

Über die Farbe der Alkohole im Vergleich mit der Farbe des Wassers.

Von

W. SPRENG.¹

Mit 1 Figur im Text.

Unsere Kenntnisse über die Beziehungen der chemischen Struktur eines Körpers zu seiner Farbe lassen noch viel zu wünschen übrig.

Zwar konnte man feststellen, daß gewisse Atomgruppen, die man deshalb auch Chromogene genannt hat, organischen Körpern eine mehr oder weniger intensive Färbung mitteilen; man muß jedoch gestehen, daß man noch sehr wenig oder nichts weiß über die Färbungen, welche die Glieder der einfachsten organischen homologen Reihen aufweisen können. Diese Lücke in unseren Kenntnissen ist ohne Zweifel in der Ansicht begründet, daß die meisten organischen Körper ungefärbt seien. Thatsächlich erscheinen sie so, wenn man sie in solchen Schichtendicken betrachtet, wie sie bei gewöhnlichen Arbeiten vorkommen; aber damit ist noch nicht gesagt, daß eine Färbung auch dann nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Körper in einer Schicht untersucht, die dick genug ist, um die Absorption des Lichtes direkt merkbar zu machen. Eine unter diesem Gesichtspunkt angestellte Untersuchung hat das nämliche wissenschaftliche Interesse, wie die Bestimmung irgend einer anderen physikalischen Eigenschaft von Verbindungen, die der nämlichen homologen Reihe angehören. Eine solche Untersuchung wird ohne Zweifel zu Aufschlüssen führen, die für die Erklärung der allgemeinen Eigenschaften der Materie von Wert sind.

Diese Betrachtungen veranlaßten mich zur Prüfung der Frage, ob die einwertigen Alkohole von der Formel $C_nH_{2n+1}OH$ gefärbt

¹ Ins Deutsche übertragen von OSKAR UNGER.

sind oder nicht. Die Wahl dieser Körperklasse ist hauptsächlich deshalb getroffen worden, weil ihre sämtlichen bereits bekannten chemischen Eigenschaften sie erkennen lassen als höhere Homologe des Wassers, und weil letztere Substanz nur in geringer Schichtendicke ungefärbt erscheint. Wie das Wasser, so enthalten auch die Alkohole in ihrem Molekül eine konstante Gruppe: das Hydroxyl $-\text{OH}$; sie unterscheiden sich vom Wasser dadurch, daß sie ein von einer Verbindung zur anderen stetig größer werdendes Kohlenwasserstoffradikal aufweisen. Dies zeigen die folgenden Formeln ganz klar:

HOH	Wasser.
CH_3OH	Methanol.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Äthanol.
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Propanol etc.

Ein anderer Grund, der mich zur Wahl dieser Körperklasse bestimmte, liegt in der Möglichkeit, wenigstens die Glieder CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ in großer Menge und in unanfechtbarer Reinheit ohne große Kosten darzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Ich bediente mich für die Feststellung der Färbung der Alkohole der beiden 26 m langen Rohre, deren Herstellung in meiner Arbeit:¹ „Über die Rolle der Wärmekonvektionsströmungen bei der Erleuchtung klaren Wassers“ beschrieben wurde. Ich brauche also auf diesen Punkt jetzt nicht zurückzukommen. Das eine der beiden Rohre blieb immer mit reinem Wasser gefüllt, das zur Vergleichung dienen sollte. Dieses Wasser erhielt einen Zusatz von einigen Zehntelprozenten Quecksilberchlorid, um seine Durchsichtigkeit zu sichern. Ich habe ja vor längerer Zeit festgestellt, daß auch das reinste destillierte Wasser ohne diese Vorsicht der Sitz einer Pilzbildung wird, die seine Durchsichtigkeit verringert.² Das andere Rohr nahm nacheinander die verschiedenen Alkohole auf. Vor letzterem Rohr fand sich ein großes DUBOSCQ'sches Spektroskop aufgestellt, das die Spektren der Alkohole zu beobachten und sie mit dem Spektrum der Lichtquelle zu vergleichen gestattete.

Die Reinigung der Alkohole wurde in der Weise vorgenommen,

daß bei jeder Verbindung ca. 8 l Material zur Verwendung kamen. Zuerst wurden die allgemein gebräuchlichen Methoden für die Darstellung absolut reiner Produkte angewandt, hierauf wurde jeder Alkohol mit 1 k frisch geglühter Tierkohle digeriert und schließlic in einem Platinapparat destilliert, unter Verwerfung des Vor- und Nachlaufes.

Um die Intensität des Lichtes zu messen, das jede der Flüssigkeiten, für das Auge sichtbar, durchliefs, gebrauchte ich folgendes Verfahren.

Ich schnitt aus einer Platte von Rauchglas, wie man es für die Fabrikation von Augengläsern benutzt, eine gewisse Anzahl gleich dicker Scheiben aus. Da ihre Dicke ganz gleich war, konnte man annehmen, daß jede für sich das einfallende Licht im nämlichen Verhältnis absorbierte. Man weiß aber, daß die Absorption einer Anzahl aufeinander gelegter Scheiben nicht proportional ist der Zahl der Scheiben: sie ist davon nach einem Exponentialausdruck verschieden. Letztere bestimmte ich empirisch mit Hilfe des Bunsen'schen Photometers, und entwarf eine Tabelle, welche die relative Menge des absorbierten Lichtes von einer Platte bis zu 22 Platten angab. So war auch den Lichtverlusten, die in der Reflexion auf den sich berührenden Oberflächen der Scheibenbündel begründet sind, sicher Rechnung getragen; auch darf man die empirisch erhaltene Skala als ein Mittel ansehen, das die Genauigkeit erreicht, welche die photometrischen Methoden gestatten.

Nach diesen Vorbereitungen wurden die Beobachtungen folgendermaßen vorgenommen. Man setzte zuerst zwischen dem Auge und dem mit Flüssigkeit angefüllten Rohr soviel Scheiben ein, als nötig waren, um jede Lichtempfindung aufzuheben. Es sei n die Zahl der Platten. Dann betrachtete man die Lichtquelle direkt durch diese n Platten und fügte wieder neue Platten hinzu bis zum Eintritt der Dunkelheit. Diese Zahl sei gleich m . Es ist dann klar, daß man, wenn die Intensität J der Lichtquelle (hier das durch eine weiße Mauer zurückgestrahlte Sonnenlicht), während der Dauer der Beobachtungen konstant bleibt, den Widerstand der m Platten demjenigen der in dem Rohre enthaltenen Flüssigkeit wird gleich setzen können.

Die Vergleichung der Widerstände der zwei Flüssigkeiten kommt also auf die Vergleichung der Größen m hinaus. Z. B. wenn A und B die Widerstände der beiden Flüssigkeiten sind, dann hat man

¹ Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (1896) [3] 31, 95—110.

² Vergl. meine Arbeit: „Über die Farbe des Wassers“ (Bull. de l'Acad. roy. de Belg. [3] 5, 68).

$A + n_1 = 0$, daher $m_1 + n_1 = 0$,

$B + n_2 = 0$, daher $m_2 + n_2 = 0$,

also

$A = m_1$ und $B = m_2$ oder $\frac{A}{B} = \frac{m_1}{m_2}$.

Es ist also möglich, den Widerstand oder die relative Absorption einer Reihe von Flüssigkeiten bequem zu bestimmen, wenn man den Widerstand der einen oder anderen als Einheit setzt.

Resultate der Beobachtungen.

Keiner der drei untersuchten Alkohole ist bei einer Schichtendicke von 26 m farblos. Methylalkohol zeigte eine grünstichige blaue Farbe, ebenso Äthylalkohol, aber mit einer weniger warmen Nuance; Amylalkohol ist grünlich gelb gefärbt. Die ganz reinblaue Farbe, die das Wasser zeigt, ändert sich also regelmäsigderart, daß sie sich mehr und mehr mit Gelb mischt, je höher man in der homologen Reihe aufsteigt.

Um so gut wie möglich die Schwächung der blauen Farbe des Wassers bei den Alkoholen zu zeigen, bereitete ich eine Lösung von Kupferchlorid mit konstantem Gehalt und bestimmte mit Hilfe eines Kolorimeters die Schichtendicke dieser Lösung, welche im Auge die nämliche Farbenempfindung hervorbringt wie jeder der untersuchten Körper. Man findet, daß man eine 16.32 %ige Lösung von CuCl_2 braucht, um die Farbe des Wassers zu erzeugen, und daß die Nuance einer 26 m langen Wasserschicht durch eine Schichtendicke von 0.314 m Kupferlösung geliefert wird, während sich die Farbe des Methyl- und Äthylalkohols bei den bezw. Schichtendicken von 0.012 und 0.006 m zeigt. Der Amylalkohol entzieht sich der Vergleichung wegen seiner gelbgrünen Färbung, welche sich der Farbe des Kupferchlorids bei keiner Schichtendicke nähert. Man sieht, daß zwischen der blauen Farbe des Wassers und der des Methylalkohols ein sehr viel größerer kolorimetrischer Unterschied besteht als zwischen diesem Alkohol und dem unmittelbar darauf folgenden. Ohne Zweifel hat man es hier schon mit dem Einfluß der Gegenwart der Kohlenstoffkette auf die Intensität der blauen Färbung des Wassers zu thun. Man beobachtet das noch viel besser, wenn man zur Spektralanalyse des Lichtes schreitet, welches die Alkohole durchlassen und ihr Spektrum mit dem des reinen Wassers vergleicht.

Das Spektrum des reinen Wassers ist gut bekannt. Es ist

hauptsächlich von VOGEL,¹ J. L. SORET und E. SARASIN² und endlich von F. BOAS³ studiert worden.

Diese Beobachtungen stimmen darin überein, daß das Rot wenig ausgesprochen, das Gelb abgeschwächt, Grün dagegen sehr hell ist; Blau erscheint vollständig, während Violett nur teilweise durchgelassen wird. Kurz, das Wasser übt seine Wirkung hauptsächlich auf die Enden des Sonnenspektrums aus, indem das Gelbe verdunkelt. Die nämliche Eigenschaft beobachtet man im Spektrum der Alkohole, aber die Absorption im Violett wächst mehr und mehr, je mehr die Kohlenstoffkette vorherrscht, während die Abnahme im Rot nur wenig merkbar wird. Der Sachverhalt scheint der zu sein, daß die Hydroxylgruppe —OH die Absorption des äußersten Rot im Spektrum bewirkt, und die Kohlenstoffketten das entgegengesetzte Ende (Violett und Blau) auslöschen, in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome.

Das Wasser, H.OH , das keinen Kohlenstoff enthält, läßt viel Violett durch, der Methylalkohol weniger und der Amylalkohol zeigt die erste im Spektroskop sichtbare Stelle im Blau; im Violett ist nichts zu sehen. Rot bleibt sich bei den vier Körpern sichtbar gleich. Diese Beobachtungen ließen die Untersuchung eines Kohlenwasserstoffes, d. h. eines Körpers ohne Hydroxylgruppe, interessant erscheinen. Ich füllte deshalb das 26 m lange Rohr mit Ligroin, das vorher mit Natrium gereinigt und zweimal destilliert war. Sein Siedepunkt schwankte zwischen 60 und 110°, was einem Kohlenwasserstoffgemisch von C_6H_{14} bis C_8H_{18} entspricht. Diese Flüssigkeit war tiefgelb, ohne den geringsten Stich ins Grüne. Sein Spektrum setzte sich nur aus drei Farben zusammen: Grün, Orange und etwas Rot. Dieses Resultat bestärkt also die bei den Alkoholen gemachten Beobachtungen; man darf sogar behaupten, daß die mehr als fünf Kohlenstoffatome besitzenden Alkohole auch solche Verbindungen unter sich haben werden, welche das Blau des Sonnenlichtes gänzlich auslöschen.

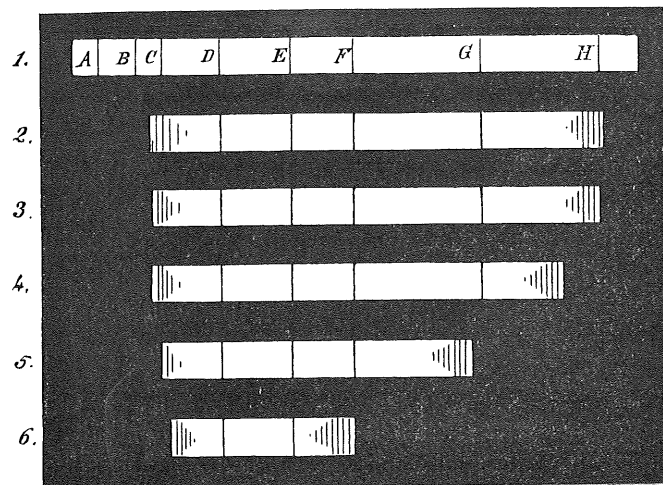
Ich gebe zur Belehrung die fünf beobachteten Spektren in nachstehender Zeichnung wieder; dieselbe gestattet, sich eine Vorstellung von dem stetigen Kleinerwerden der Spektren zu machen.

¹ Pogg. Ann. 136, 325.

² Compt. rend. 98, 624.

³ Wied. Ann. Beiblätter 5, 797.

No. 1 ist das Sonnenspektrum mit den FRAUNHOFER'schen Linien (zur Vergleichung beigelegt), No. 2 ist das Spektrum des Wassers, No. 3, 4 und 5 die des Methyl-, Äthyl- und Amylalkohols,



No. 6 endlich ist das Spektrum des Ligroins. In jedem der fünf letzten Spektren ist die Intensität des Gelb stark geschwächt, die größte Helle findet sich im Grün. Die Zeichnung veranschaulicht diese wichtige Einzelheit nicht.

Ich schritt dann zur Messung des durch jede der Verbindungen dem Tageslicht entgegengesetzten Widerstandes, indem ich, wie oben angegeben, verfuhr.

Den Widerstand des Wassers als Einheit festsetzend, kam ich zu folgender Tabelle:

Wasser	1.00000
Methylalkohol	0.98629
Äthylalkohol	0.98383
Amylalkohol	0.96576
Ligroin	0.96568

Man sieht, daß die am einfachsten zusammengesetzte Substanz, das Wasser, dem Durchgang des Lichtes den größten Widerstand entgegensetzt, mit dem Auge geschätzt. Man erkennt, daß das Wasser weniger durchsichtig ist als jeder der vier folgenden Körper.

Ich versuchte, die relative Lichtmenge auszudrücken, welche 26 m Wasser durchlassen, indem ich das Tageslicht als Einheit annahm. Zu diesem Behufe setzte ich zwischen das Auge und die

wassergefüllte Röhre Rauchglasplatten bis zum Eintritt der Dunkelheit. Ich brauchte so sechs Platten. Dann betrachtete ich die Lichtquelle durch diese sechs Platten und fügte neue hinzu, wieder bis zum Eintritt der vollständigen Verfinsternung, im ganzen fünfzehn. Diese fünfzehn Platten bieten also den nämlichen Widerstand wie 26 m Wasser. Mit Hilfe des Bunsenphotometers findet man, daß die fünfzehn Platten 99.970% des einfallenden Lichtes absorbieren. Diese Zahl gestattet, den optischen Widerstand einer jeden der übrigen Flüssigkeiten zu berechnen. Das Verhältnis 99.970% erscheint sehr groß; nichtsdestoweniger ist das durch das Wasser gegangene Licht noch sehr deutlich sichtbar infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit des Auges.

Die obige Tabelle zeigt uns noch, daß es keine einfache Beziehung zwischen der Absorptionskraft der untersuchten Flüssigkeiten und ihrem spezifischen Gewicht oder ihrem Molekularvolumen giebt.

HARTLEY und HUNTINGTON, welche mit Hilfe der Photographie die Durchsichtigkeit verschiedener Körper der aliphatischen Reihe¹ untersucht haben, hatten geglaubt, aus ihren Untersuchungen schließen zu können, daß die Durchsichtigkeit abnimmt, je komplizierter die Moleküle werden.

Die Resultate, die ich soeben bekannt gemacht habe, beweisen, daß dieser Schluss absolut irrig ist, wenn man ihn auf das ganze Spektrum ausdehnt. Ich muß daran erinnern, daß die englischen Physiker nur mit einer Flüssigkeitsschicht von $\frac{3}{4}$ Zoll engl. = 19 mm oder 1368 mal weniger lang als die Schicht, deren ich mich bediente, gearbeitet haben.

Unter diesen Verhältnissen ist es annehmbar, daß die Ungenauigkeit der Resultate die Verf. dazu geführt hat, einen Schluss zu ziehen, der zur Zeit unmöglich als den Thatsachen entsprechend erkannt werden kann. Überdies haben J. L. SORET und A. RILLIET in ihrer schönen Arbeit über die Absorption der ultravioletten Strahlen durch verschiedene Körper² schon die Ansicht ausgesprochen, daß der Schluss von HARTLEY und HUNTINGTON aus den Versuchen, aus denen er gefolgert wurde, nicht klar hervorgeht, und daß man ihn vielmehr den Verunreinigungen, welche die Durchsichtigkeit einschränken, zu verdanken hat.

¹ *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1879.

² *Arch. se. phys. nat.* (1890) 33, 20.

Man sieht jetzt, wie sehr die Zurückhaltung der Herren SORET und RILLET begründet war.

Wenn aber die allgemeine Durchsichtigkeit nicht in Beziehung steht zu der Gröfse der Moleküle, liefern diese Körper nichtsdestoweniger ein kürzeres Spektrum, wenn ihre Kohlenstoffkette sich verlängert, ohne dafs man jedoch eine ganz deutliche Proportionalität beobachten kann.

Die wenigen Beobachtungen, welche den Gegenstand dieser Mitteilung bilden, rufen mehrere Fragen wach, deren Lösung nicht ohne Interesse ist. Man kann sich fragen, ob die Nüance der blauen Farbe eines Alkohols in Beziehung steht mit der Zahl der Hydroxylgruppen des Moleküls, d. h. ob die mehrwertigen Alkohole blauer sind als die einatomigen. Welches ist die Rolle des Aldehyd- oder Ketonwasserstoffes bei der Färbung? Allgemeiner: wie ist der Einfluß, den der Ersatz des Wasserstoffes eines Kohlenwasserstoffes durch irgendwelche Atome oder Gruppen ausübt? Die Beantwortung dieser Fragen wird grofse chemische Schwierigkeiten bieten. Ich habe jedoch den Vorsatz, mir Gewifsheit zu verschaffen, ob sie nicht meine Kräfte und meine Mittel übersteigt.

Lüttich, Institut de chimie générale, 28. Februar 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1896.
