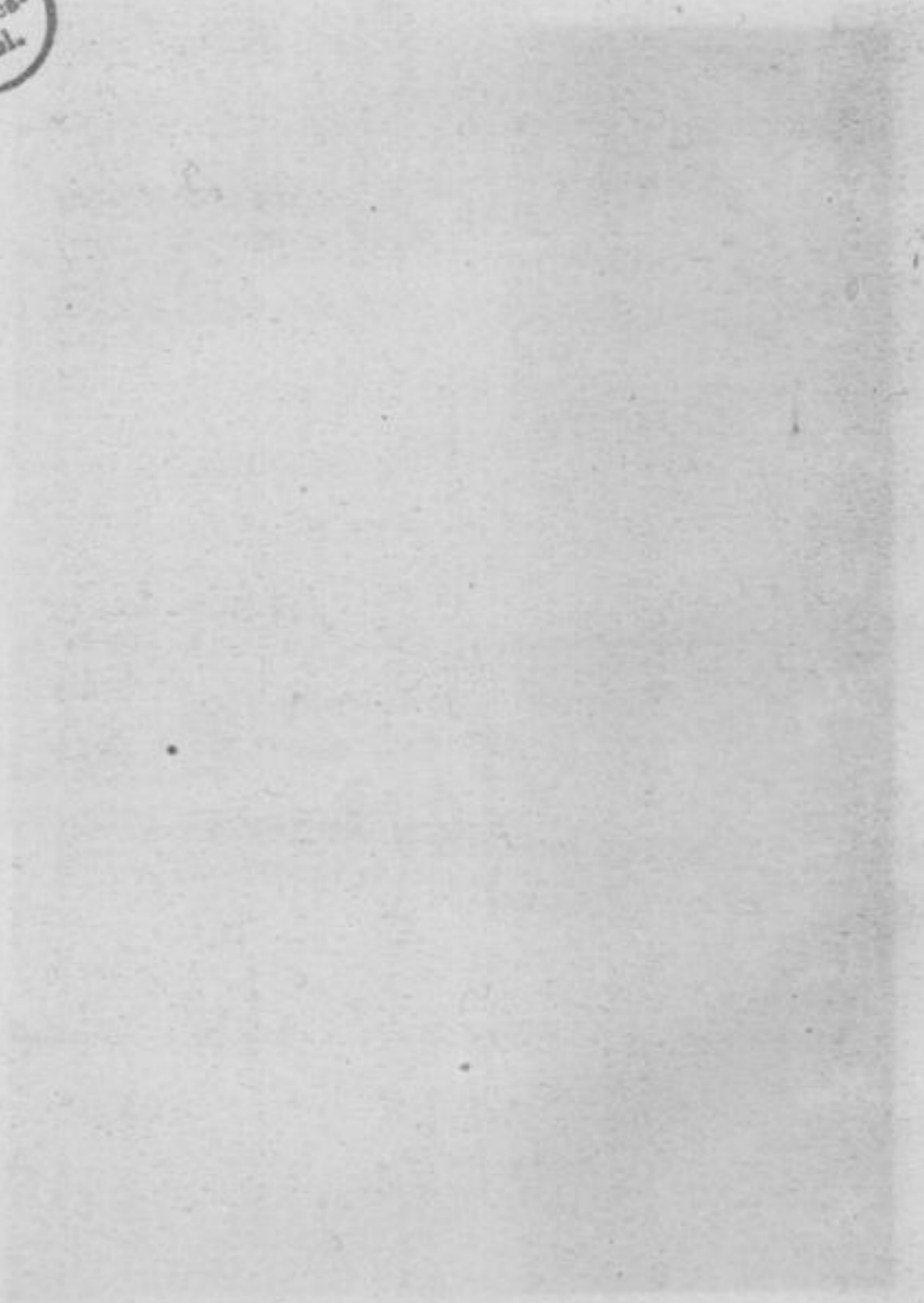


4. Eosin, gelblich



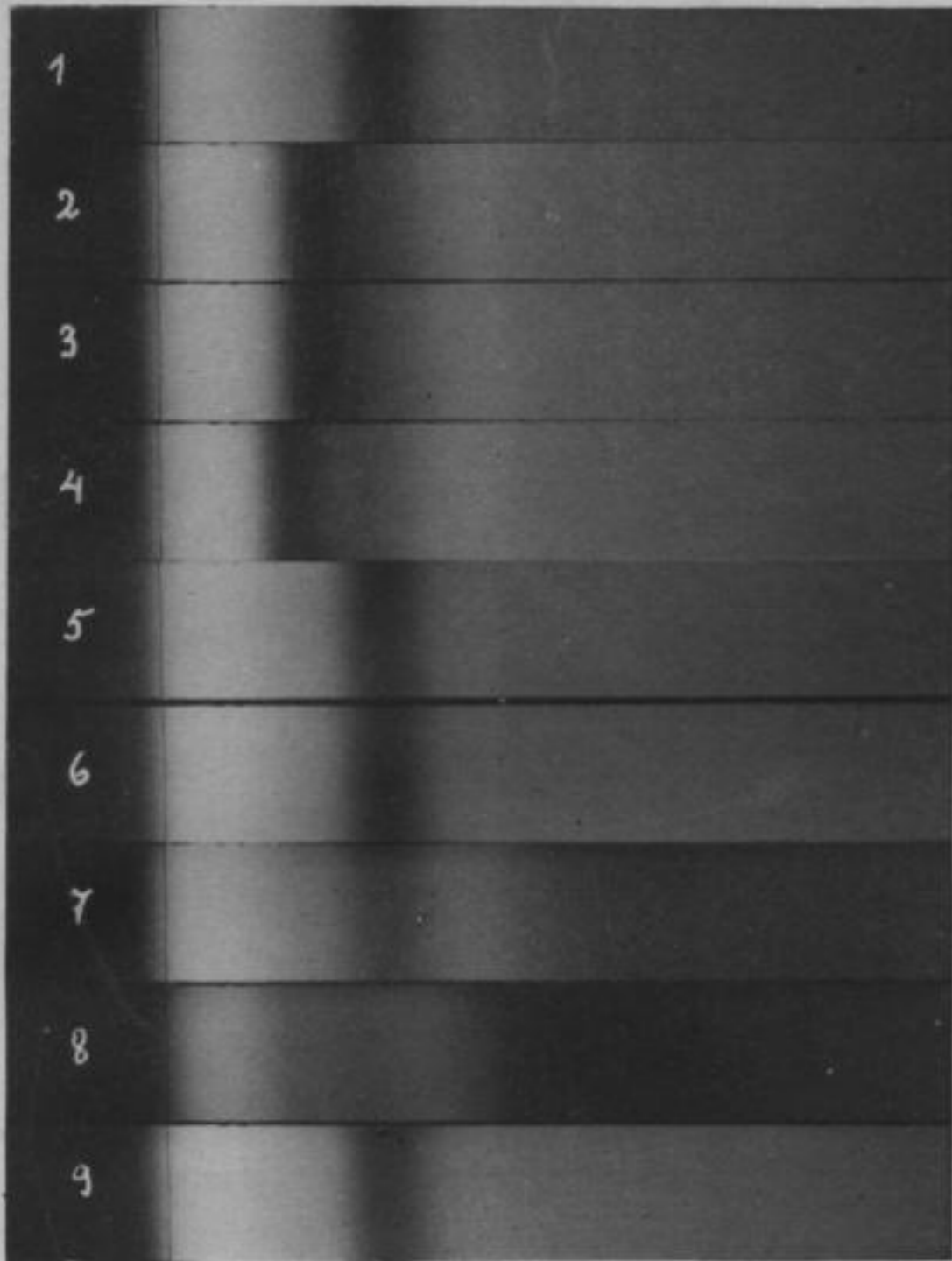
Faint text or markings below the top-left image.

Faint text or markings below the top-right image.

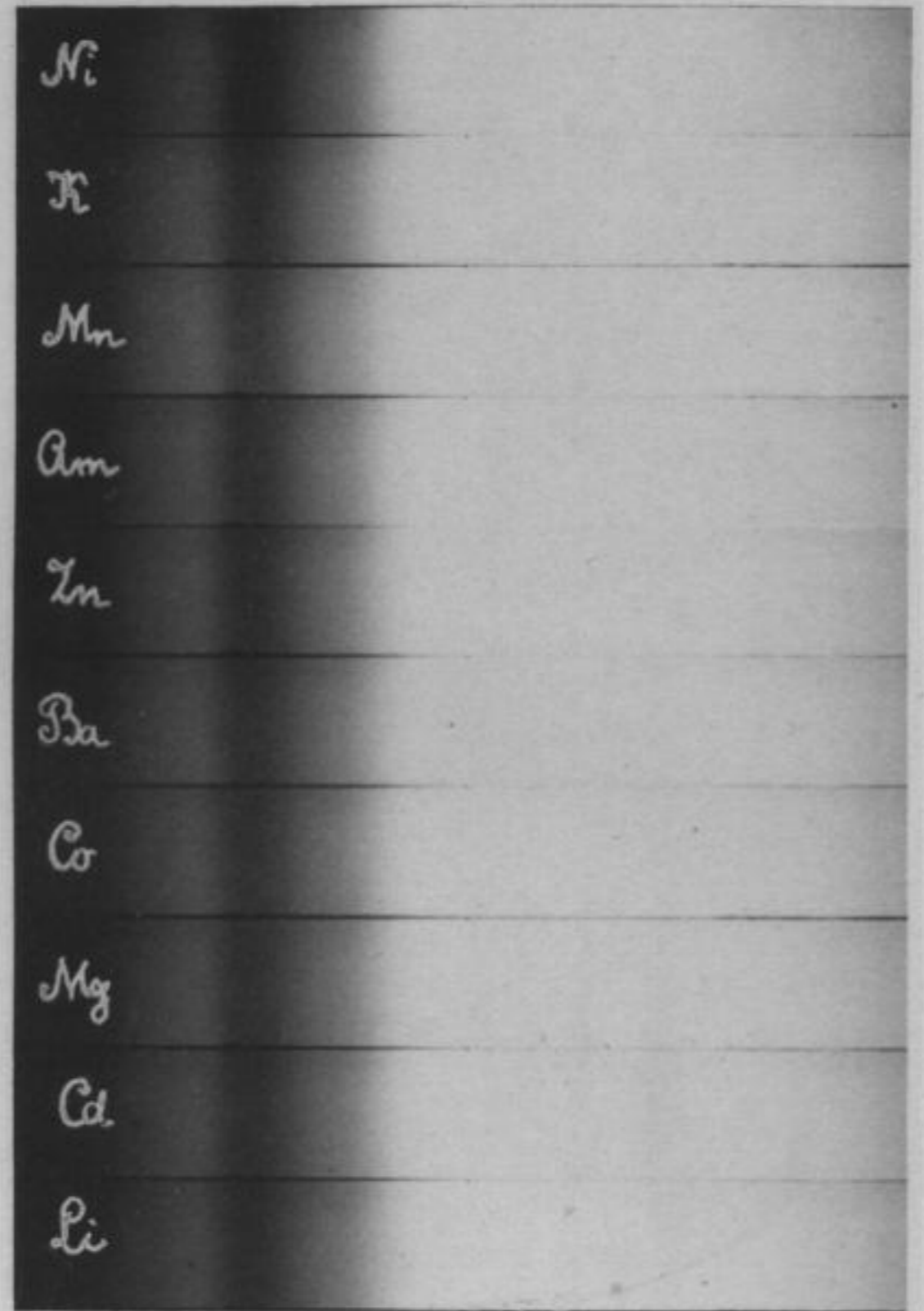


Faint text or markings below the bottom-left image.

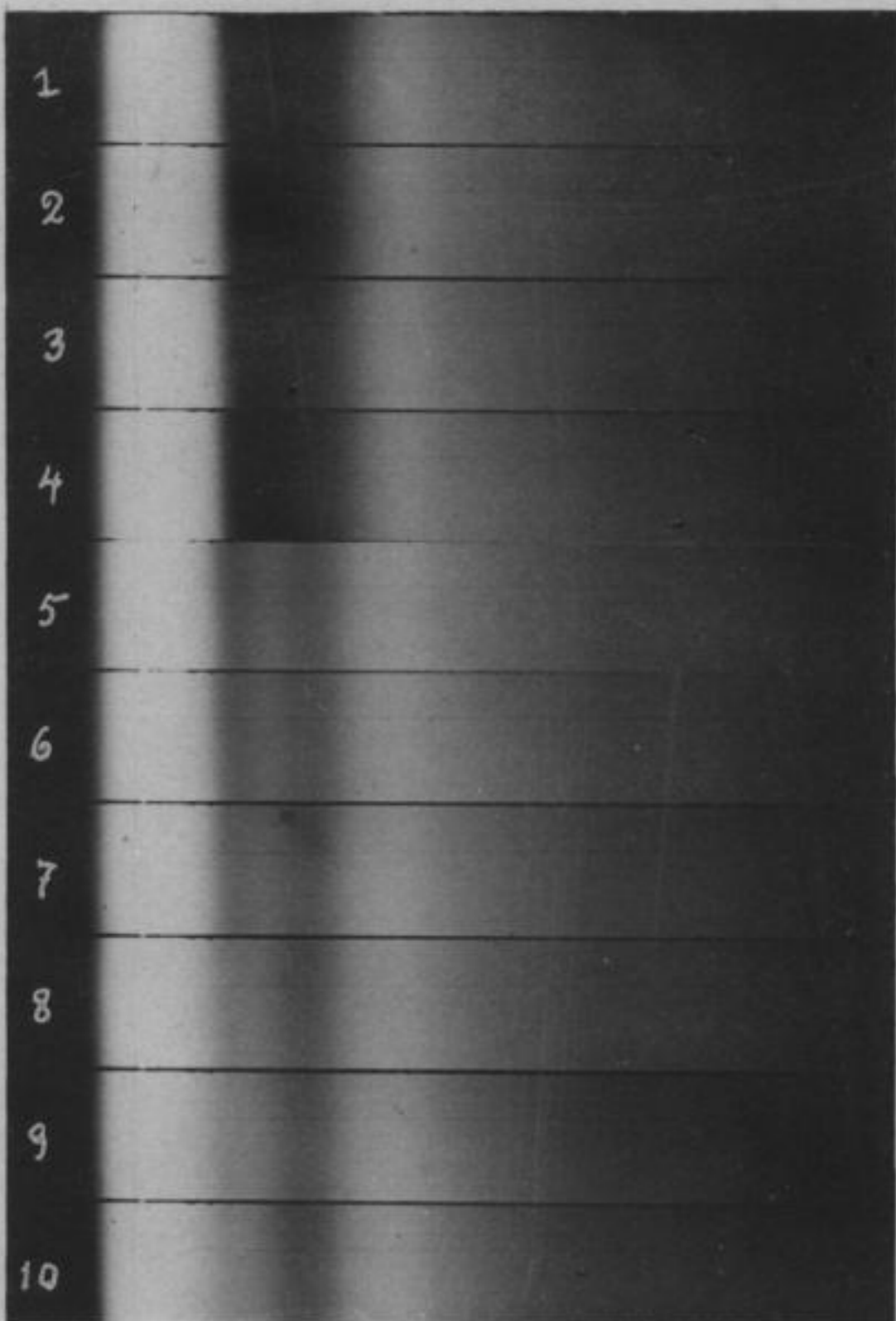
Faint text or markings below the bottom-right image.



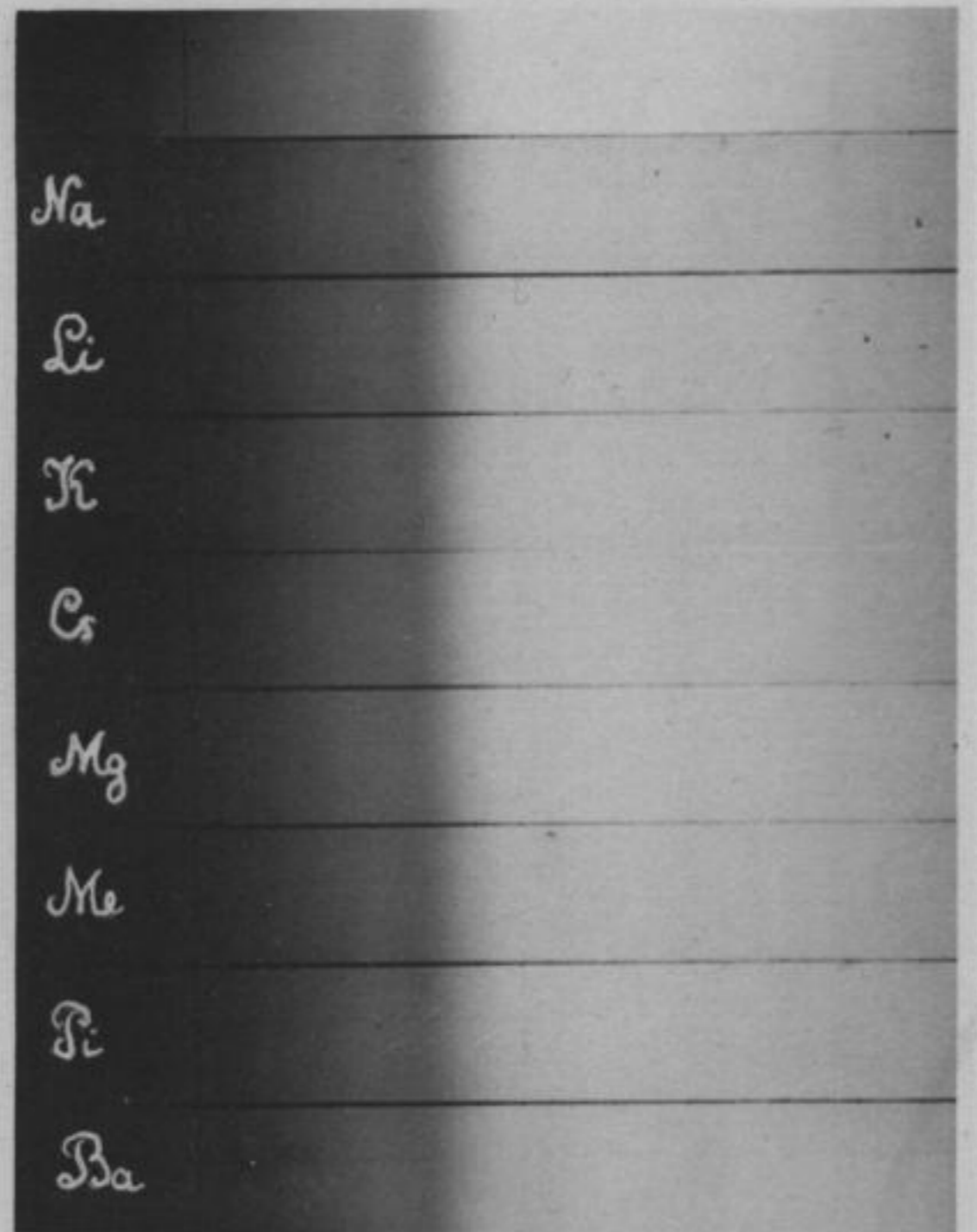
5. Fluoresceïn und seine Derivate.



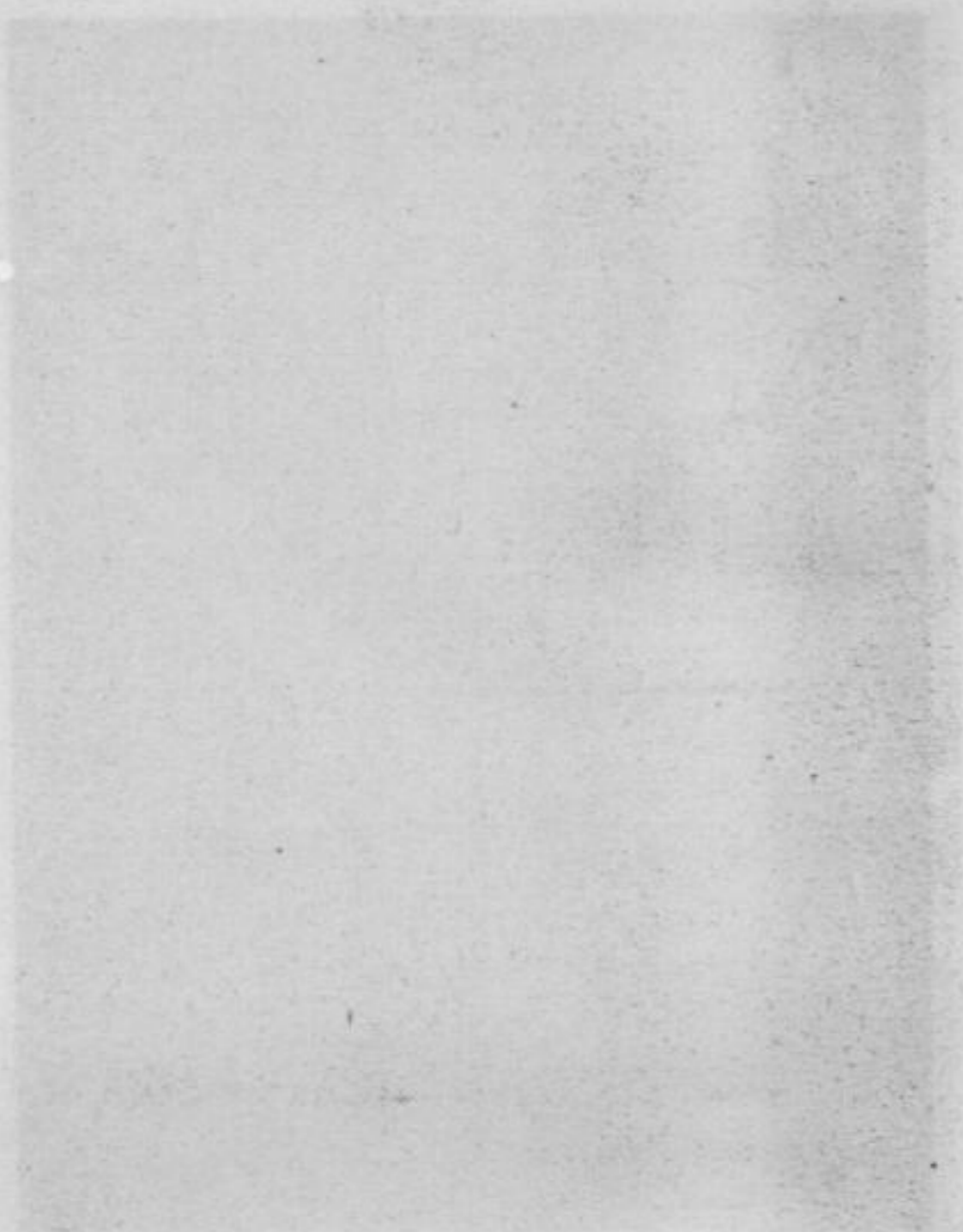
6. Jodeosin.



7. 1-4 Eosinsalze; 5-10 Jodeosin u. Thonerde.

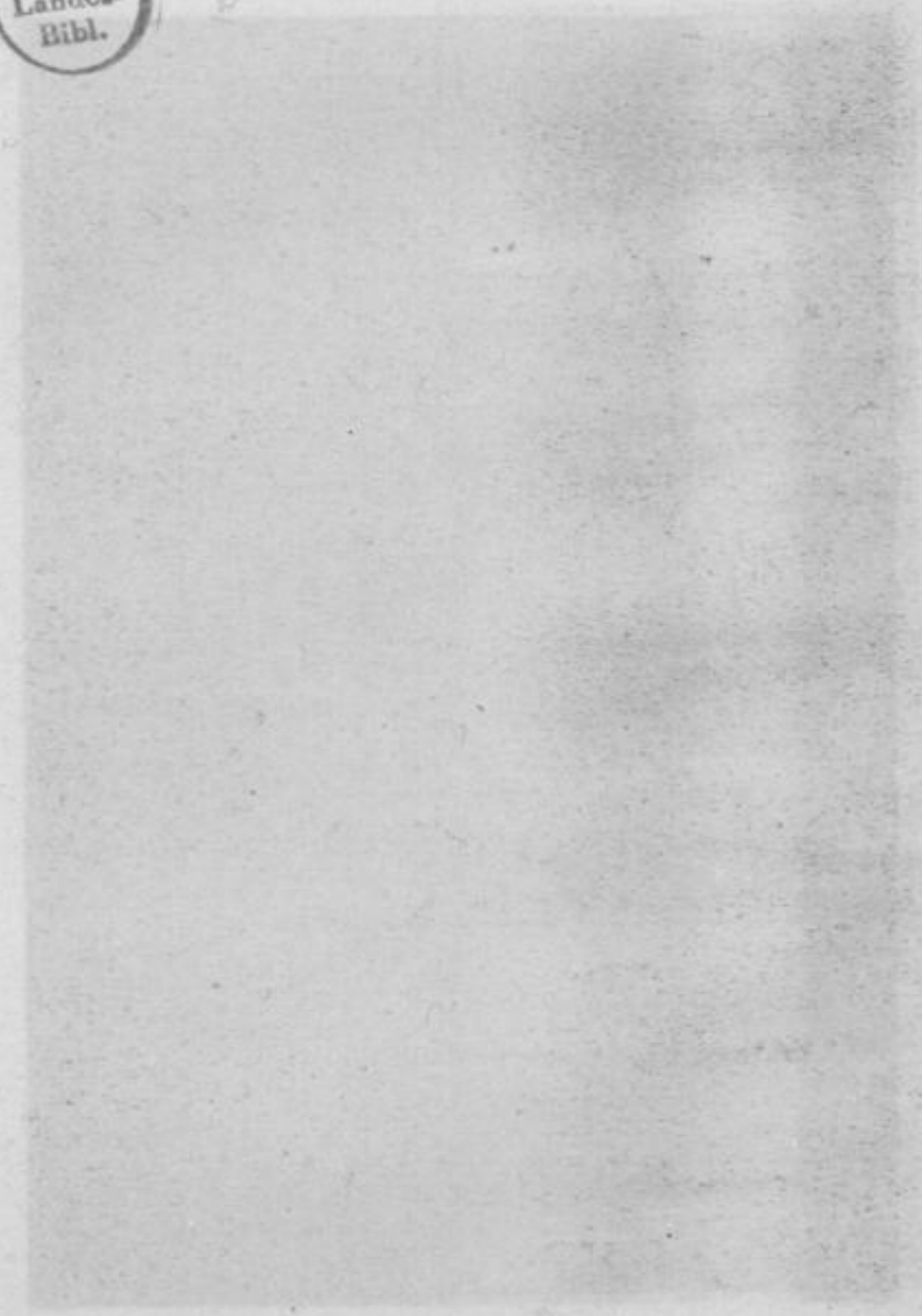


8. Tetrabromorcinphtaleïn.



1. HILFEN AN DIE BÜCHER

1. HILFEN AN DIE BÜCHER



1. HILFEN AN DIE BÜCHER

1. HILFEN AN DIE BÜCHER

Mn
Li
Ni
B <sub>3</sub>
Co
K
Cd
Me
Zn
Cs

9. Dinitrofluoresceïn I.

Mg
Am
Cu
Pi
Al
Dr
Ba
Tr
Na
H <sub>2</sub>

10. Dinitrofluoresceïn II.

Mn
Na
Ni
Li
Co
B <sub>3</sub>
Cd
K
Zn
Me

11. Rosolsäure I.

Na
Li
B <sub>3</sub>
K
Me
Cs
Am
Pi
Dr
Tr

12. Rosolsäure II.

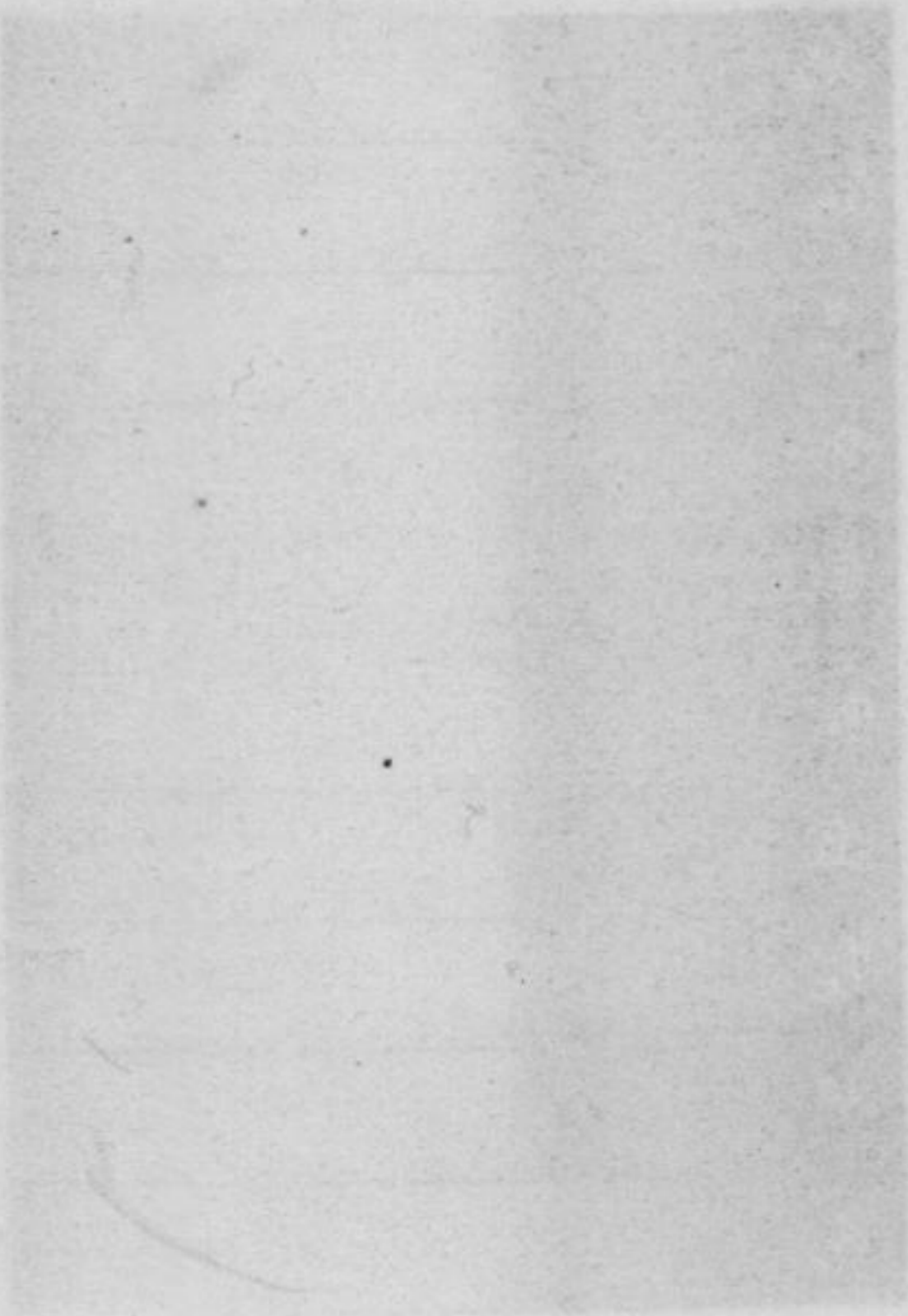


Fig. 1. Einseitig gekrümmte Linse.

Fig. 2. Einseitig gekrümmte Linse.

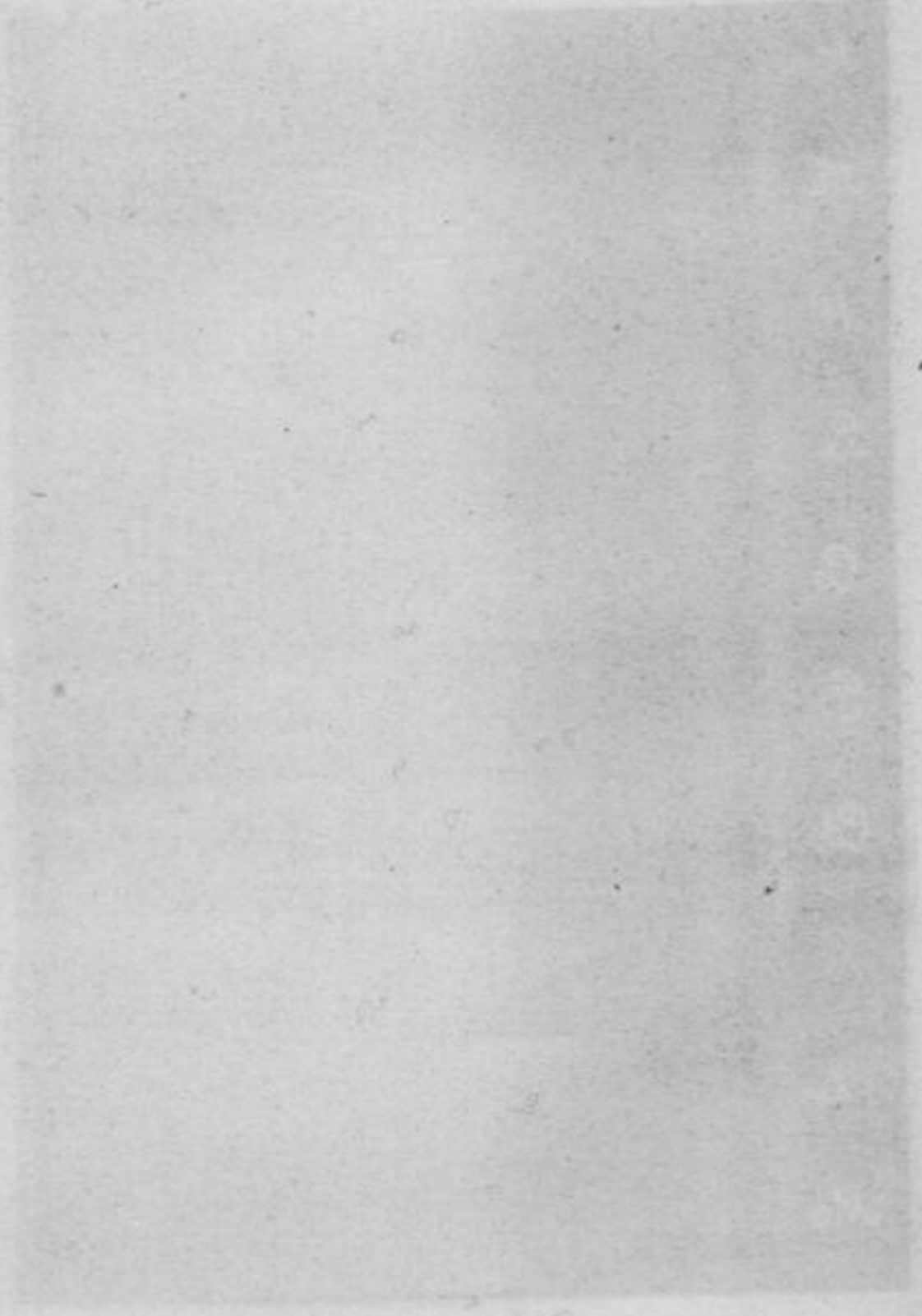
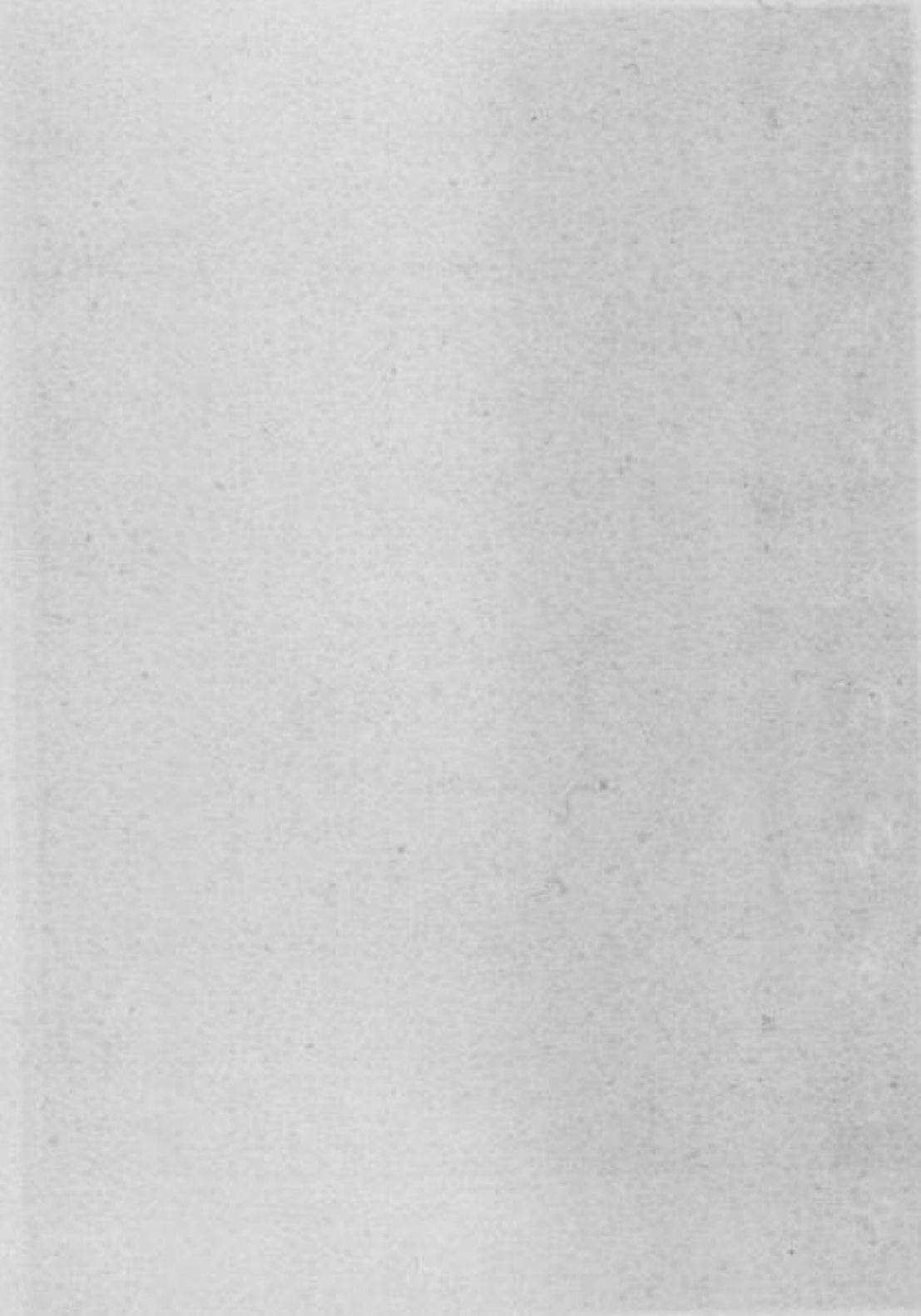
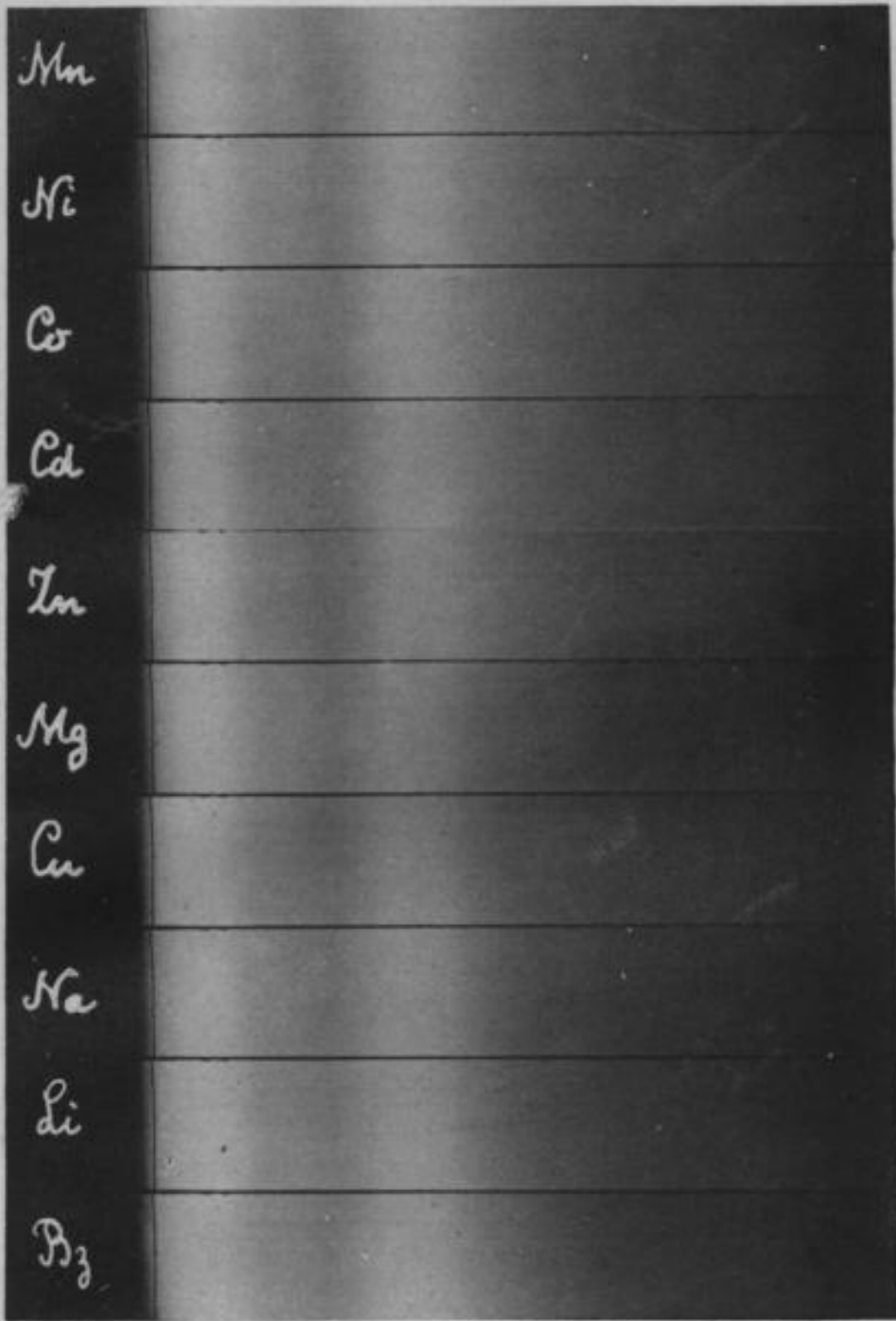


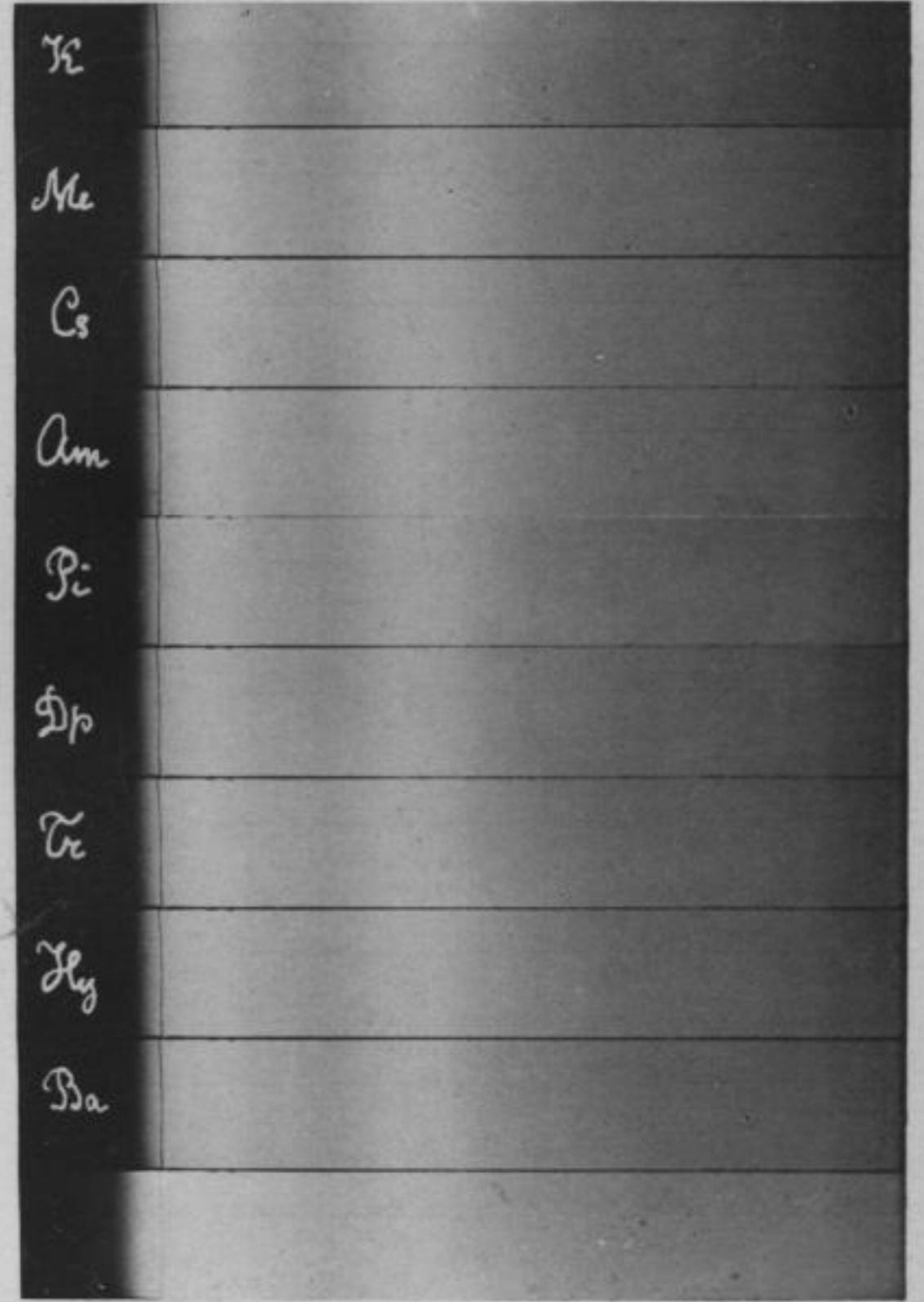
Fig. 3. Einseitig gekrümmte Linse.

Fig. 4. Einseitig gekrümmte Linse.





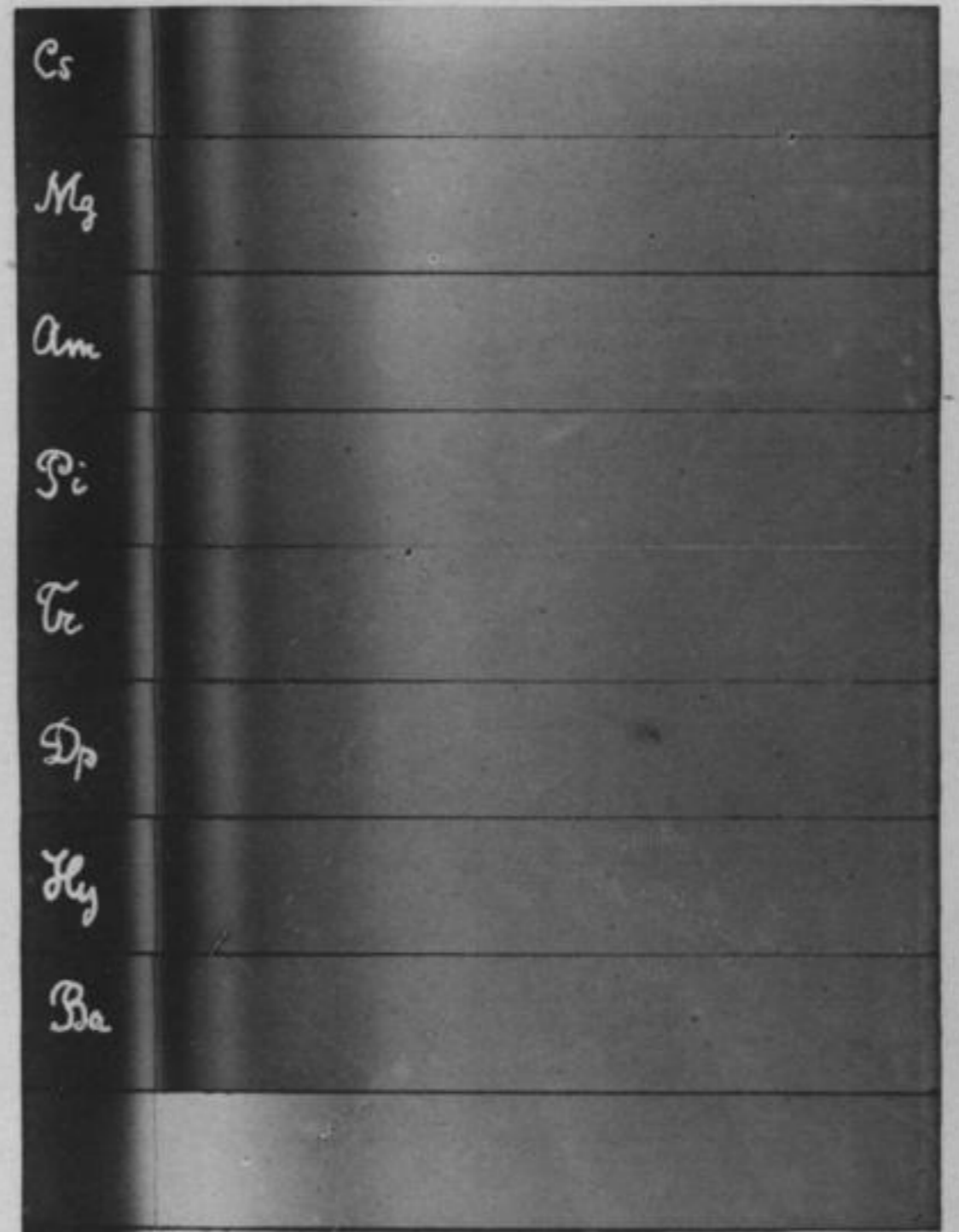
13. Diazo-resorcin I.



14. Diazo-resorcin II.



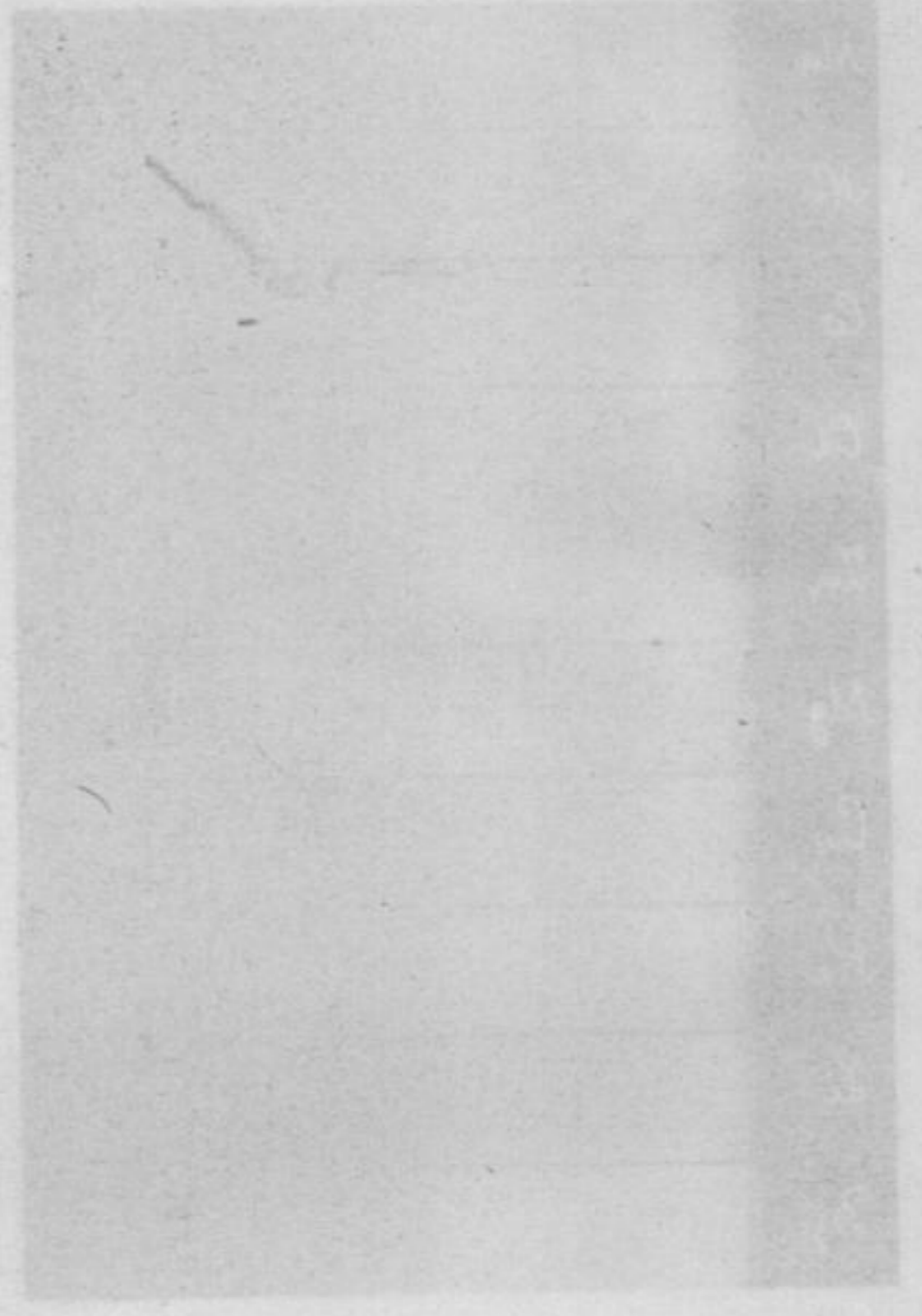
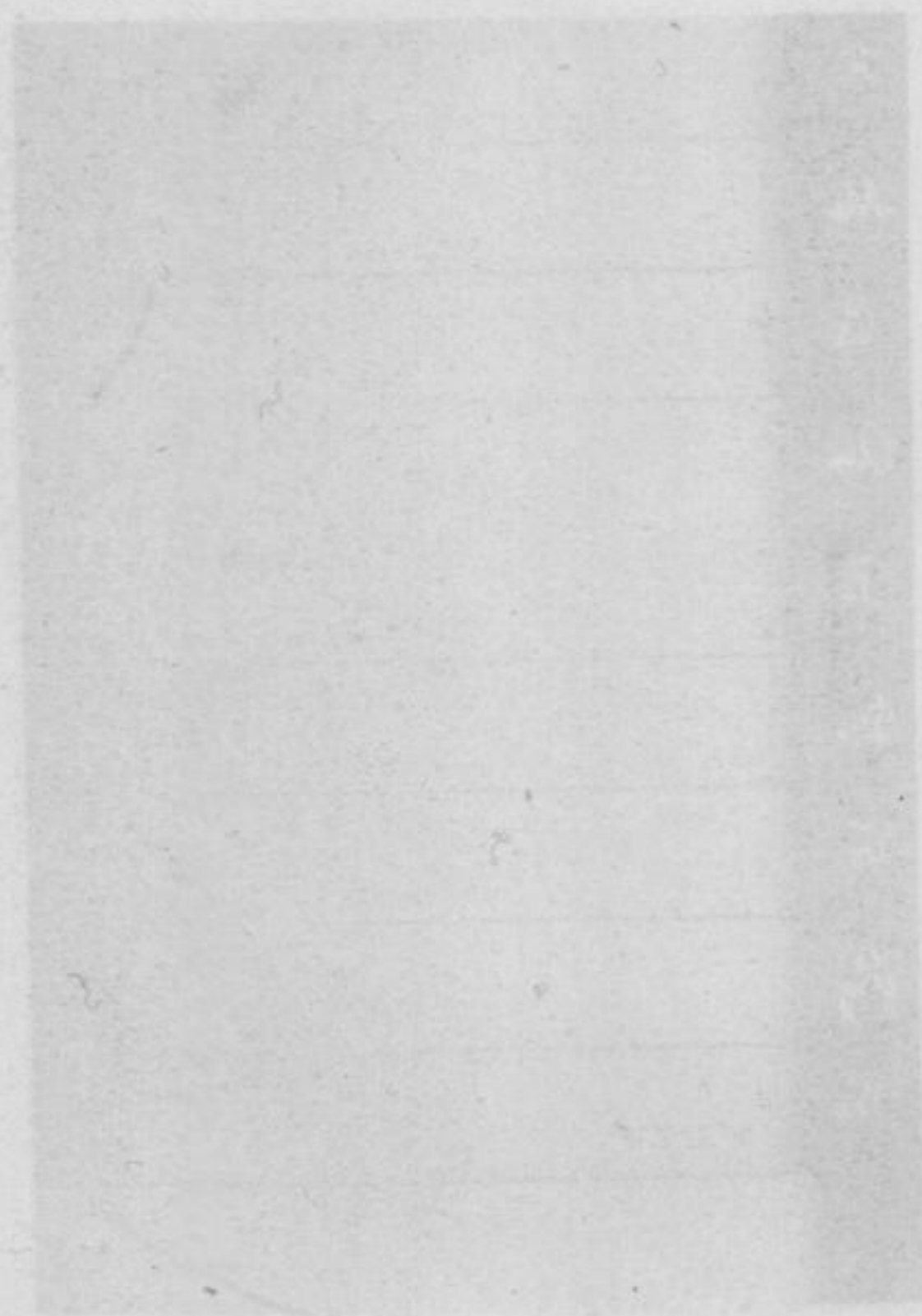
15. Diazo-resorufin I.



16. Diazo-resorufin II.

17. 10. 1917

1. 10. 1917



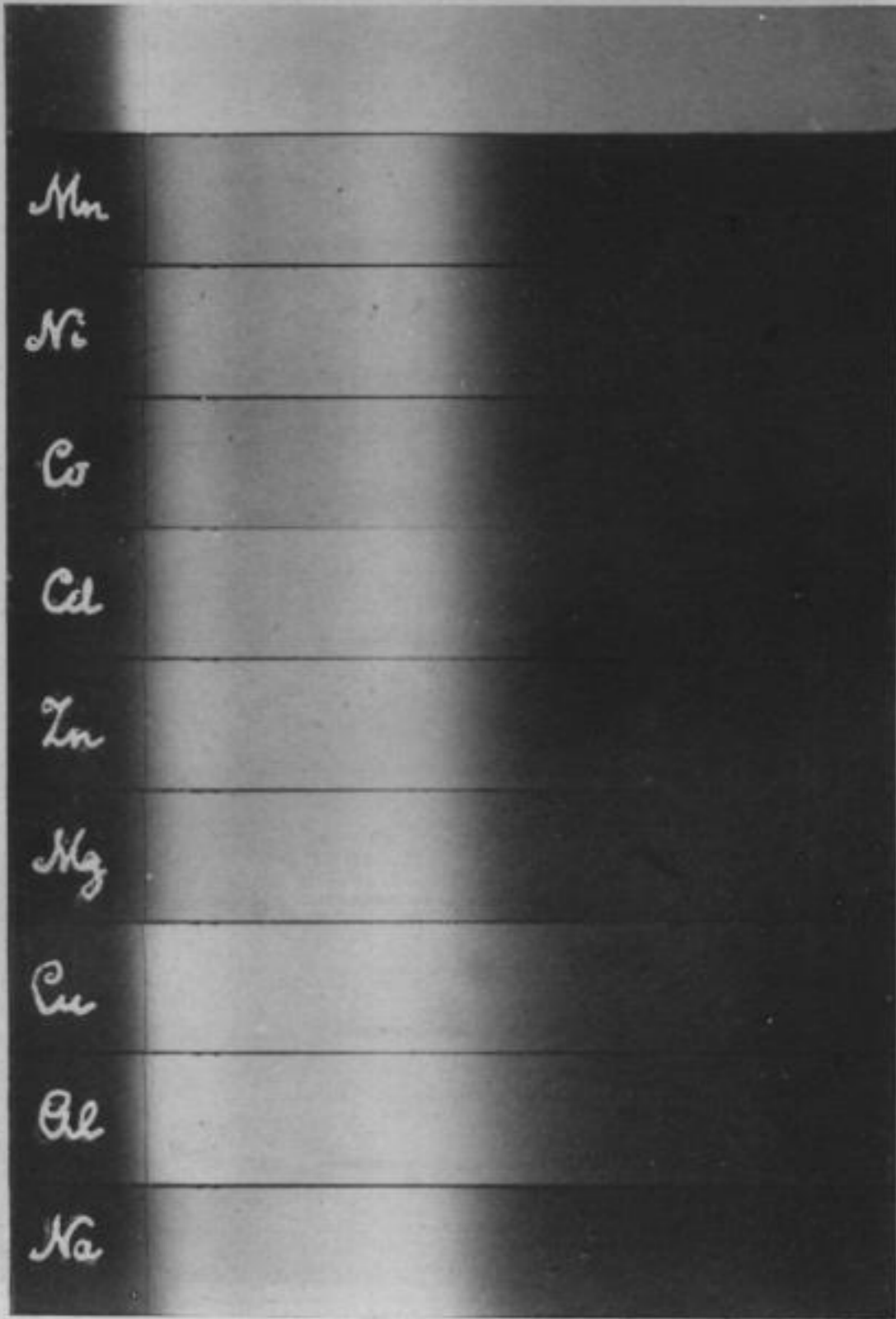
17. 10. 1917

1. 10. 1917

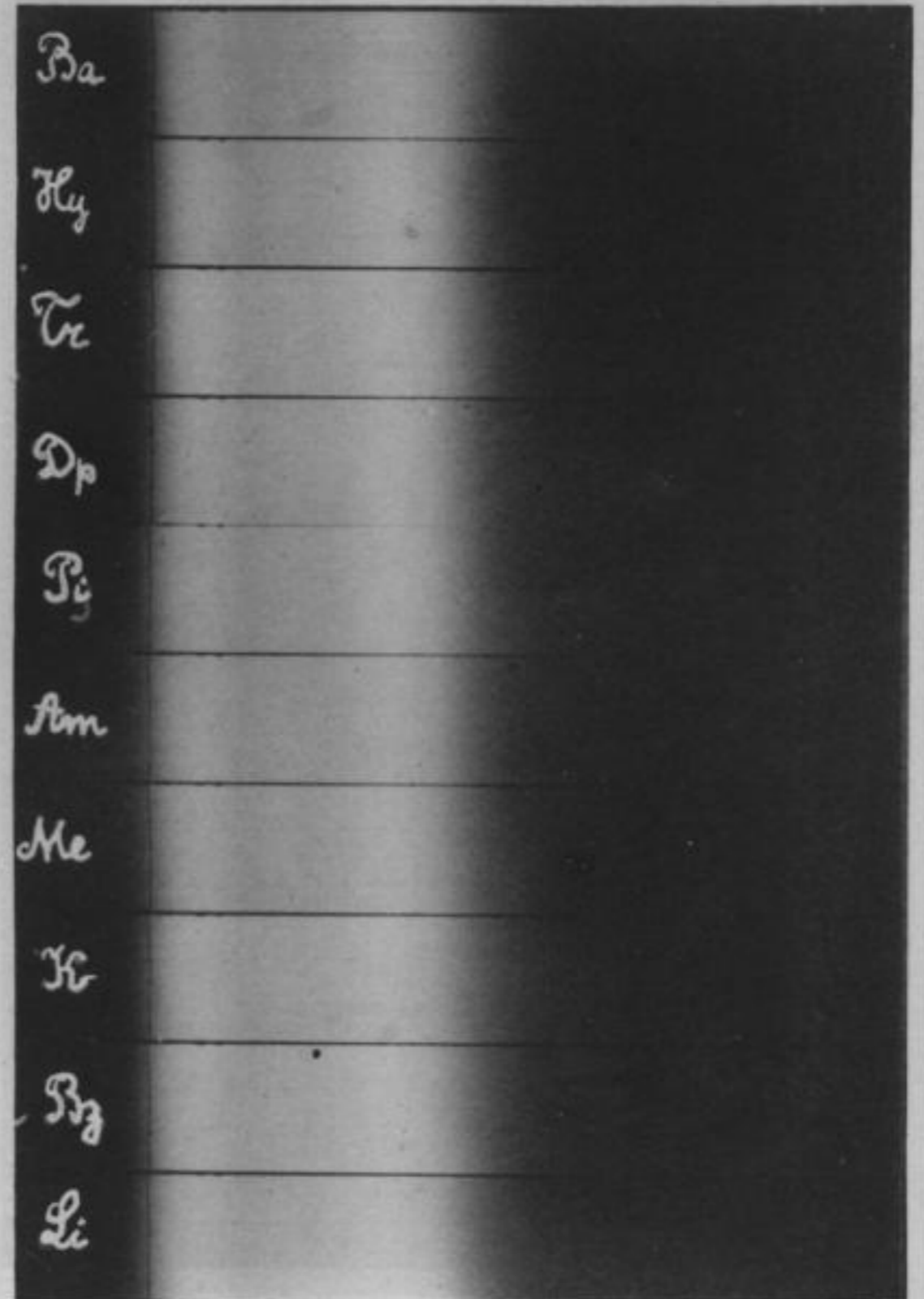


17. 10. 1917

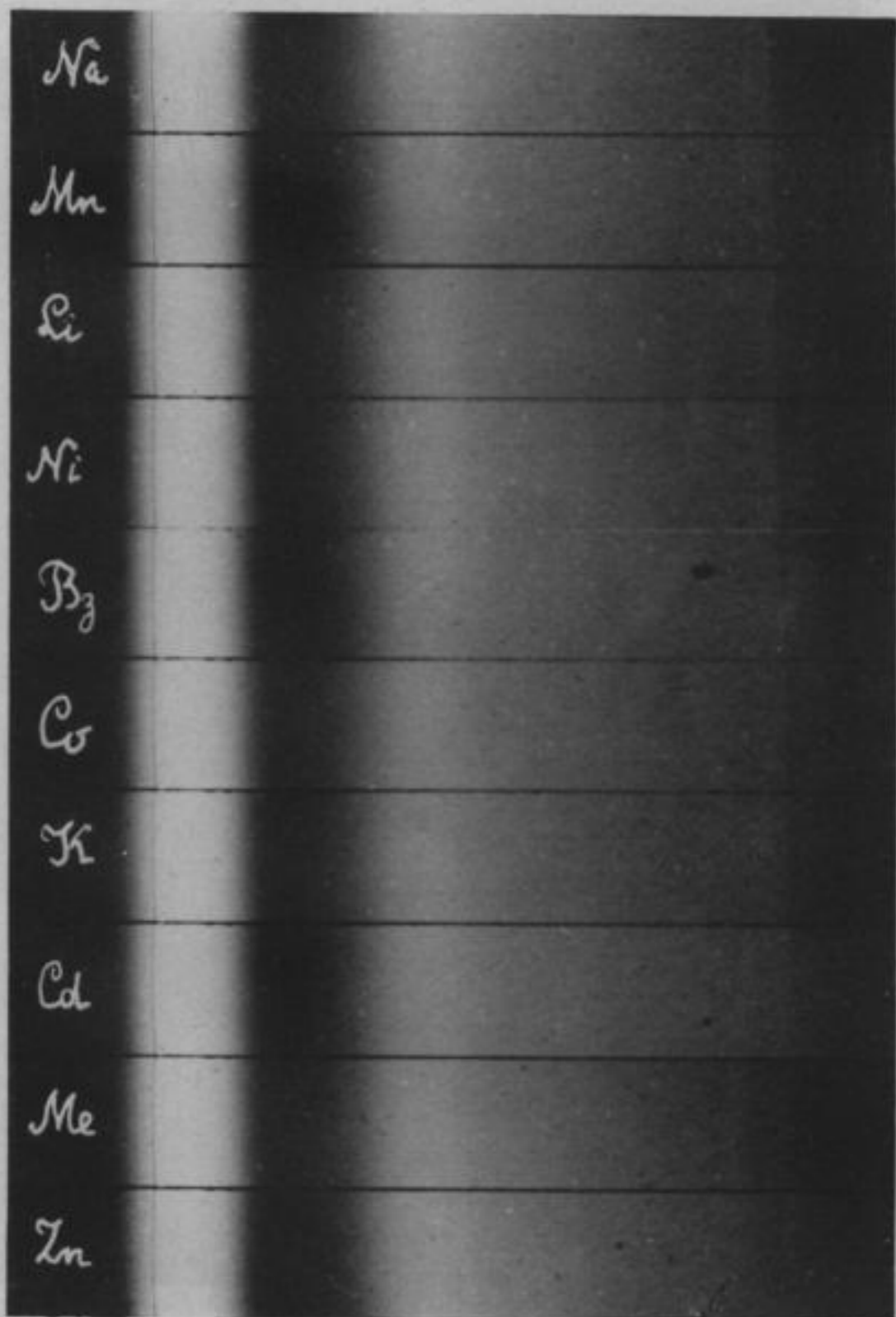
1. 10. 1917



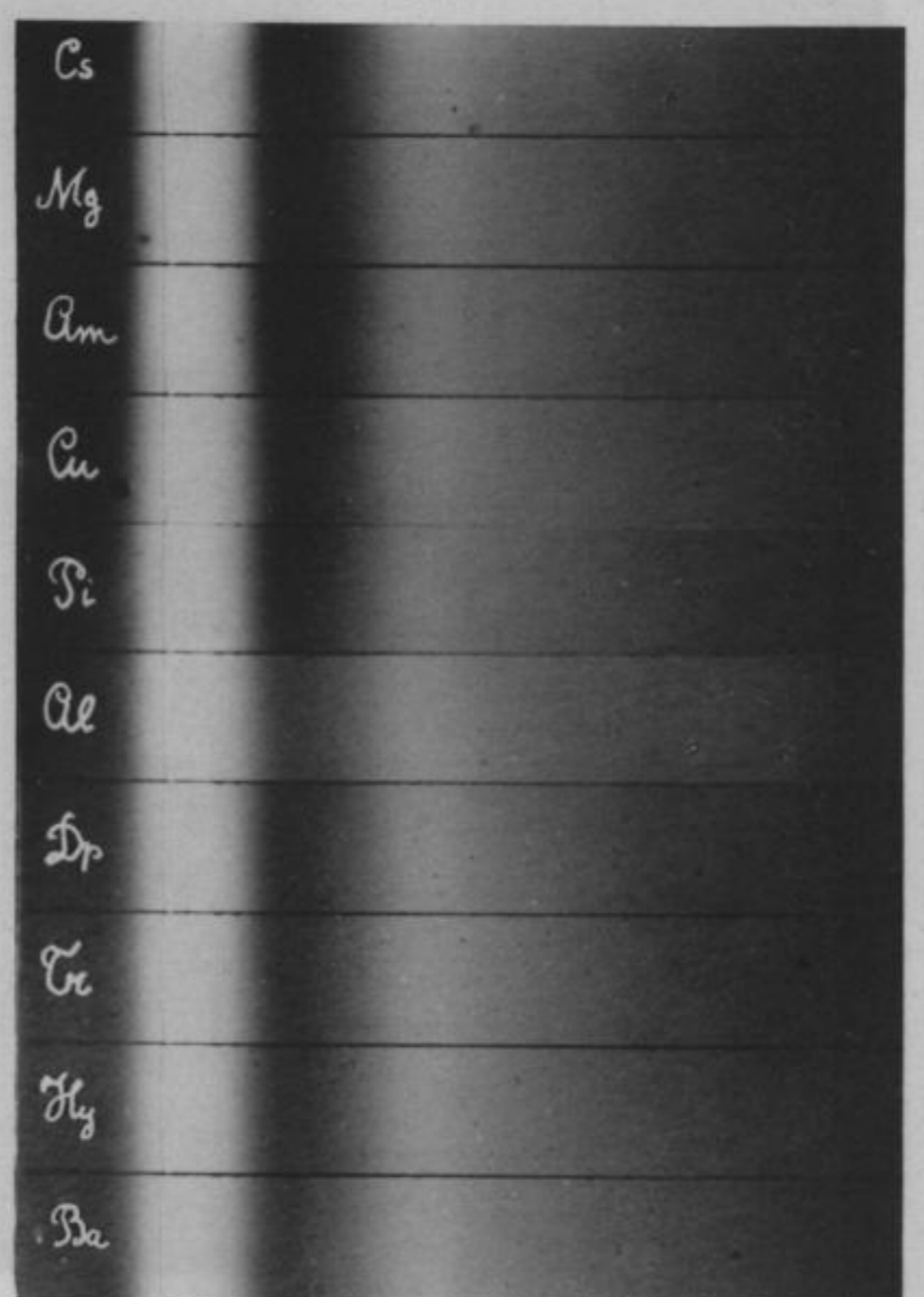
17. Chromoxalate I.



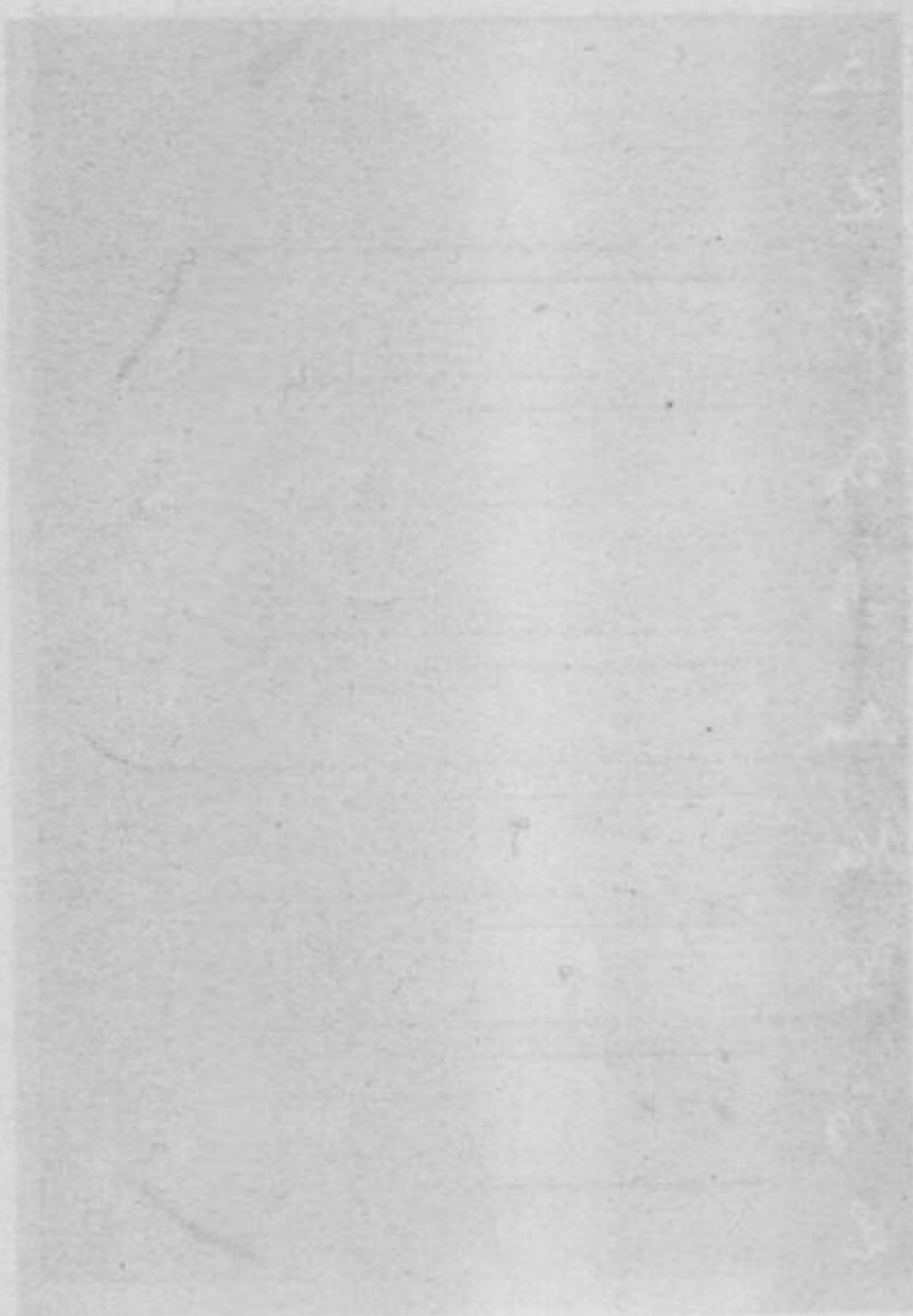
18. Chromoxalate II.



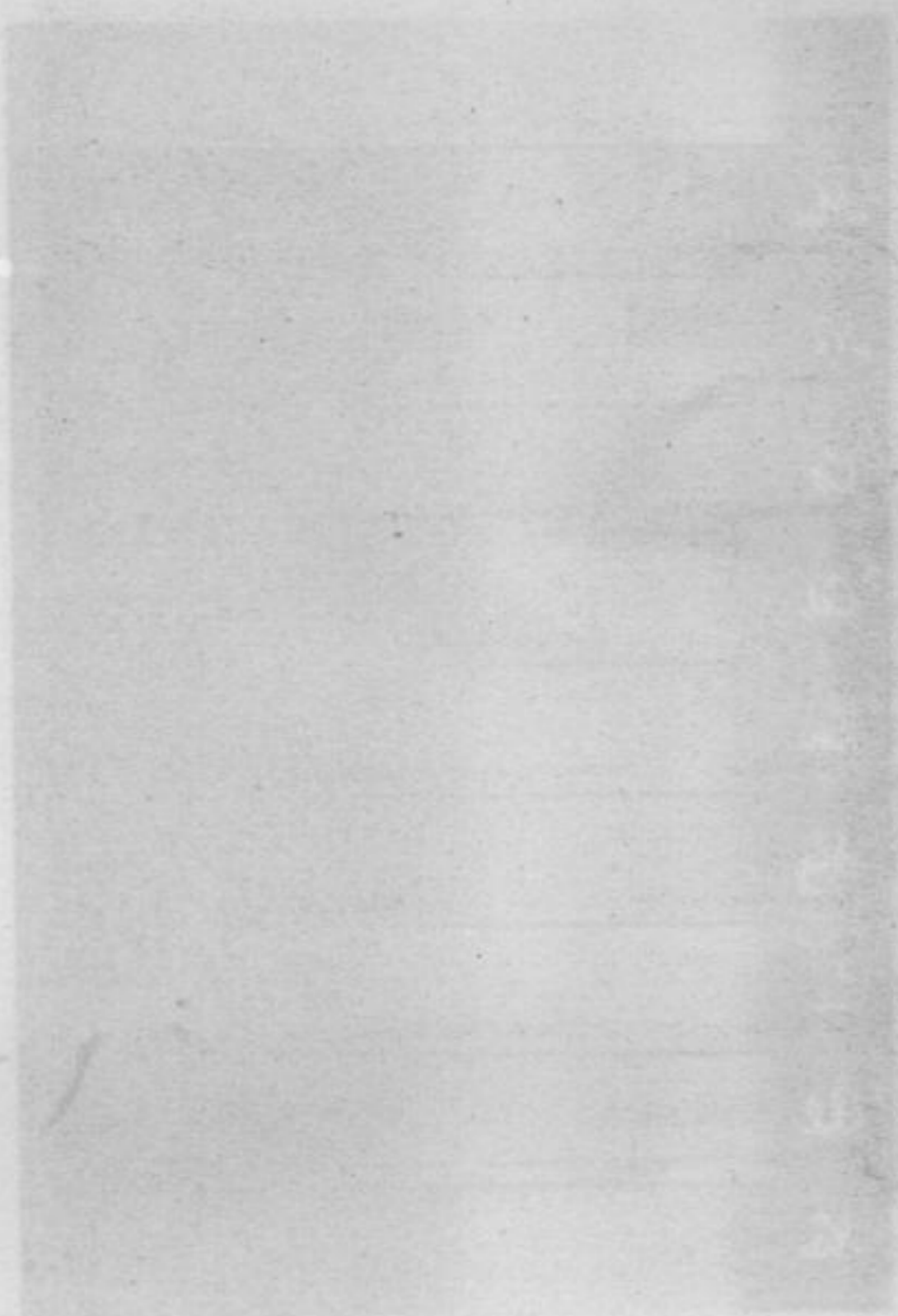
19. Safrosin I.



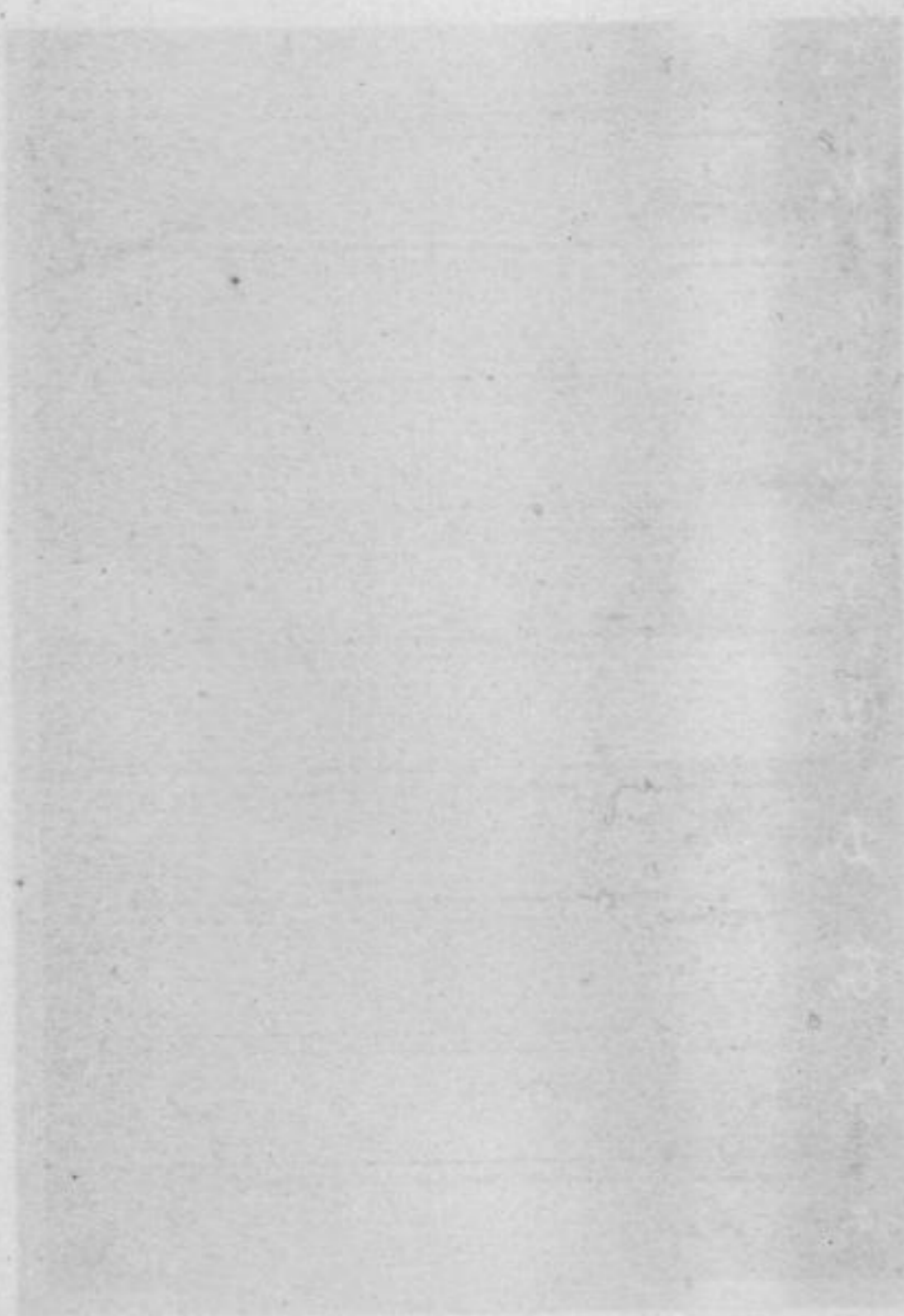
20. Safrosin II.



18. Chronik II



17. Chronik I

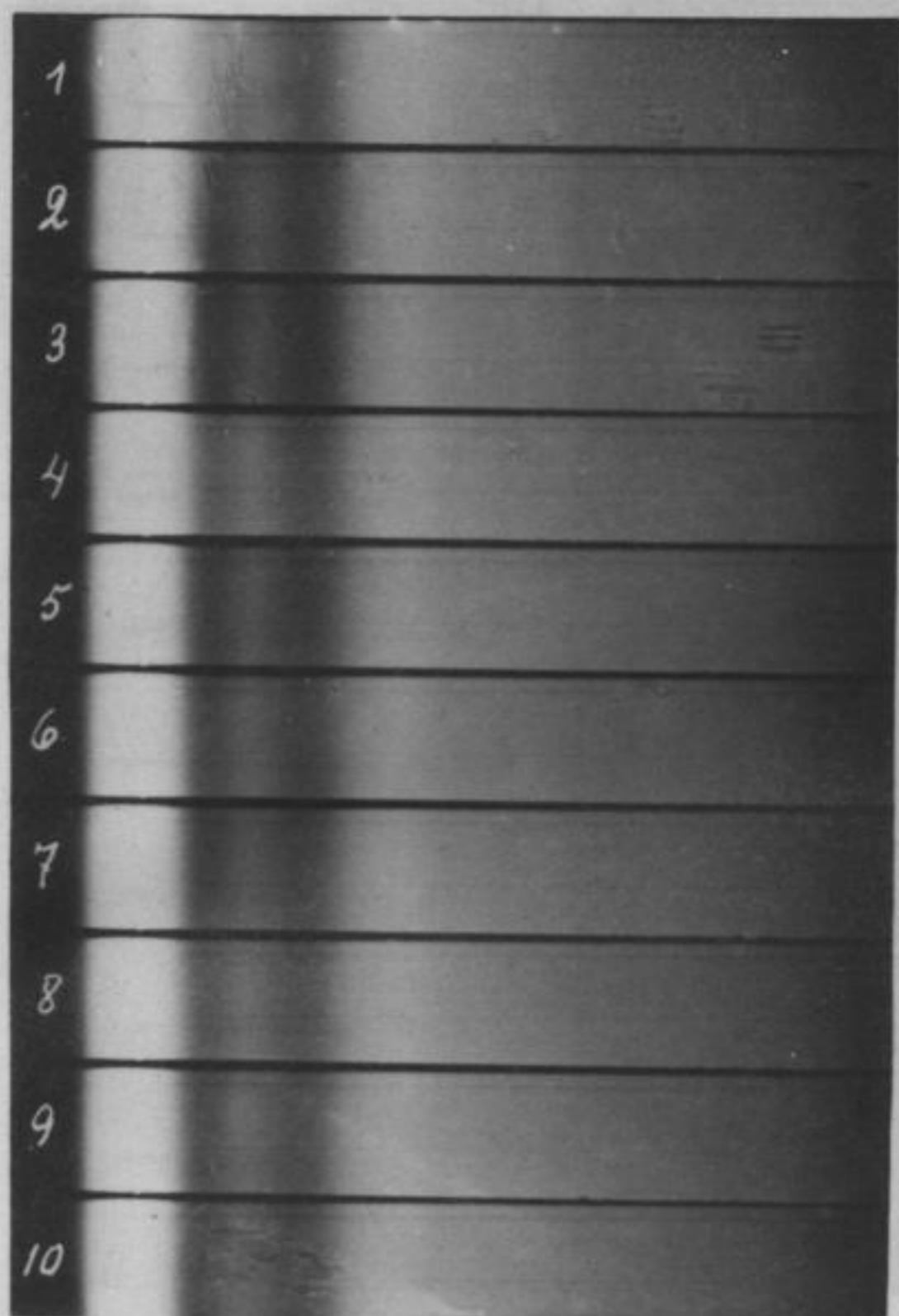


16. Chronik II

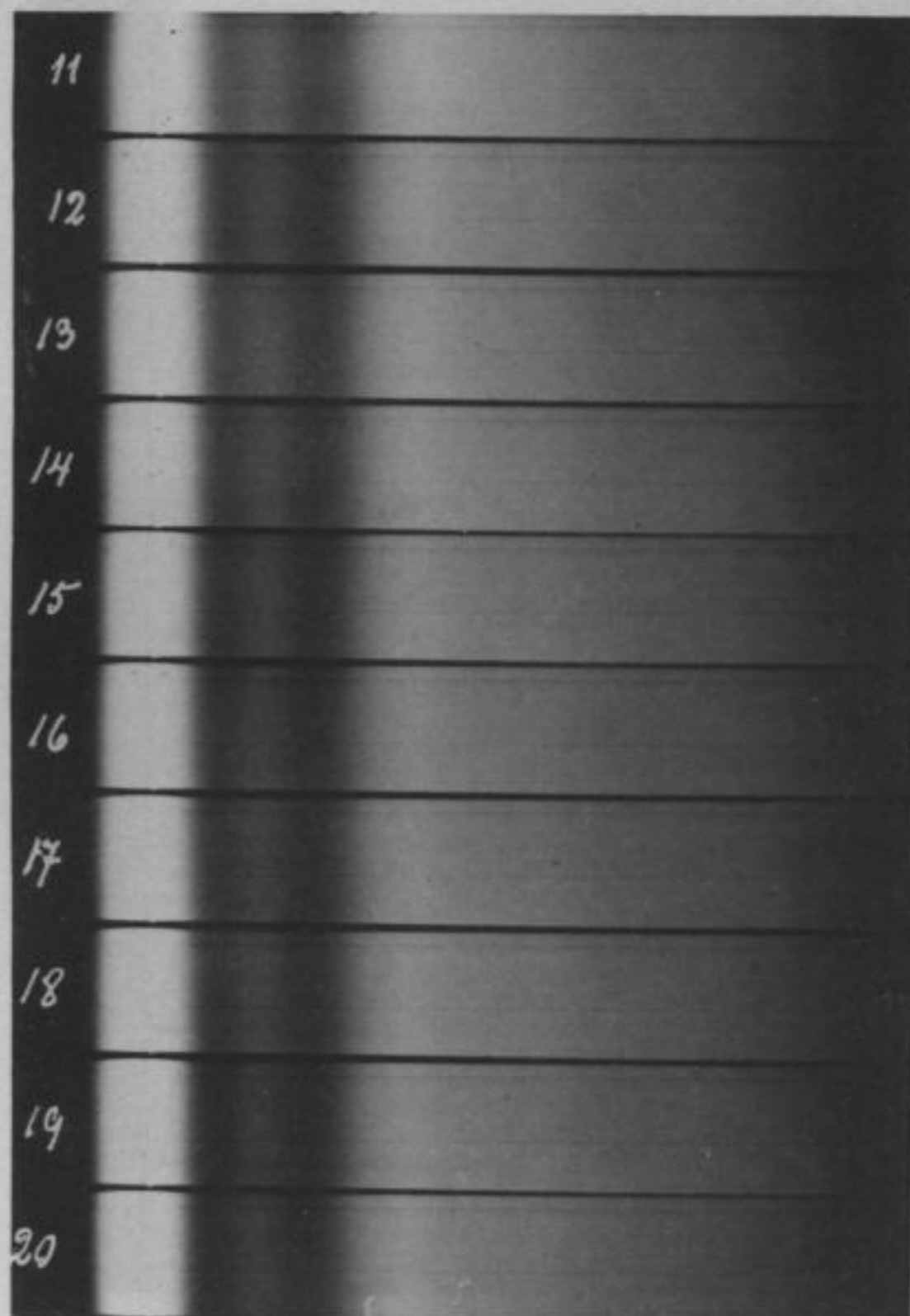


15. Chronik I





21. Rosanilin I.



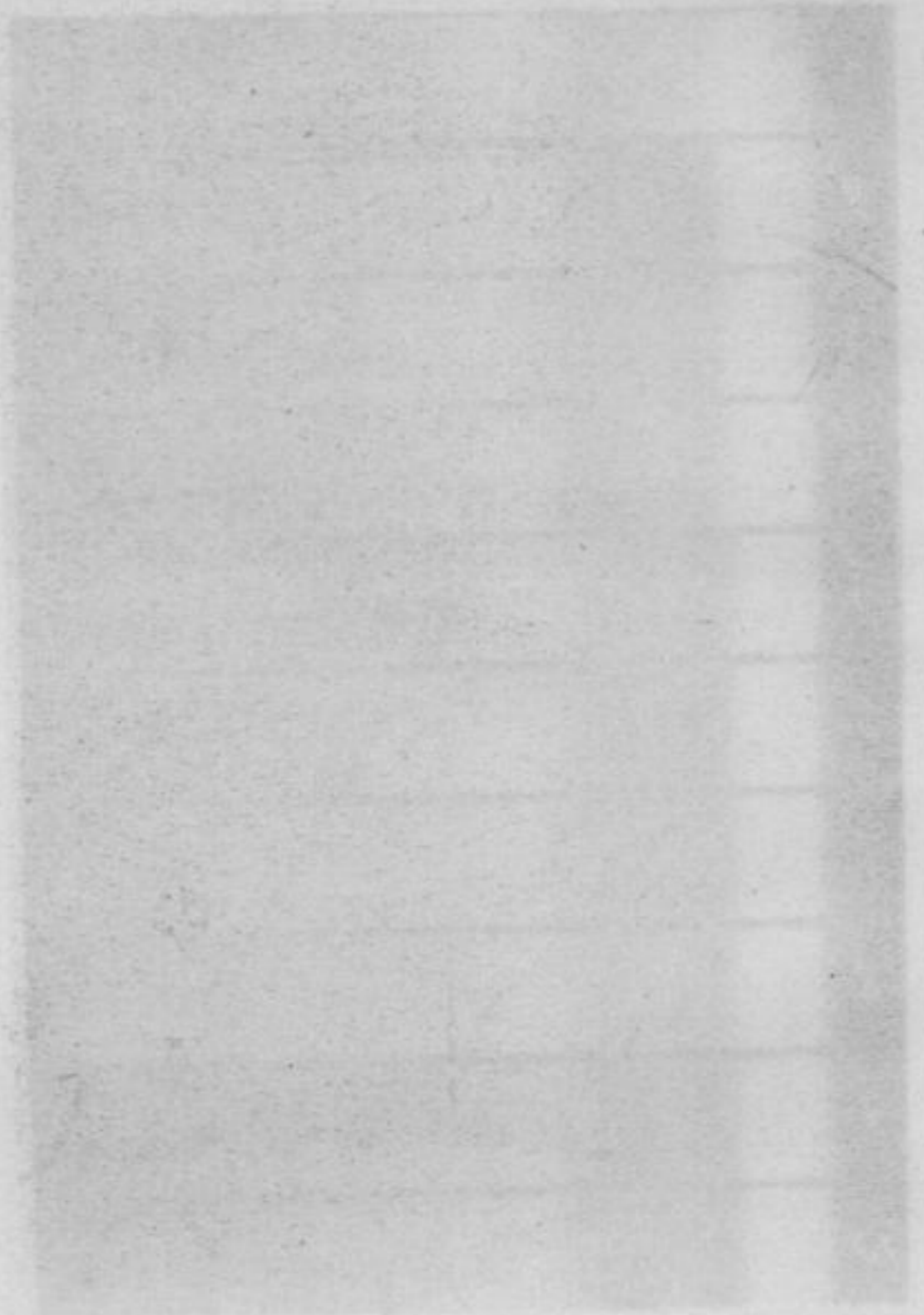
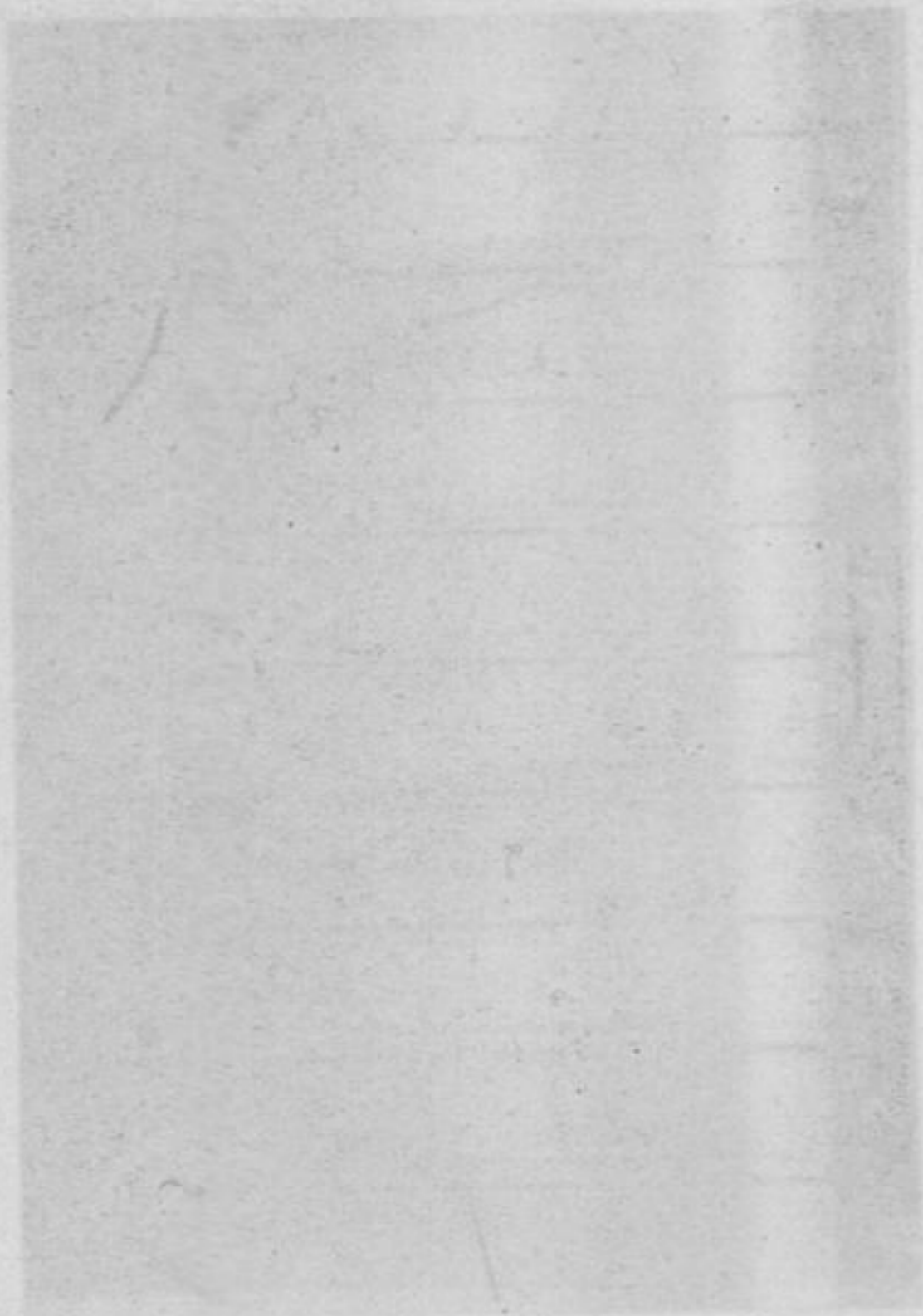
22. Rosanilin II.



23. Anilinviolett I.

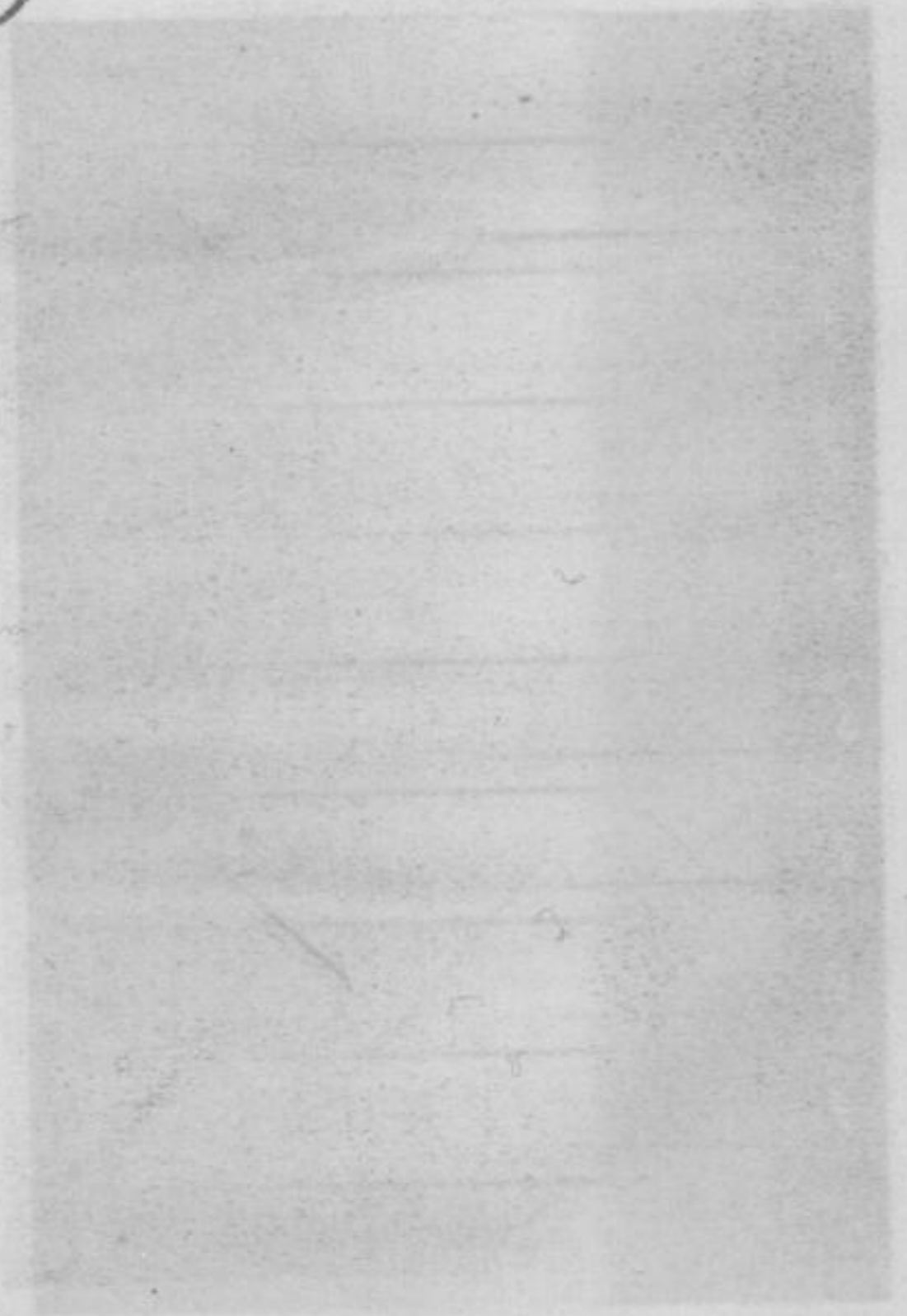


24. Anilinviolett II.



II. 177. 167

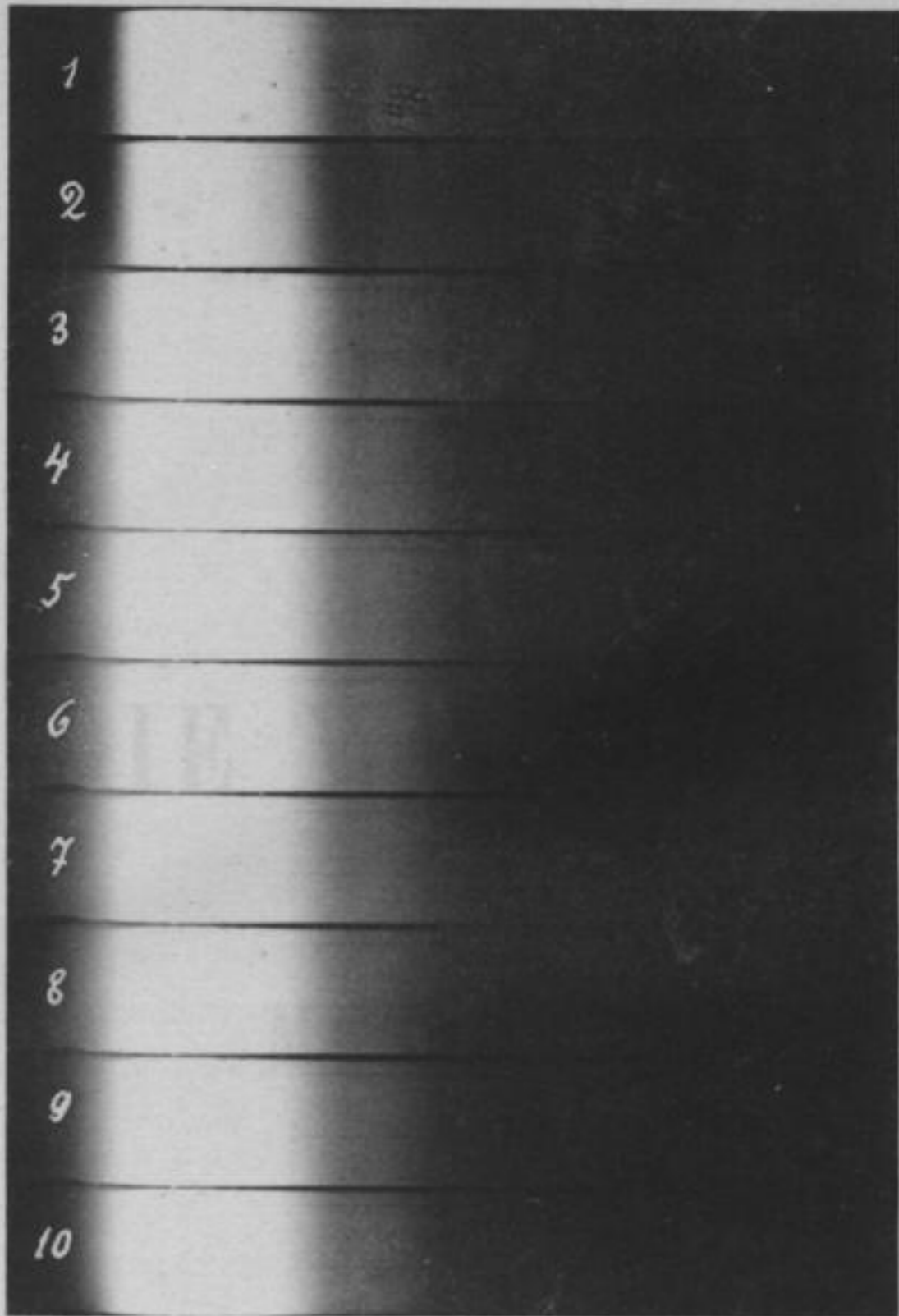
I. 177. 167



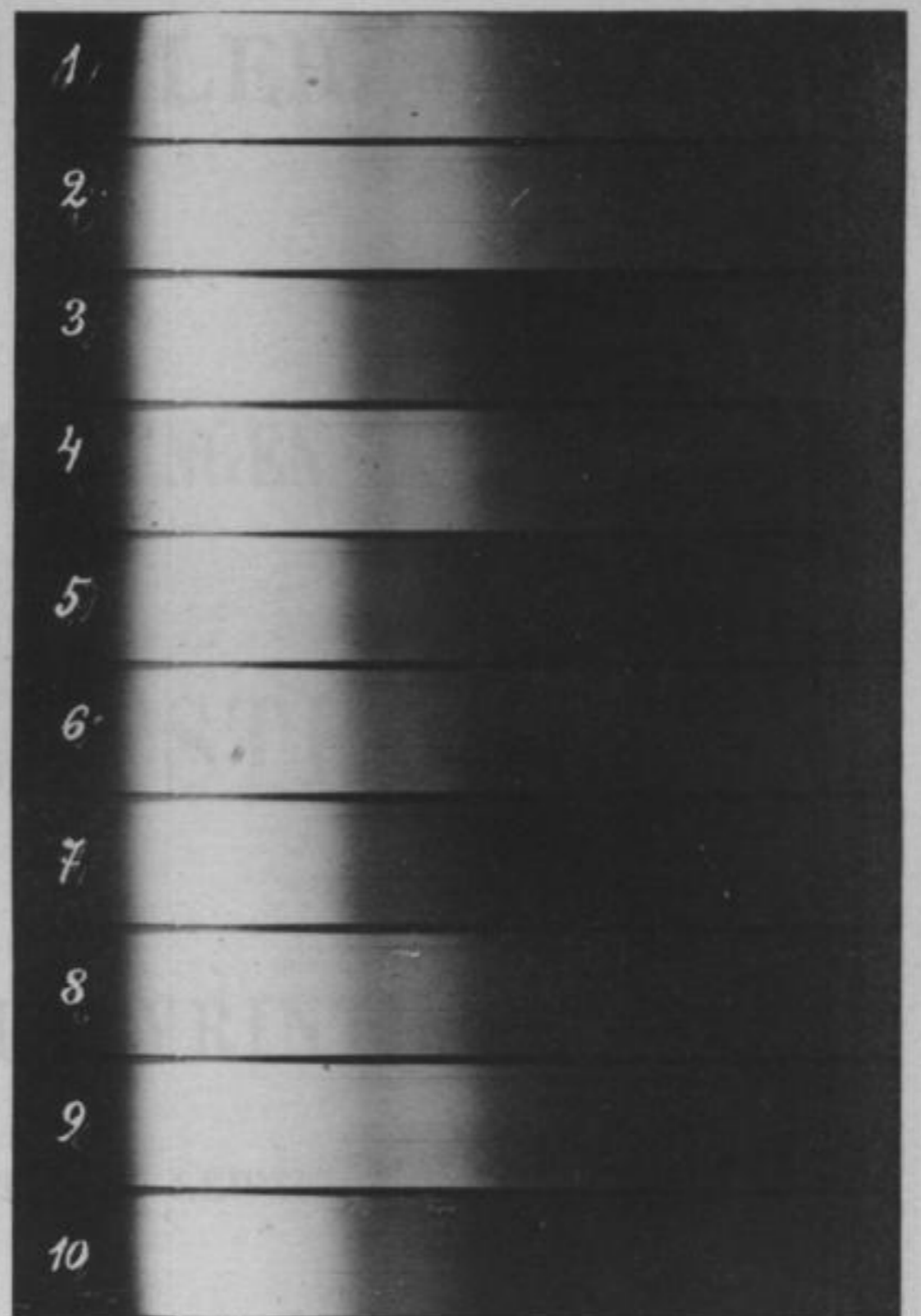
II. 177. 167

I. 177. 167





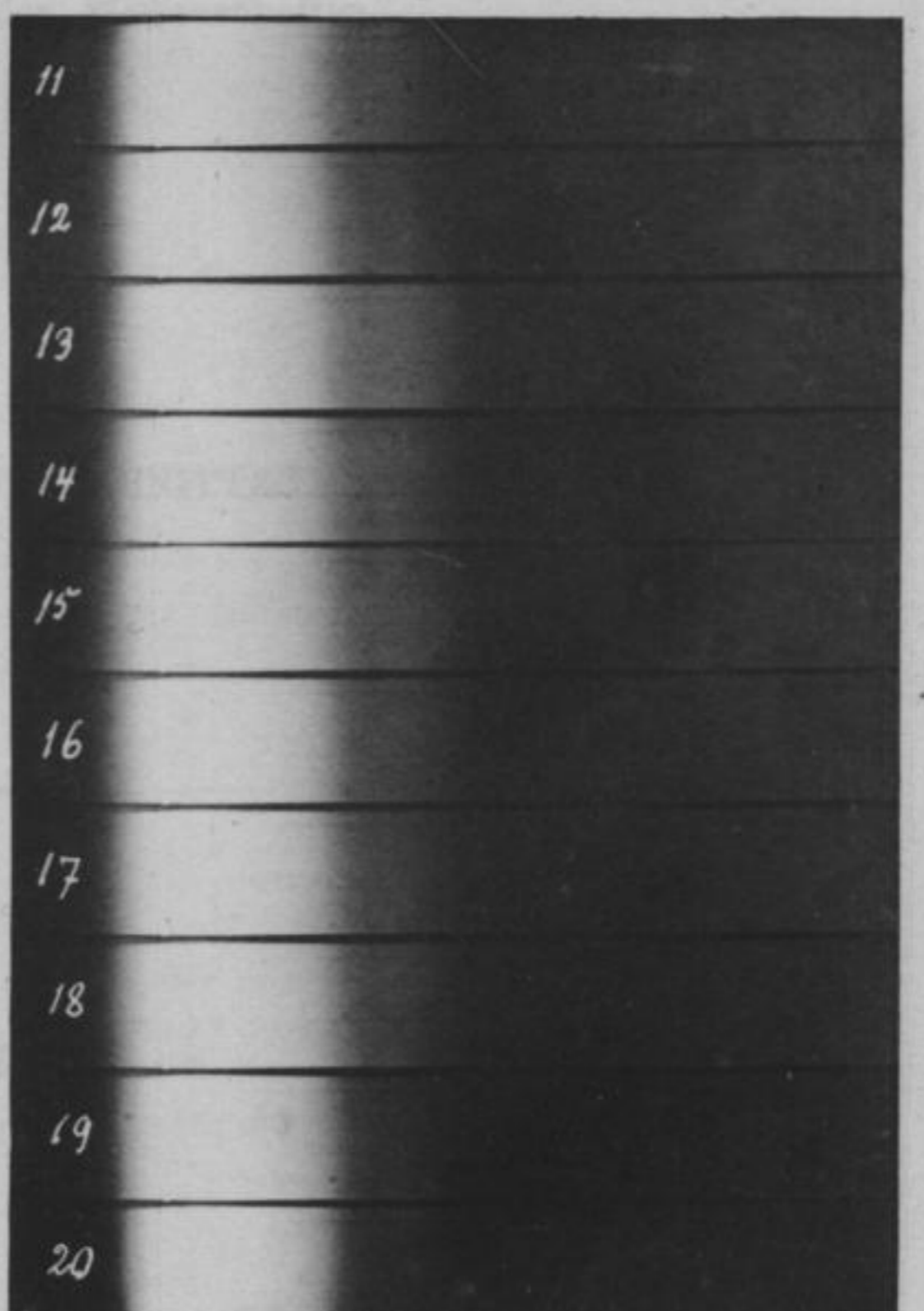
25. Chrysanilin.



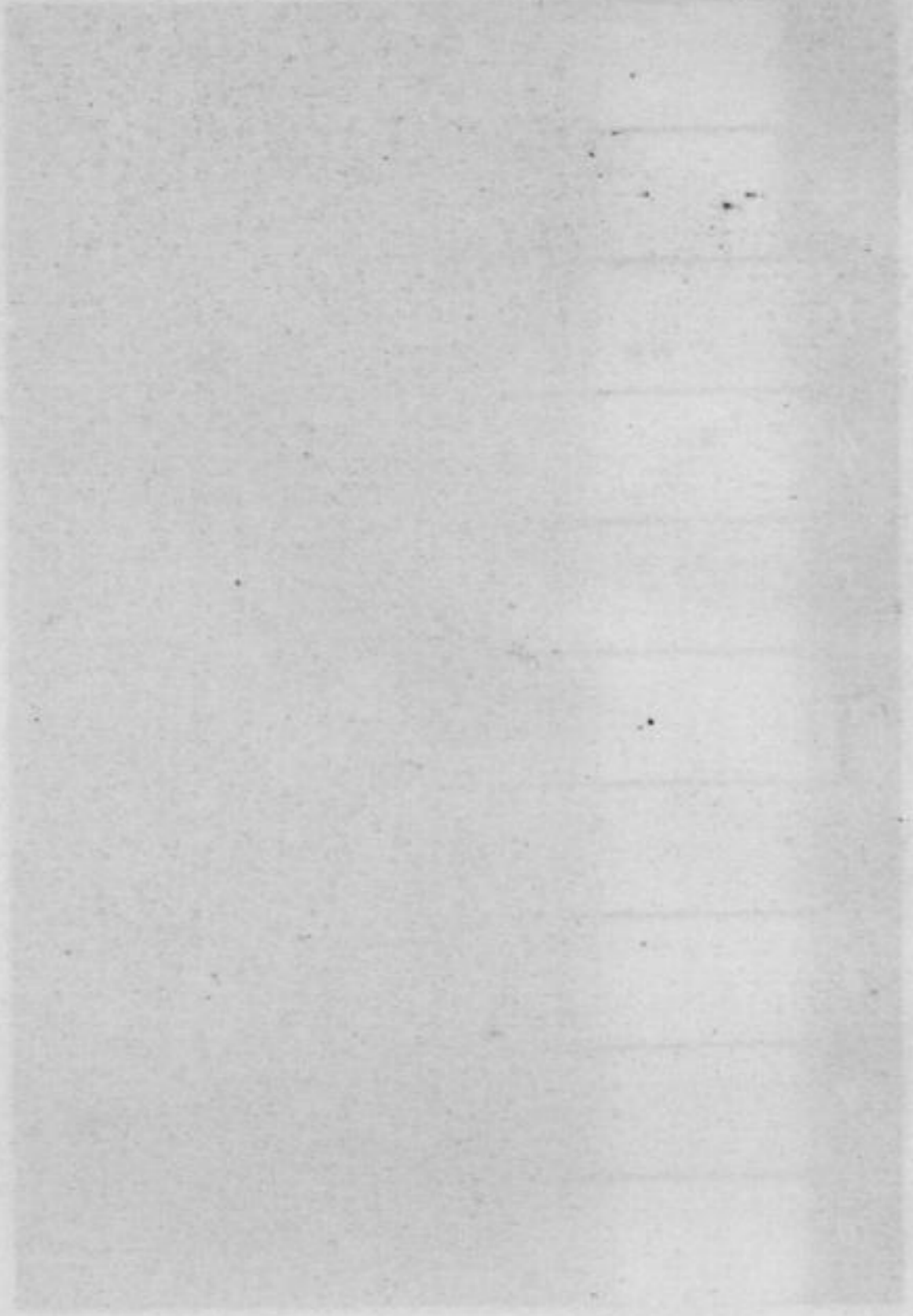
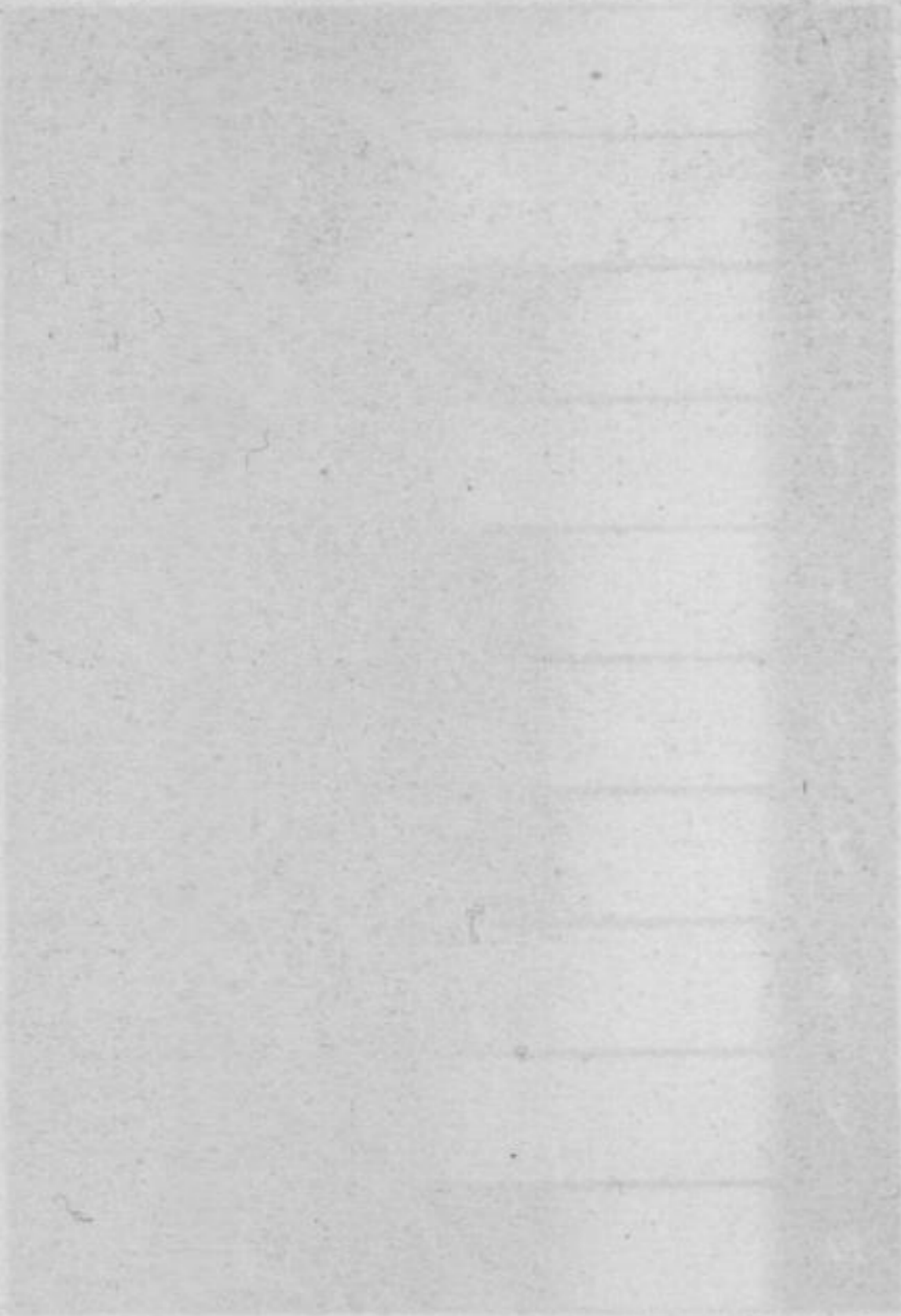
26. Chrysoïdin I.



27. Chrysoïdin II.

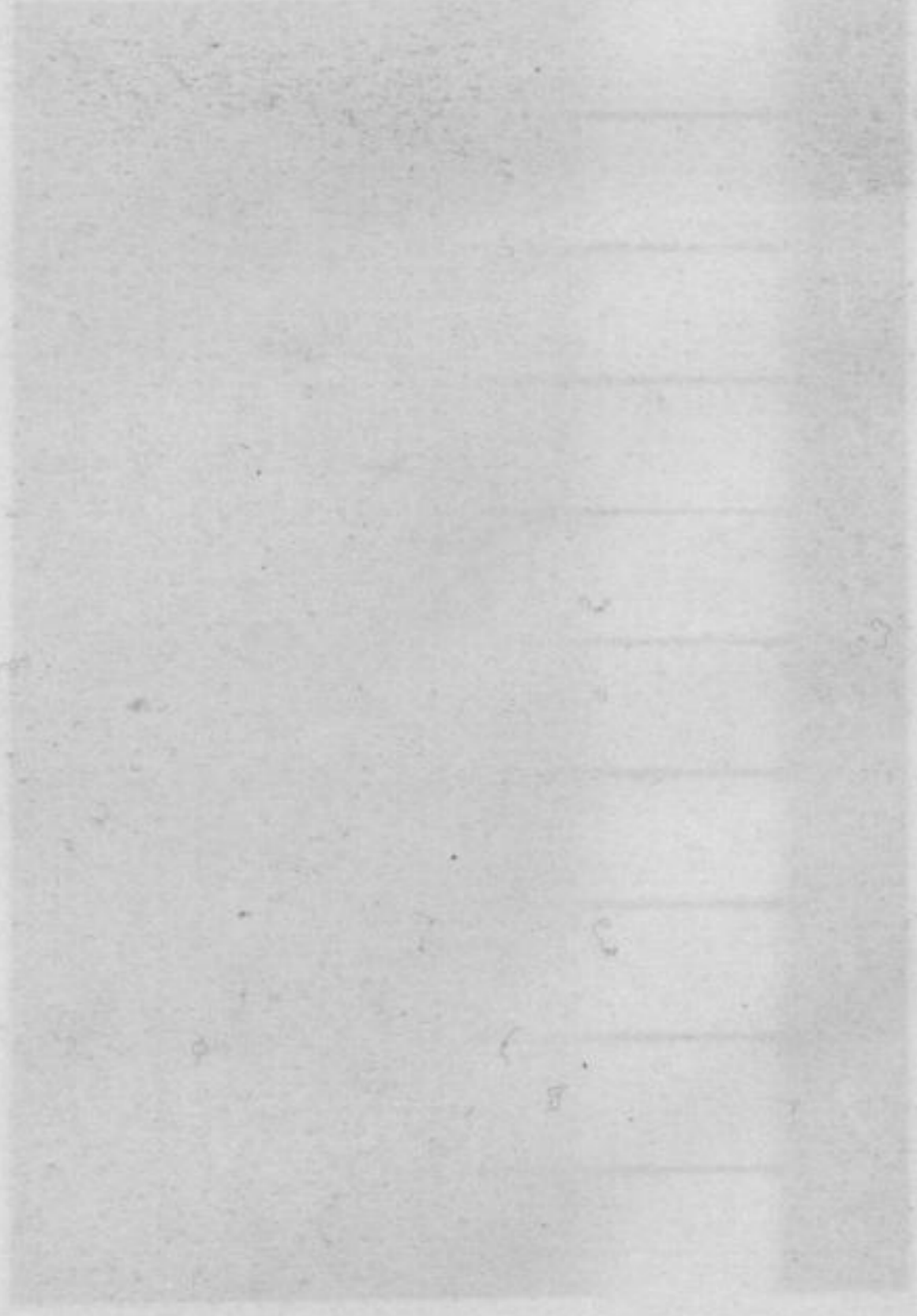


28. Chrysoïdin III.



F. ...

...



...

...