

III. *Fluoreszenzverhältnisse gewisser Kohlenwasserstoffverbindungen in den Steinkohlen- und Petroleumdestillaten:*

von Henry Horton Ph. Dr.,

Präsident des *Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey.*

Unter den Producten der Steinkohlendestillation, in dem Theer der Gaswerke, und besonders unter den durch nochmalige Destillation in Verbindung mit Anthracen erhaltenen Stoffen, finden sich, neben den Körpern mit hohem Schmelzpunkte wie Pyren und Chrysen, auch noch andere farbige Substanzen mit stark markirter Fluorescenz.

Der erste dieser Körper, welcher hier betrachtet werden soll, hat von Fritsche den Namen *Chrysogen* erhalten. Das Spectrum desselben wurde von Becquerel ¹⁾ abgebildet, von Hagenbach ²⁾ vollständiger studirt, und weiter untersucht mit Bezugnahme auf Auflösungsmittel usw. von dem Schreiber der vorliegenden Mittheilung ³⁾.

Seit der Veröffentlichung der letztgenannten Untersuchung, habe ich gewissen anderen fluorescirenden Körpern, welche mit den obigen eng verwandt sind, ein eingehendes Studium gewidmet und beabsichtige ich im Folgenden eine ausführliche Beschreibung der von mir erhaltenen Resultate vorzulegen.

Außer dem in Verbindung mit Anthracen gefundenen Chrysogen, untersuchte ich gewisse dem Pyren sowie dem Chrysen beigesellte fluorescirende Körper, sowie ferner ein neues in der entsprechenden Petroleumdestillation von mir entdecktes Material, dem ich den Namen Thallen gegeben habe.

1) *La Lumière Tome I, p. 182.*

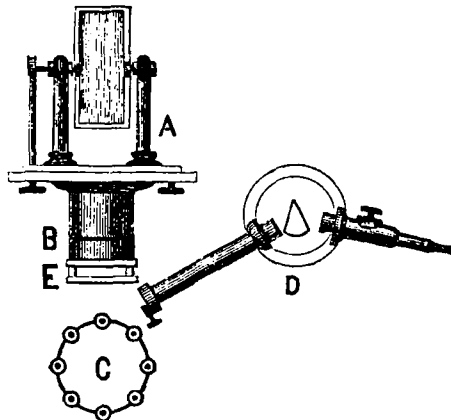
2) *Pogg. Ann. 1872, Bd. 146, S. 386.*

3) *Pogg. Ann. 1873, Bd. 148, S. 292.*

Untersuchungs-Methode.

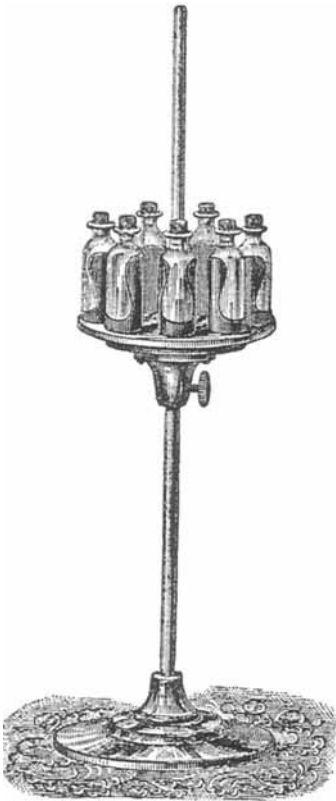
Um das Spectrum des fluorescirenden Lichts zu studiren, gebrauchte ich folgende Vorrichtung. Das *porte-lumière* A

Figur 1.



wurde am Boden eines nach Süden gehenden Fensters angebracht, so daß es die Sonnenstrahlen horizontal in das Zimmer warf, concentrirt von einer Linse mit zwölfzölliger Brennweite in *B*. Bei *C* war ein in Fig. 2. vollständiger abgebildeter Apparat. Derselbe bestand aus einem runden an einer senkrechten Stange auf- und abschiebbaren Tischchen. An dessen Rand befanden sich, in gleichen Entfernungen, acht kleine Zellen zur Aufnahme von Probefläschchen. Die Drehung des Tischchens wurde mittelst einer Feder so regulirt, daß das zweite Fläschchen genau an die Stelle des ersten trat, und daß man mit der größten Leichtigkeit acht verschiedene Substanzen schnell vergleichen konnte. Diese Vorrichtung wurde so gestellt, daß das Sonnenbild auf das der Linse *B* zunächst befindliche Fläschchen fiel. Ein flaches Glasgefäß, enthaltend eine starke Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak (zuweilen auch eine Platte von violetterm Glase) wurde zwischen *B* und *C* gestellt. Das in diesen Beobachtungen gebrauchte Spectroskop *D* war gewöhnlich eins von Browning mit einfachem Prisma von starker

Figur 2.



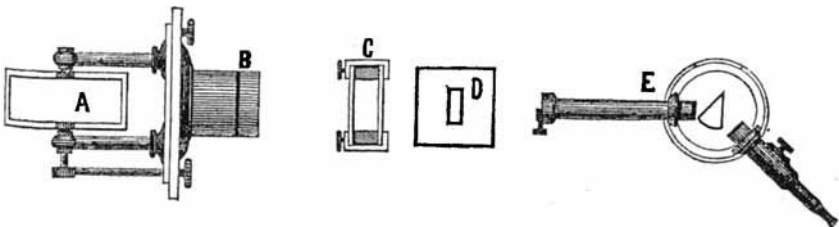
Dispersion, ungefähr 5° zwischen *C* und *G* des Sonnenspectrums, oder ein Spectroskop mit zwei ähnlichen Prismen aus derselben Fabrik; oder auch zuweilen eins von Desaga mit geringerer Zerstreuung. Auch benutzte ich häufig ein kleines Spectroskop mit gerader Durchsicht, um schwache Linien oder Streifen in den Absorptionsspectra zu erkennen.

Um Absorptionsspectra zu untersuchen, blieben die beschriebenen Vorkehrungen dieselben, außer daß das Spectroskop so gedreht wurde, daß es die Stellung in Fig. 3 einnahm, und das der drehbare Tisch durch einen einfachen *D* ersetzt wurde, worauf ich die zu studirenden Körper in Gläsern oder Flaschen stellte. Flaschen von weißem Glase, welche unge-

fähr eine Unze enthalten, lassen sich als cylindrische Linsen bequem zu diesem Zwecke gebrauchen.

Zum Studium der Fluorescenz erregenden Kraft der verschiedenen Farben des Spectrums, gebrauchte ich eine

Figur 3.



Vorrichtung ähnlich derjenigen, welche Prof. Stokes als seine dritte Methode beschreibt. Das Licht von dem *porte-lumière* ging durch eine schmale regulirbare Oeffnung, fiel auf ein Prisma und dann auf eine Linse mit 12 Zoll Brennweite, welche das Bild des Spectroskop auf einen Schirm oder ein flaches Glasgefäß warf. Ein hinter diesem Schirm stehendes Spectroskop wurde in einer später zu beschreibenden Weise benutzt, um die Brechbarkeit gewisser Strahlen zu messen.

Wenn z. B. ein reines Fraunhofer'sche Linien deutlich angegebendes Spectrum auf einen mit einem fluorescirenden Körper bestrichenen Schirm geworfen wird, und man beabsichtigt die Brechbarkeit der Strahlen genau zu bestimmen, welche gewisse Maxima und Minima von Fluorescenz bewirken, so braucht man nur mittelst einer feinen Nadel ein Loch an einem zu beobachteten Punkte in das Papier des Schirms zu stechen und das hindurchdringende Licht mit dem Spectroskop zu messen. Natürlich ist es nicht nothwendig mehr als ein Loch zu machen, denn man kann dasselbe durch Verschiebung des Schirms an irgend einen beliebigen Punkt bringen. Mit Auflösungen in flachen Glasgefäßen, verfuhr ich auf dieselbe Weise, indem ich ein mit einem feinen Nadelloch versehenes Stück Karte benutzte, um das durchscheinende Licht in verschiedenen Positionen zu untersuchen und zu messen.

Pyren und Chrysen.

Um die Fluorescenz der letzten Producte der Steinkohlentheerdestillation mit der des von mir früher studirten *Chrysogen* zu vergleichen, wendete ich mich an Hrn. J. H. C. Cheever, Superintendent der Werke der Herren Page, Kidder und Fletscher zu Bulls Ferry, und waren diese Herren so gütig die nöthigen Versuche anstellen zu lassen, um mich mit einer ausreichenden Quantität des Rohstoffs zu versorgen. Um diesen Herren die ihnen gebührende Anerkennung zu zollen, darf ich hier nicht verschweigen, daß sie die Versuche fortsetzten, trotz-

dem daß im Laufe derselben mehrere Explosionen stattfanden, und daß eine ihrer Destillirblasen durch Schmelzen des Bodens völlig unbrauchbar wurde.

Die Substanzen, welche ich suchte, waren Chrysen und Pyren, die von HH. Gräbe und Liebermann isolirt, studirt und in den Annalen d. Chemie und Pharmacie 1871, Bd. 81, S. 285, 315 beschrieben wurden. Der Beschreibung nach war das von ihnen verarbeitete Rohmaterial ein aus der Destillation von Steinkohlen (bis zu einem Rückstande von Coaks) gewonnener fester Körper von gelber Farbe, krystallinischem Bruch und in der Form von großen Platten mit grünlicher Fluorescenz. Durch Behandlung desselben mit kaltem Schwefelkohlenstoff erhielten sie ein schwefelgelbes Pulver, bestehend größtentheils aus Chrysen, und eine Auflösung von Pyren.

Das oben beschriebene von Hrn. Cheever erhaltene Material war so gänzlich von diesem verschieden, daß ich nicht den Muth gehabt hätte die Ausscheidung der neuen Körper zu untersuchen, wenn ich nicht durch die Bereitungsart auf den Schluß gebracht worden wäre, das Product müsse Pyren und Chrysen enthalten. Dasselbe war ein ziegelrothes äußerst klebriges Pulver. Es zerfloß durch Druck, Wärme oder Auflösungsmittel und ward zu einem dicken Theer, *facile princeps* unter allen klebrigen Substanzen. Nachdem es einmal in ein Gefäß gerathen war, blieb es hartnäckig an den Wänden hängen, bis es durch Auflösungsmittel vertrieben wurde.

Durch wiederholte Behandlung dieses Körpers mit Schwefelkohlenstoff blieb nach dem Filtriren nicht etwa ein gelbes Pulver, sondern immer noch klebrige Masse. Diese wurde in einer Flasche so lange mit immer neuen Zusätzen von heißem Benzol so lange behandelt, bis nur noch ein schwarzer aus Kohlenstoff und Eisenoxyd bestehender Rückstand zurückblieb.

Die Benzol-Auflösung wurde heiß filtrirt und setzte beim Erkalten ein schmutzig gelbes Pulver ab. Nach zweimaliger Krystallisirung aus heißen Benzol-Auflösun-

gen, erhielt ich endlich ein helles citronengelbes Pulver, bestehend aus kleinen krystallinischen Blättchen, wie das von Gräbe und Liebermann beschriebene Chrysen.

Die Trennung des Pyren aus der Schwefelstoff-Auflösung war aber eine viel schwierigere Arbeit, deren Erfolg der unermüdlichen Ausdauer und der Geschicklichkeit des Hrn. W. E. Geyer zuzuschreiben ist, welcher mit der Verfertigung beider Körper betraut war.

Ein Theil der Auflösung wurde in eine Flasche gebracht, und der Schwefelkohlenstoff, soweit wie thunlich, auf einem Wasserbade abdestillirt. Der letzte Theil jedoch konnte nur durch langes Aussetzen in einer flachen Schale entfernt werden. Dies mußte in einem Nebengebäude geschehen, da der combinirte Geruch des Schwefelkohlenstoffs und des Theers unausstehlich war.

Ein Theil des so erhaltenen halbflüssigen Theers wurde in eine Flasche von 1 Liter gebracht, letztere mit 95 Proc. Alkohol angefüllt, und das Ganze einige Stunden lang über einem Wasserbade in einer Temperatur von ungefähr 170° R. erhalten. Die alkoholische Auflösung wurde dann abgegossen, destillirt zur Wiedergewinnung des Alkohols, und das ganze Verfahren mit dem Rückstand in der Flasche mehrmals wiederholt. Nach dem zweiten Male setzte die Auflösung beim Abkühlen eine schmutzig grüne krystallinische Substanz ab, welche abfiltrirt wurde. Nach wiederholter Krystallisirung aus heißem Alkohol erhielten wir ein gelbbraunes Pulver, welches mit dem Pyren der HH. Gräbe und Liebermann übereinstimmte.

Ein Theil des theerigen Rückstandes, wovon der Alkohol destillirt worden war, wurde mit Pikrinsäure behandelt und wir erhielten auf diese Weise ein wenig pikrinsaures Pyren; eine Menge von Theer lief erst nach langer Zeit ab und das Product wurde schließlichs durch Krystallisirung aus Alkohol gereinigt.

Das pikrinsaure Pyren krystallisirt sehr leicht in langen dunkelrothen Nadeln, welche sich durch ihre Gröfse und die Schnelligkeit ihrer Absetzung aus einer abkühlenden

Auflösung auszeichnen. Die Krystalle werden leicht durch Ammoniak zersetzt, welches mit der Pikrinsäure sich verbindet und das Pyren ausscheidet.

Betrachten wir zunächst die optischen Eigenschaften des früher untersuchten Chrysen und danach diejenigen des Pyren.

Fluorescenzspectrum des Chrysen.

Die Fluorescenz des festen Chrysen, d. h. des reinen gelben, ist sehr stark und derjenigen des Chrysogen und Thallen sehr ähnlich. Die Farbe ist feurig, gelbgrün mit einem Spectrum, wie die der genannten Körper; nämlich vier in einander verschmelzende, breite, helle Streifen, getrennt durch weniger helle Zwischenräume. Die Lage derselben ist jedoch weiter oben im Spectrum wie im Chrysogen und Thallen, und der oben blaue Streifen des Thallen ist gänzlich abwesend. Dies erklärt, warum das Fluorescenzlicht des Chrysen *gelbgrün* im Vergleich mit dem des Thallen ist.

Gräbe hat gefunden, daß die gelbe Farbe des Chrysen nicht jenem Körper, sondern einer beigesellten Unreinheit, angehört. Die letztere konnte er zwar nicht, wie beim Anthracen, durch Solarisiren der Auflösung reinigen; aber es gelang ihm mittelst gewisser chemischen Verfahren, wie zum Beispiel durch die Einwirkung von ein wenig Chrom- oder Salpetersäure, vollkommen weißes Chrysen herzustellen.

Hier warf sich natürlich die Frage auf, ob dieser Farbestoff nicht mit dem in Anthracen gefundenen identisch, also Chrysogen, sey; und wenn nicht, welche Verwandtschaft zwischen den beiden existire. Um diese Frage zu beantworten, wiederholte ich, mit dem gelben Chrysen, die verschieden mit Chrysogen gemachten Beobachtungen und Messungen, und verglich die Ergebnisse.

Das in Anthracen gefundene Chrysogen sowohl, als der in Chrysen vorhandene Farbestoff, waren in viel zu kleinen Quantitäten und viel zu schwer auszuscheiden, als

dafs man sie auf diese Weise hätte direct auf chemische Weise studiren können.

Beim Vergleich der Fluorescenzspectra des Chrysen und des im unreinen Anthracen gefundenen Chrysogen, fanden sich in beiden ähnliche helle in einander vergehende Streifen, welche nicht durch dunkle, sondern durch weniger helle Zwischenräume von einander geschieden waren. Diese Streifen, es waren ihrer vier, waren blaugrün smaragdgrün, orangenfarbig und roth, und die beiden letzten waren nur schwach von einander abgeschieden. Der einzige Unterschied scheint zu seyn, dafs beim Chrysen die Streifen ein wenig weiter gegen das violette Ende des Spectrums zu lagen als die beim Chrysogen. Folgende Messungen erklären dies genauer:

	1.	2.	3.	4.
Chrysogen in Anthracen	41,3	52,4	68,5	82,3
Chrysen (klares, gelbes)	41,7	55,0	70,5	85,5.

Obgleich diese Verschiebung, oder besser gesagt, dieser Unterschied der Lage, klein ist, so ist er dennoch deutlich und unverkennbar; hierbei muß noch in Betracht kommen, dafs verschiedene Proben von Anthracen aus verschiedenen Theilen der Welt keinen solchen Unterschied der Spectra anzeigen, nachdem sie alle von den gröberen Unreinigkeiten befreit worden waren. Man scheint also zu dem Schluß berechtigt zu seyn, dafs der Unterschied der Fluorescenz einem specifischen Unterschied in den Farbestoffen zuzuschreiben sey.

Zunächst wurden die Wirkungen von Lösungsmitteln auf die Fluorescenz des Chrysen studirt und verglichen.

Es fand sich, dafs, ebenso wie bei Chrysen und Thallen, Flüssigkeiten, welche selbst nur kleine Mengen auflösten, eine starke Fluorescenz erhielten. Mit dem Spectroskope untersucht, zeigte dieses Licht ein gestreiftes Spectrum und die Streifen wurden, je nach der Natur des Lösungsmittels, mehr oder weniger nach dem oberen Ende des Spectrums verschoben. Folgende Tabelle zeigt einige dieser Resultate an.

Spectra des von Chrysenauflösungen gegebenen Fluorescenzlichtes.

Helle Streifen	1.	2.	3.	4.	5.
Festes Chrysen	41 : 7	55,0	70,5	85,5	
Chrysen in Chloroform	45,6?	56,4	72,4	92,0	112,9
„ „ Benzol	46,4?	60,3	75,8	92,0	113,7
„ „ Terpentin	47,2	62,8	78,4	95,9	116,4
„ „ Aether	50,3	64,6	78,1	97,1	116?

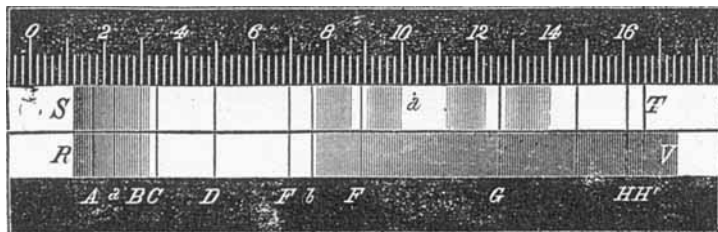
Hierbei ist zu bemerken, daß in allen den Auflösungen ein oberer breiter Streifen (No 5) beobachtet wurde, der sich bei dem festen Körper, selbst nicht unter bedeutend verstärkter Erleuchtung, zeigte.

Beim Vergleich der obigen Messungen mit den vor einiger Zeit mit den entsprechenden Auflösungen von unreinem Anthracen angestellten, findet sich eine große Ähnlichkeit, nicht bloß in der allgemeinen Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel, sondern auch in der Lage der verschiedenen Linien; ohne directen Vergleich wäre es jedoch nicht rathsam, mehr als ganz allgemeine Schlüsse zu ziehen, da die Streifen matt und weniger scharf begrenzt sind, als bei den Spectra fester Körper der Fall ist.

Maxima und Minima der Fluorescenz.

Wenn ein reines Spectrum auf einen mit festem Chrysen bestrichenen Schirm fällt, so nimmt man an gewissen Stellen, gerade wie bei Chrysogen und Thallen, *Maxima* der Fluorescenz wahr; man sehe zum besseren Verständniß Figur 4.

Figur 4.



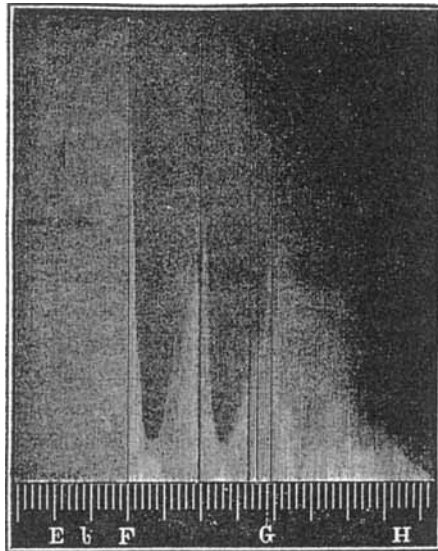
Man werfe ein Sonnenspectrum etwa einen Zoll breit und sieben Zoll lang auf einen Papierschirm, so daß man die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien deutlich unterscheiden kann. Sodann ersetze man den Papierschirm durch einen andern, auf dem der Raum *ST* mit Chrysen bestrichen ist, und man hat den in der Figur 4 abgebildeten Effect. *RV* ist das gewöhnliche Sonnenspectrum, welches sich von dem kräftigen Gelbroth *D* bis zu dem beinahe unsichtbaren Violett *V* langsam abstuft; während in dem oberen Theil *ST*, wo dasselbe Licht auf Chrysen fällt, das obere Ende des Spectrums fast ebenso kräftig ist als das untere. Dieses obere Ende ist von grünlicher Farbe und an demselben sieht man deutlich die Fraunhofer'schen Linien. Besonders helle Stellen sieht man bei *T* oder zwischen 8 und 10 der Scale, bei *a* oder zwischen 10 und 10,5, und bei *G* oder zwischen 12 und 12,5. Bei 13 beginnt eine Strecke von noch lebhafterer grüner Farbe, deren Länge von dem Vermögen des Prismas abhängt, ultraviolette oder aktinische Strahlen durchzulassen.

Wenn man auf *RV* einen mit Anthracen bestrichenen Papierstreifen bringt, so werden, wenn das Anthracen viel Chrysogen erhält, die *Maxima* der Erleuchtung denjenigen des Chrysen, was Position anbetrifft, entsprechen; es sind jedoch beim Chrysogen die Zwischenräume zwischen den *Maximis* bedeutend dunkler. Sonst ist bei den beiden Substanzen der Effect der nämliche, und bei beiden entsprechen die *Maxima* den Absorptionsstreifen, welche weiter unten beschrieben sind.

Läßt man dasselbe reine Spectrum auf die eine Seite eines flachen, rechtwinkligen, mit einer concentrirten Auflösung von Chrysen in Benzol angefüllten Glasgefäßes fallen, so erhält man den in Figur 5 abgebildeten Effect.

Unterhalb *F* erstreckt sich eine breite matte Erleuchtung von gelbgrüner Farbe weit in das Gefäß. Ein wenig weiter oben (d. h. weiter rechts in der Abbildung; *oben* weil weiter gegen das violette oder obere Ende des Spectrums zu) ist ein brillant grüner Theil, dem gegenüber

Figur 5.



ein dunkler Streifen vom andern Ende des Gefäßes entgegen zu kommen scheint, während der, welcher die Absorption darstellt, helle Theil dem *Maximum* der Fluorescenz entspricht.

Die verschiedenen Effecte, wie schon Stokes mit einer Chlorophyllauflösung nachwies, sind wie folgt.

Lichtschwingungen von der besonderen Wellenlänge, welche diesen Theil des Spectrums angehören, sind besonders wirksam um in dieser Auflösung Fluorescenz zu erregen.

Dieselben wirken daher bei ihrem Eintritt in die Auflösung stark auf dieselbe ein, weil sich aber ihre Energie schnell in diese neue Form verwandelt, muß dieselbe auch schnell vergehen oder absorbirt werden. Daher vermögen gerade die Strahlen, welche am wirksamsten sind, am wenigstens in die Auflösung einzudringen, denn sie erschöpfen ihre Kraft in der Hervorbringung des Fluorescenzlichtes.

Die Strahlen zu beiden Seiten, obschon eben so stark, haben nicht im selben Grade das Vermögen ihre Energie in Fluorescenz zu verwandeln, und dringen deswegen weiter in die Auflösung ein, ehe sich ihre Kraft erschöpft.

Neben der hellen Stelle bei *F*, ist eine andere, hellgrüne, unterhalb *G*, mit dem entsprechenden Absorptionsstreifen, während oberhalb *G* eine andere helle Strecke anfängt und sich bis an die Gränze des Spectrums erstreckt, ohne sich jedoch weit über die Fläche, wo die Strahlen einfallen, zu erheben. Die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien sind in diesem Versuch leicht zu erkennen, wie es auch die Abbildung anzeigt.

Wenn man eine Chrysogen enthaltende Anthracenauflösung auf dieselbe Weise behandelt, so findet man die Maxima und die Absorptionsstreifen schärfer begränzt als in der Chrysenauflösung. Verdünnt man die Auflösung, so werden die Maxima der Fluorescenz weniger intensiv und erstrecken sich weiter in die Flüssigkeit, indem sie die Absorptionsstreifen zurückdrängen und deswegen eine ganz andere Erscheinung darbieten, obgleich sich die enge Verwandtschaft der beiden Effecte bei sorgfältigem Vergleich erweist.

Bei noch weiterer Verdünnung verlieren sich entweder die Absorptionsstreifen oder dieselben werden so zu sagen, über die entgegengesetzte Seite des Gefäßes hinausgetrieben; außerdem verlieren sie die scharfe Abgränzung und vergehen mehr ineinander. Fig. 5, sowie Figuren 9 und 10 (weiter unten beim Thallen), erklären diese Erscheinungen, obgleich dieselben eine andere Substanz, Thallen, vorstellen. Wenn auch in den beiden Körpern die Farben und die Natur der Streifen äußerst verschieden sind, so ist doch die Lage derselben, sowie auch das Resultat, in beiden Fällen genau gleich. In Figur 9 sieht man die Wirkung einer schwächeren Auflösung, wo die einfallenden Strahlen weiter hineinreichen und die Absorptionsstreifen zurückdrängen. Figur 10 zeigt eine noch schwächere Auflösung.

Nimmt man eine Flüssigkeit, worin die Substanz weniger löslich ist, so erhält man ungefähr denselben Effect, wie bei einer verdünnten Auflösung und man bemerkt dabei obendrein eine Verschiebung der Maxima nach dem oberen Theile des Spectrums, oder auch das gänzliche Verschwinden einiger derselben. Man vergleiche die Erscheinung der Thallenauflösung im Benzol, Fig. 9, mit der Auflösung desselben Körpers im Aether, Fig. 10. Wollte man nun letzteres Bild so verändern, daß es eine verdünnte Auflösung in Benzol darstellte, so brauchte man nichts weiter zu thun als einige der Streifen und Maxima ein wenig abwärts zu rücken.

Solarisirung.

Wie bereits bemerkt, konnte Liebermann die dem Chrysen anhängende gelbe Farbe nicht durch die Einwirkung des Sonnenlichtes entfernen; obgleich sich diese Methode bei der Reinigung des Anthracen sehr wirksam erwiesen hatte. Durch bedeutende Verstärkung dieser Einwirkung, indem wir nämlich eine siedend heiße Chrysenauflösung in Benzol mehr als 30 Minuten lang dem Brennpunkt einer Linse von 14 Zoll Durchmesser aussetzten, gelang es uns den Körper vollständig zu verändern, welchem das Chrysen seine gelbe Farbe und oben beschriebene Fluorescenz verdankt. Ungefähr 2 Unzen der heißen Flüssigkeit wurden auf einmal ausgesetzt. Nach 10 Minuten setzte dieselbe einen rahmfarbigen Körper ab, dessen Fluorescenz im Vergleich mit gewöhnlichem gelben Chrysen sehr schwach, und dessen Fluorescenzspectrum matt und schlecht definirt war. Dennoch konnte man eine Verschiebung der Streifen nach oben beobachten, wie man aus der folgenden Tabelle ersieht:

Helle Streifen	1.	2.	3.	4.	5.
Gelbes Chrysen	41,7	55	70,5	85,5	
Chrysen 10' lang solarisirt	42,7	56,9	73,5	91,0	108,8.
				36 •	

Ein fünfter Streifen kam bei dem solarisirten Körper zum Vorschein, welcher im gelben Chrysen nicht zu sehen ist.

Diese Veränderungen sind den beim Thallen bemerkten ähnlich; doch habe ich nichts dergleichen gefunden, wenn man chrysogenhaltiges Anthracen auf die gleiche Weise behandelt. Bei diesem Körper wird die Fluorescenz des farbigen Bestandtheils einfach durch die Einwirkung des Sonnenlichtes auf die heisse Auflösung zerstört, ohne daß erst eine Verschiebung stattfindet.

Diese Verschiebung der Streifen durch Aussetzung der Auflösung an das Sonnenlicht, sowie ebenfalls durch bloße Auflösung in gewissen Flüssigkeiten, deutet auf eine enge Verwandtschaft der Auflösung und der chemischen Einwirkung hin, wie dies bereits bei dem Verhalten der Uran-Doppelsalze unter ähnlichen Bedingungen bemerkt worden ist.

Absorptionsstreifen.

Wenn man ein wenig gelbes Chrysen mit geschmolzenem Paraffin vermennt und die Mischung dann mittelst zweier Glasplatten oder auf andere Weise zu einem dünnen Blatte preßt, welches das Licht hindurchläßt, so beobachtet man an dem durchfallenden Lichtstreifen gewisse Absorptionsstreifen, die mit den unter gleichen Verhältnissen mit unreinem Anthracen erhaltenen viel Aehnlichkeit haben.

Die allgemeine Absorption der oberen Strahlen ist jedoch verhältnißmäßig beträchtlicher, und es sind daher diese Streifen schwerer zu erkennen und zu messen. Die verschiedenen Auflösungen derselben Substanz haben indessen sehr deutliche Streifen, deren Lage in folgender Tabelle angegeben ist.

Absorptionsstreifen des Chrysen.

Streifen	1.	2.	3.
Festes Chrysen	89,7	105,3	126,7?
Benzol - Auflösung	96,3	117	
Chloroform - Auflösung	95,9	116,4	
Aether - Auflösung	99,5	121,1	152,8?
Terpentin - Auflösung	97,5	119,6	

Diese Streifen gleichen denjenigen des Anthracen und des Thallen im Allgemeinen, sowie in den Verschiebungen durch Wechsel des Lösungsmittels; doch scheinen sie, ebenso wie die Fluorescenzstreifen, weiter oben im Spectrum zu liegen. Die Streifen des festen Körpers machen, wie es scheint, hiervon eine Ausnahme, indem sich kaum ein merkbarer Unterschied zwischen denen des Anthracen und denen des Chrysen zeigt.

Schließlich bemerken wir, daß wir der Ansicht sind, daß die Substanz, welcher das Chrysen seine Farbe verdankt, nicht mit derjenigen, welche dem gewöhnlichen Anthracen seine Färbung verleiht, und welche von Fritsche als Chrysogen beschrieben wurde, identisch, sondern ein neuer, obschon nah verwandter Körper ist.

Thallen.

Gegen Ende Decembers 1872 legte mir Prof. E. N. Horsford eine kleine Probe eines Petroleumdestillats vor, aus welchem es mir gelang einen krystallisirenden, festen, und stark grün fluorescirenden Körper herzustellen; es gelang mir ferner dessen optische d. h. Fluorescenz- und Absorptions-Beziehungen zu dem käuflichen Anthracen, sowie den Unterschied in den Schmelzpunkten und in der Löslichkeit der beiden Körper nachzuweisen. Die Quantität des Materials, worüber ich zu verfügen hatte, war indessen zu klein (im Ganzen nur einige Gran, gewonnen aus weniger als einer Unze des Rohstoffes), um damit mehr als eine vorläufige Untersuchung anzustellen.

Es kostete einige Mühe auszufinden, wo der Rohstoff

zu bekommen war, bis ich endlich von Prof. G. H. Barker dem Hrn. Johann Truax von Pittsburg vorgestellt wurde, welcher mir mit der größten Bereitwilligkeit zu Allem was ich brauchte verhalf. Durch die Güte meines Freundes Prof. S. P. Langley vom Allegheny Observatorium erhielt ich auch später aus anderen Fabriken eine bedeutende Menge Rohmaterial. Dasselbe wird erhalten wie folgt:

Wenn man die bei der Fabrication von Brennölen erhaltenen Rückstände der Petroleumdestillation nochmals destillirt zur Bereitung von Paraffin und Schmierölen, erhält man, gegen das Ende der Operation, wenn der Boden der Destillirblase beinahe oder selbst ganz rothglühend ist, ein dickes, harziges Destillat von dunkler Honig- oder heller Sepiafarbe, welches in Walzwerken als Schmiermittel gebraucht wird. Um den neuen Körper daraus zu bekommen, verfährt man auf folgende Weise:

Man vermischt den oben erhaltenen theerartigen Stoff mit dem gleichen Volumen Benzin (Petroleum-Naphtha), bringt die Mischung auf ein starkes Filter und wäscht den Rückstand mit demselben Auflösungsmittel aus. Auf diese Weise erhält man schließlicb ein dunkel olivengrünes, flockiges Pulver, welches etwa drei Procent der Originalmasse beträgt und dem käuflichen rohen Anthracen sehr ähnlich ist. Man wäscht es sodann mit Alkohol und digerirt es wenn nöthig; so erhält man einen braunen Stoff, dessen alkoholische Auflösung stark fluorescirt. Zunächst löst man ihn in heißem Benzol (Kohlentheer-Naphtha) auf und filtrirt in einem mit Tuch umgebenen Trichter, wodurch ein schwarzes Pulver abgeschieden wird. Beim Abkühlen der Auflösung erhält man sehr kleine nadelförmige Krystalle, welche man reinigt, indem man sie mehrmals in neuem Benzol auflöst und wiederum krystallisirt.

Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des Körpers an.

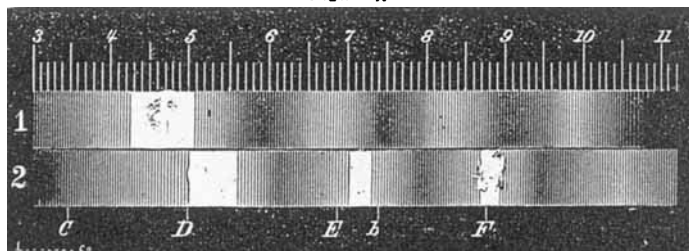
Benzin	heiß, 160° S.	löst 1 Theil in	1155
"	kalt, 70° S.	" " "	2900
Alkohol	heiß, 160° S.	" " "	4172
"	kalt, 70° S.	" " "	16,725
Benzol	heiß, 160° S.	" " "	95
"	kalt, 70° S.	" " "	152.

In Terpentin löst sich derselbe ziemlich leicht, leichter jedoch in Schwefelkohlenstoff und Chloroform; in Aether, Olivenöl und Chlorkohlenstoff ist er kaum so löslich wie in Benzin.

Spectrum des Fluorescenzlichts vom festen Thallen.

Untersucht man ein wenig der oben beschriebenen Substanz, welche ich der Kürze wegen, mit Hinweisung auf die lebhaft grüne Farbe ihrer Fluorescenz, Thallen nennen werde, auf die in Figur 1 abgebildete Weise, so erhält man ein Spectrum wie in Figur 6.

Figur 6.



Zuerst sieht man eine sehr breite helle Stelle im Rothgelben und Gelben; dann zwei weniger helle Streifen, zwei grüne Stellen und zuletzt eine blaue, bedeutend matter als die anderen. Man sieht letztere am besten, wenn man außer der blauen Auflösung auch noch ein violettes Glas benutzt. Die Eintheilung im obigen und in den folgenden Abbildungen von Spectris beziehen sich auf die von Bunsen eingeführte Millimeter-Scale.

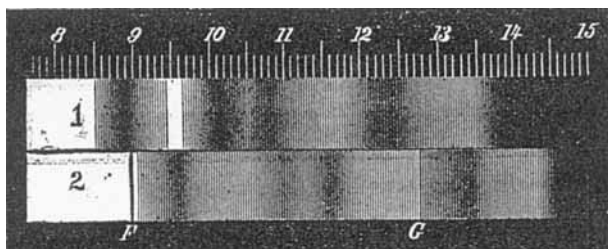
Dieses Spectrum unterscheidet sich, wie man sieht, von demjenigen des unreinen Anthracen oder des im käuflichen Anthracen enthaltenen Chrysen, auf zwei Weisen. Er-

stens, ist in dem Thallenspectrum keine scharfe Trennung der rothgelben und gelben von den rothen Strahlen durch einen dunklen Streifen, wie dies bei den andern der Fall ist; und zweitens, enthält das Thallenspectrum einen stark erhellten Streifen im Blauen, wo man in dem andern Spectrum, unter eben denselben Umständen, keinen erkennen kann.

Absorptionsspectrum des festen Thallen.

Bei einer Temperatur von ungefähr 460° F. schmilzt das Thallen ohne sich zu zersetzen. Man kann diesen Umstand benutzen um ein durchscheiniges Blatt dieses Körpers zwischen zwei Glas- oder Glimmerplatten zu bekommen, womit man dann die Absorption auf die oben beschriebene Weise studiren kann. Man löst auch das Thallen in geschmolzenen Paraffin und streicht es auf Filtrirpapier, oder vermennt es mit Firniß und streicht es dann auf Papier. Untersucht man dann das durchgehende Licht wie in Figur 3, so erhält man das in Figur 7 abgebildete Absorptionsspectrum.

Figur 7.



21 Hier sieht man einen sehr starken schmalen Streifen, dessen Mittellinie *F* ist; zunächst einen weniger scharf begränzten Doppelstreifen bei 10 und 11 in der Scale; dann einen noch weniger scharf begränzten von 12 bis 13, verbunden durch einen Schatten mit dem Punkt 14, wo die Absorption total wird. Der Hauptunterschied zwischen diesem und dem Absorptionsspectrum des käuflichen Anthracen besteht darin, daß der zweite Streifen doppelt

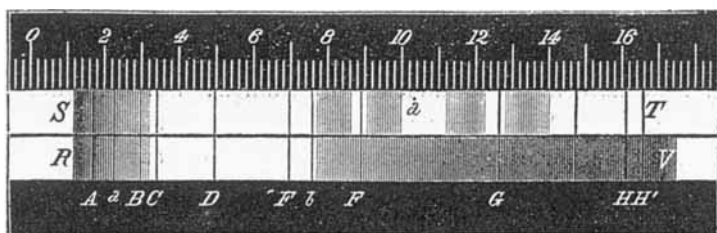
ist und der dritte bedeutend weiter unten liegt. Derselbe endigt oben wo derjenige des Anthracen anfängt.

Schreiten wir nun zu der in Figur 3 angegebenen Beobachtungsmethode.

Der Schirm, auf den das reine Sonnenspectrum fiel, wurde auf nachfolgende Art präparirt.

Ein Stück Filtrirpapier wurde mit reinem Thallen bestrichen, indem man das Pulver darauf mit dem Finger zerrieb. Dasselbe haftet gut auf dem Papier und man erhält so eine sehr schöne regelmässige Fläche. Nun klebt man einen Streifen dieses zugerichteten Papiers auf ein Stück weisse Karte, welches sich waagrecht in einem mit einer grossen Oeffnung versehenen Gestell hin- und herschieben läßt. Das Spectrum wird so regulirt, dafs es sowohl auf den fluorescirenden Streifen, wie auf die anstofsende Karte fällt. Man hat dann die in Figur 8 abgebildete Erscheinung, wo *ST* den auf das mit Thallen bestrichene Papier und *RV* den auf die Karte fallenden Theil des Spectrums darstellt. Das Spectrum auf der

Figur 8.



Karte geht natürlich von Roth bis Violett, wird aber schon unterhalb der Gränzlinie *G* sehr matt und hört zwischen *G* und *H* ganz auf. Wo diese höheren Strahlen aber auf Thallen fallen, leuchten sie, statt schwächer zu werden, mit prächtigem Glanze, und um 14 bemerkt man einen glänzenden grünen Grund auf dem die Linien *HH* und andere mit grosser Deutlichkeit hervortreten. Noch weiter unten ist die Farbe bläulich weifs bis ein wenig un-

terhalb *F*, wo die Fluorescenz aufhört, und das Spectrum auf dem Thallensstreifen und der Karte gleich ist.

Die Erleuchtung des Thallenspectrums ist indessen nicht gleichmäßig zwischen 8 und 14, sondern besteht aus abgestuften *Maximis* und *Minimis*, wie man aus Fig. 8 ersieht.

Um die Lagen der Maxima zu messen, verfährt man auf folgende einfache Art. Man macht an irgend einem geeigneten Punkte, wie *a* Fig. 8, ein Nadelloch in das fluorescirende Papier und schiebt dasselbe auf den abzumessenden Theil des Spectrums. In der Figur ist dies die Mitte des breiten Maximums. Sodann stellt man das Spectroskop hinter *E* und mißt die Brechbarkeit der durch das Nadelloch fallenden Strahlen.

Durch einen Vergleich der Figuren 8 und 7 (1) wird es klar, daß die *Maxima* der Fig. 8 den Absorptionsstreifen der Fig. 7 (1) genau entsprechen; doch muß man nicht vergessen, daß 7 doppelt so groß wie 8 ist, ob schon die Zahlen der beiden Scaln dieselben sind.

Das deutet darauf hin, daß die Absorption hier mit der Fluorescenz der Substanz eng verbunden ist; und hierin bestärken uns die nächst zu beschreibenden Erscheinungen. Daß eine solche Verwandtschaft bestehe, ist sehr natürlich, da diejenigen Strahlen, welche Fluorescenz, d. h. Schwingungen von verminderter Geschwindigkeit, hervorbringen, verloren gehen müssen; aber es folgt daraus nicht, daß alle absorbirten Strahlen Fluorescenz entwickeln. Wie bei den Uransalzen, darf man erwarten, Absorptionsstreifen zu finden, welche in keinem unmittelbaren Verhältniß zur Fluorescenz stehen; jedesmal aber bemerkt man eine besondere Absorption, welche der der Maxima der Fluorescenz entspricht. Dies wurde schon gleich anfangs von Stokes beobachtet. Hier kommt besonders in Betracht, daß das Thallen keine merkliche Absorption zeigt, die es nicht der Fluorescenz verdankt; oder mit anderen Worten, daß beinahe alle davon absor-

birten Strahlen in Fluorescenz- und nicht in Wärmeschwingungen verwandelt werden.

Bis jetzt habe ich nur von den bis H' sich erstreckenden Strahlen bei der Wirkung eines reinen Spectrums auf einen Thallenschirm gesprochen; doch muß man nicht etwa glauben, daß dies die äußerste Gränze jener Wirkung sey. Mittelst Linsen und Prismen von Quarz, habe ich auf einem solchen Schirm Sonnenspectra mit viel weiter hinaufreichenden deutlichen Linien erhalten.

Die von den Strahlen um und oberhalb H' erzeugte Fluorescenz scheint keine Abwechselungen in Lichtstärke zu haben, sondern leuchtet mit einem eintönigen aber glänzendem grünen Lichte, worauf die Linien mit großer Deutlichkeit hervortreten; und wirklich scheint sich diese Substanz, weit besser als irgend eine bis jetzt entdeckte, zur Untersuchung der violetten und ultravioletten Strahlen zu eignen.

Thallenauflösungen.

Wie schon bemerkt, ist Thallen in einer Anzahl von Flüssigkeiten löslich, und ertheilt denselben jedesmal eine starke, blaue Fluorescenz; oder richtiger gesagt, es fluorescirt stark blau in der Auflösung.

Untersucht man das fluorescirende Licht mit dem Spectroskop, so theilt sich dasselbe, eben so wie das grüne des festen Körpers, in Streifen; mit dem Unterschiede jedoch, daß sie weiter nach dem oberen Ende des Spectrums zu liegen; woher denn auch die Veränderung der Farbe des Lichts von Grün in Blau.

Diese Veränderung sieht man, wenn man in Fig. 6, No. 2, welches das Spectrum der Benzolauflösung darstellt, mit No. 1 vergleicht. Die deutlichsten drei hellen Streifen 6,8, 8,4 und 9,8 in dem Spectrum des festen Körpers sind in dem der Auflösung nach 7,1, 8,9 und 10,7 verschoben.

Nimmt man statt Benzol, Chloroform als Lösungsmittel, so nehmen die Streifen ziemlich dieselben Lagen an;

mit Schwefeläther aber findet eine beträchtlichere Verschiebung statt. Mit Terpentin ist die Verschiebung etwas kleiner als mit Aether; mit Olivenöl liegen die Streifen in der Mitte zwischen denen der beiden letztgenannten Flüssigkeiten, und mit Schwefelkohlenstoff ist die Verschiebung am geringsten. Folgendes sind die Messungen der Lagen der verschiedenen Streifen.

Schwefelkohlenstoff	6,80	8,76	10,00
Benzol und Chloroform	7,16	8,85	10,78
Olivenöl	7,29	8,96	10,92
Terpentin	7,29	8,98	10,81
Aether	7,38	9,04.	

Beobachtet man nun, auf die bei Fig. 3 angegebene Methode, die Absorption dieser Auflösungen, so findet man, daß die Streifen, gerade wie die der Fluorescenz, weiter oben liegen, als dies bei dem Absorptionsspectrum des festen Körpers der Fall ist. Man vergleiche das Absorptionsspectrum des in Benzol aufgelösten Thallen, Figur 7 (2) mit dem Absorptionsspectrum des festen Thallen (Fig. 7 (1).

Die Absorptionsstreifen in den Auflösungen in Benzol, Chloroform und Olivenöl zeigen keinen bemerkenswerthen Unterschied; in Aether aber sind dieselben weiter oben. In Terpentin ist der untere Streifen besonders so schwach, daß derselbe mittelst der gewöhnlichen Methode nicht zu erkennen war, selbst nicht, wenn man eine Pinte-Flasche der Auflösung gebrauchte. Als man aber eine Dubosq-Sacharimerröhre damit anfüllte, konnte man ihn mit einem kleinen directen Spectroskop erkennen.

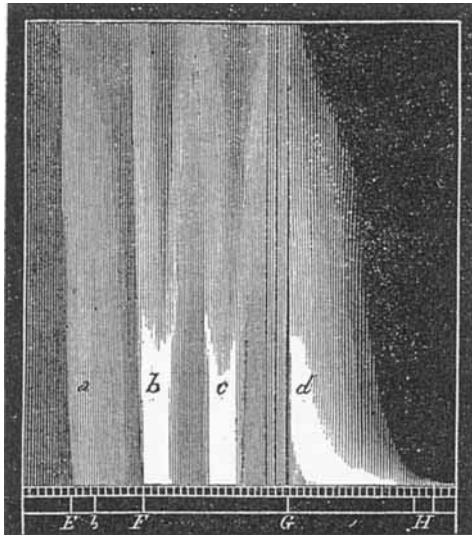
Mit der Schwefelkohlenstoff-Auflösung fand ich dieselbe Schwierigkeit, so daß ich in einer früheren Mittheilung bemerkte, die Streifen wären abwesend. Weitere Versuche haben mir jedoch die Gewißheit gegeben, daß die Streifen vorhanden sind, und zwar weiter unten im Spectrum als bei den anderen bisher untersuchten Auflösungen. Der unterste ist sogar unterhalb des dem festen Thallen entsprechenden. Auch findet in dieser Auflösung

eine allgemeine Absorption aller um F befindlichen Strahlen statt, weswegen es besonders schwierig ist, die Streifen zu messen.

Hagenbach beobachtete eine ähnliche Streifenverschiebung durch verschiedene Lösungsmittel bei Ruß, Phtalinsäureamid, Chlorophyll, Purpurin usw. (Pogg. Ann. 1872, Bd. 140, S. 533), und ich habe dasselbe bei einer Anzahl von Uransalzen gefunden. In solchen Fällen ist die folgende Untersuchungsmethode besonders zweckmäßig.

Wenn man auf die Seite eines mit Benzolauflösung angefüllten flachen Glas- oder Quarzgefäßes ein reines Spectrum wirft, so erblickt man, da man mittelst der Einrichtung des Prismas oben hineinsieht, lange die Auflösung durchlaufende Lichtstreifen, wie in Figur 9. Die-

Figur 9.



selben sind von verschiedenen Farben; a ist ein sehr schwaches Olivengrün, b ist sehr hell und von lebhaftem Grün, c ist glänzend himmelblau, und d ist indigfarbig, welches gegen H zu mit dem Violett verschmilzt. Das Ganze ist eine Erscheinung von ungewöhnlicher Schönheit. Die

Farben sind prächtig und verschmelzen zart in einander. Die hellsten Streifen *b* und *c* sind von einer aus der andern Seite des Gefäßes kommenden, langen, dunklen Zunge gespalten, welche unzweifelhaft von der Absorptionskraft der Flüssigkeit herrührt, welche die Wirkung der entsprechenden Strahlen schnell erschöpft, während die weniger kräftigen zu beiden Seiten tiefer eindringen, ehe ihre Bewegung sich in Fluorescenz verwandelt. Bei *H*, wo Absorption und Fluorescenz am stärksten wirken, dringt das Licht kaum weiter als in die Oberfläche der Flüssigkeit ein.

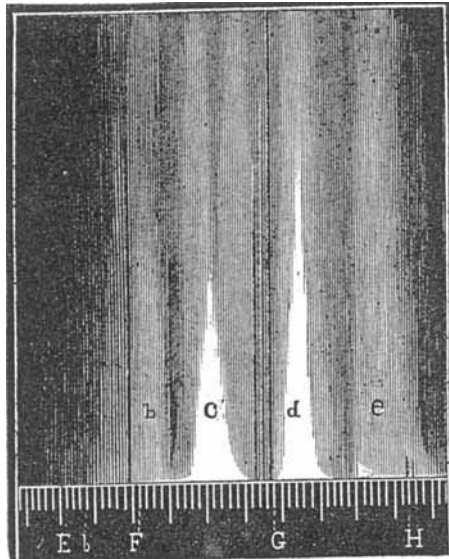
Analoge Erscheinungen wurden von Stokes beim Chlorophyll beobachtet (*Philos. Trans.* 1842, II, p. 489). Ich habe alle von ihm angegebenen Substanzen untersucht, doch hat mir keine so prächtige Resultate gegeben wie obige Auflösung.

Beobachtet man das Licht dieser Streifen mit einem Handspectroskope, so ergibt es sich, daß der glänzend grüne *b* nicht das obere blaue Stück 10,7 hat, welches man bei *c* und *d* bemerkt. Es ist dies eine natürliche Folge aus dem Stokes'schen Satze, daß das Fluorescenzlicht nie Strahlen von größerer Brechbarkeit enthält als diejenigen, durch welche es hervorgerufen wird. Im vorliegenden Falle war das erregende Licht für *b* nur ein wenig oberhalb *F* oder 9 bis 9,5 der Scale.

Terpentin löst nur eine kleine Menge von Thallen auf und empfängt davon eine glänzend blaue Fluorescenz. Wenn man die Auflösung ebenso untersucht wie die vorige, so findet man eine ähnliche Erscheinung, wie bei einer gleich schwachen Benzolauflösung. Der erste Streifen oberhalb *F* z. B., ist eine Strecke davon, der zweite Streifen ist deutlich doppelt mit dem oberen Theil desselben von matterer Farbe, und der Streifen oberhalb *G* ist ebenfalls unverkennbar getheilt. Siehe Figur 10.

Man sieht weder in dieser noch in einer schwachen Benzolauflösung dunkle Absorptionsstreifen. Eine Auflösung von Thallen in Schwefelkohlenstoff, deren Absorp-

Figur 10.



tionsstreifen, wie wir oben gesehen haben, sehr weit unten im Spectrum liegen, giebt nach dieser Methode eine sehr eigenthümliche Erscheinung. Der letzte Lichtstreifen ist gänzlich unterhalb *F* und wird von einer schwarzen Zunge getheilt, die Farbe desselben ist glänzend grün. Der nächste liegt in der Mitte zwischen *F* und *G*, ist von glänzend blauer Farbe, dringt aber nicht sehr weit in die Flüssigkeit ein und wird nicht von einer schwarzen Zunge getheilt.

Der obere Streifen ist schwach indigfarben, dringt auch nicht weit in die Flüssigkeit ein und fängt erst unterhalb *G* an.

In einer früheren Mittheilung, machte ich auf die Wirkung des Sonnenlichts auf die Absorptionsstreifen des käuflichen Anthracen aufmerksam. Eine kalte Auflösung dieser Substanz, welche die Streifen sehr deutlich zeigt, verliert dieselben gänzlich, wenn man sie zehn Minuten lang den directen Strahlen der Sonne aussetzt. Thallen, ebenso behandelt, verliert den unteren Streifen schon in

fünf Minuten, aber der obere, breite, doppelte verschwindet erst nach dreißig Minuten.

Eine gesättigte heiße Auflösung verliert unter denselben Umständen ihren untern Streifen in dreißig Minuten und ihren oberen in ungefähr zwei Stunden. Zehn Minuten genügen jedoch, wenn man die Auflösung in den Brennpunkt einer Linse von 14 Zoll Durchmesser bringt. Läßt man eine Auflösung von weißem Anthracen abkühlen, welche eine Minute lang dem Sonnenstrahl ausgesetzt war, so setzt dieselbe weiße perlmutterartige Schuppen von reinem Anthracen ab, welche keine Spur von einem gestreiften Spectrum in ihrem Fluorescenzlichte zeigen.

Das gelbe Anthracen erhält man, indem man das rohe mit Benzin wäscht, es in heißem Benzol auflöst, filtrirt und umkrystallisirt. Wenn man nun die Auflösung dieses Products, welches viel Chrysogen enthält, zehn Minuten lang in dem Brennpunkt der Linse den Sonnenstrahlen aussetzt, so setzt dieselbe beim Erkalten beinahe weiße Anthracenkrystalle ab, welche aber noch ein gestreiftes Spectrum zeigen. Die Streifen sind zwar matter als zuvor, haben aber genau dieselbe Lage. Die Fluorescenz des Körpers ist ebenfalls sehr abgeschwächt.

Setzt man nun eine heiße Auflösung von Thallen in einer Flasche von vier Unzen Gehalt zehn Minuten lang im Brennpunkte der großen Linse den Sonnenstrahlen aus und läßt sie dann abkühlen, so erhält man beinahe weiße, mit etwas Grau angehauchte Krystalle, welche ein deutlich gestreiftes Spectrum haben. Die Streifen sind beinahe ebenso gelegen, wie die der ätherischen Auflösung, nur ein wenig weiter oben. Die Mittelpunkte derselben sind bei 7,34, 9,13, 11,17, mit Weglassung des untersten, welcher zu breit ist um ihn auf diese Weise zu bezeichnen.

Das Fluorescenzlicht dieser neuen Substanz ist hellblau und ich schlage für dieselbe den Namen *Petrolluren* vor. Die Auflösung derselben in Benzol zeigt eine geringe weitere Verschiebung nach oben. Die Streifen sind bei

7,38, 9,2 und 11,24 gelegen. Wirft man ein reines Spectrum auf die Auflösung, so sieht man nur zwei Lichtstreifen, den einen ungefähr vier Fünftel der Strecke zwischen *F* und *G*, und den andern oberhalb *G*. Ihre Farben sind blau und indigo.

Einwirkungen der Wärme.

Die stark ausgeprägte Verschiebung der Fluorescenz- und Absorptionsstreifen durch die Wärme, welche ich bei einigen Uransalzen beobachtet hatte, führte mich darauf das Thallen auf dieselbe Weise zu untersuchen. Obgleich hierbei aber die Temperatur bis auf den Punkt gesteigert wurde, wo sich festes Thallen zersetzte, wurde keine andere Wirkung bemerkt, als der Verlust der Fluorescenz bei hoher Temperatur.

Dasselbe ergab sich mit einer Benzolauflösung, welche, wie die von Stokes studirten organischen Körper, bei mäßiger Temperatur (etwa 100° C) ihre Fluorescenz nicht einbüßte. Dagegen verliert, wie Stokes ebenfalls bemerkte, das salpetersaure Uranoxyd schon weit unter 100° C. seine Fluorescenz. Das Gleiche fand ich bei allen Uransalzen, wie z. B. bei dem essigsauren, schwefelsauren und phosphorsauren, deren Auflösungen fluoresciren.

Bekanntlich bildet Anthracen mit Chlor eine Verbindung, Bichloranthracen, deren Auflösungen in Alkohol und Benzol stark fluoresciren und ein Spectrum geben, dessen oberer Theil gestreift ist. Siehe Hagenbach's Mittheilung in Pogg. Ann., Bd. 146, S. 385.

Dies brachte mich auf den Gedanken dasselbe mit Thallen zu versuchen. Nachdem ich erst etwas Bichloranthracen gemacht hatte, um mit dem Verfahren vollständig vertraut zu werden, behandelte ich Thallen auf dieselbe Weise. Ich vermischte es mit Benzol und leitete eine Stunde lang einen Strom Chlorgas hinein. Es entwickelte sich eine starke Hitze, und die ganze Substanz nahm eine Choccoladenfarbe an, zeigte aber keine Fähigkeit zu krystallisiren

und glich in jeder Hinsicht der als Trichloranthracen beschriebenen Substanz. In dem theerartigen Zustand und in der Auflösung war die Fluorescenz ziemlich stark und gab ein Spectrum von *C* bis *E* ohne Streifen.

Zunächst machte ich Bibromanthracen und untersuchte dessen Fluorescenz. Thallen, unter derselben Behandlung, bildete einen Körper, welcher aus der heißen Benzolauflösung in äußerst kleinen Nadeln krystallisirte, aber weder der feste Körper noch die Auflösung zeigte die geringste Fluorescenz.

Ich fand ferner, daß während Anthracen sich mit dem Doppelten von Pikrinsäure zu einem Körper verbindet, der in langen Nadeln von schöner Erdbeerfarbe krystallisirt, das Thallen dagegen voll viermal sein eigenes Gewicht der Pikrinsäure bedurfte, um damit gesättigt zu werden. Beim Abkühlen der heißen Auflösung bekommt man eine körnige Masse von winzigen aber schön orangenrothen Krystallen. Unter dem Mikroskop zeigen sich dieselben als kurze Prismen von gut definirten pyramidenförmigen Enden.

Schwefelsäure von 60° B., welche Anthracen schnell schwärzt, verleiht sogar bei gewöhnlicher Temperatur dem Thallen eine schöne grasgrüne Farbe, welche sich selbst bei einer Wärme von 60° C. nach Wochen nicht verändert.

In diesem Zustande hat das Thallen eine starke Fluorescenz und giebt ein gestreiftes Spectrum, ebenso wie im Normalzustand. Ich schliesse daraus, daß keine wirkliche Verbindung stattgefunden habe und daß die Farbenveränderung von Gelb zu Grün den von der Wirkung der Schwefelsäure herrührenden feinen schwarzen Theilchen zuzuschreiben sey. Diese Ansicht wird von dem Umstand bestätigt, daß die Schwefelsäure dem beinahe farblosen Petrollucen, eine dunkelgrüne, fast schwarze Farbe verleiht. Andauernde Erwärmung des, wie oben behandelten Thallen löst dasselbe auf und verwandelt es in einen Körper, welcher in Wasser vollkommen löslich ist.

Die Pikrinsäureverbindungen von Anthracen und Thallen haben keine Fluorescenz, und giebt uns dies eine bequeme Methode zur Ermittlung des Sättigungspunktes.

Ein wenig festes Thallen, zwischen zwei Glimmerblättchen in ein Becquerel'sches Phosphoriskop gebracht, zeigte eine helle Erleuchtung bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit, welche einer Fluorescenzdauer von $\frac{1}{500}$ Secunde entspricht; dagegen zeigte die Benzolauflösung selbst bei der höchsten Umdrehungsgeschwindigkeit, deren der Apparat fähig war, keine Erleuchtung.

**IV. Bemerkungen zu Hrn. Neesen's Beobachtungen über die elastische Nachwirkung;
von F. Kohlrausch.**

Hr. Neesen hat, zuerst in den Monatsberichten der Berliner Akademie (1874, S. 142), eine Untersuchung über die elastische Nachwirkung mitgetheilt, welche ihn zu einigen kritischen Bemerkungen über meine frühere Bearbeitung des Gegenstandes ¹⁾ veranlaßt. Bei der Sorgfalt, welche ich damals auf meine Beobachtungen verwendet hatte, bei der Einfachheit des Verfahrens und endlich der Uebereinstimmung meiner Resultate in mannigfach variirten Verhältnissen war ich verwundert, daß ein Zweifel an dem thatsächlichen Inhalt meiner Arbeiten entstehen konnte. Da ich an den von Neesen mitgetheilten Resultaten ebensowenig zweifelte, so glaubte ich zuerst, der von ihm untersuchte Kautschuk verhalte sich abweichend von meinen Substanzen (Glas, Messing und Silber), was bei der sonstigen Verschiedenheit dieser Körper nicht überraschen würde. Um mich hiervon zu überzeugen, untersuchte ich

1) Diese Ann. Bd. CXIX, S. 340 und Bd. CXXVIII, S. 1, 207, 399.