

Für das Jod liegt keine Versuchsreihe, wie für das Chlor und das Brom vor, allein es liegt auf Grund der übereinstimmenden Versuche von Victor Meyer, sowie von Crafts und Fr. Meier die Vermuthung nahe, dass das Jod schon bei Temperaturen, die sich nur um geringe Werthe über seinen Siedepunkt erheben, die normale Dampfdichte hat. So fand Victor Meyer bei 253° C. für die Dichte des Joddampfes

8.89 beziehlich 8.83,

während die normale Dichte 8.78 beträgt. Da nun nach den Angaben von Stas der Siedepunkt des Jods gegen 250° C. angenommen werden muss, so würde also das Jod schon bei seinem Siedepunkte die normale Dampfdichte haben.

Die plausibelste Vorstellung, die wir uns über den Grund der Abweichungen der beobachteten Dampfdichten von der normalen bilden können, ist wohl die, dass der Dampf bei Temperaturen, die nicht allzu hoch über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegen, noch Molekularaggregate enthält, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur in die einzelnen Moleküle auflösen. Nun sollte man doch wohl von vornherein vermuthen, dass diese Molekularaggregate sich um so schwieriger zerlegen, je grösser die Masse der einzelnen Moleküle ist, da ja die Attraktionskraft, welche dieselben auf einander ausüben, ihrer Masse proportional sein müsste. Das ist nun aber nicht der Fall, die schwereren Brommoleküle trennen sich viel leichter von einander als die ungleich leichteren Chlormoleküle. Sollte da eine der Attraktion entgegengesetzte Kraft, etwa die der Masse proportionale, durch die Rotation der Moleküle verursachte Centrifugalkraft bedingend sein?

Wien, Mai 1882. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

244. Gerhard Krüss: Ueber die Constitution von Lösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Absorptionsspektrum einer Lösung, welche zwei oder mehr färbende Substanzen enthält, entspricht bekanntlich nicht immer der Summe der Spektren, welche die Lösungen der Körper einzeln liefern, sondern es finden häufig Verschiebungen, Zusammenziehungen u. s. w. der Streifen, sowie gänzliche Störungen in den Absorptionsverhältnissen statt.

Diese Erscheinungen wurden zuerst ausführlicher von F. Melde¹⁾ beschrieben, ohne dass er jedoch näher auf die Ursachen derselben einging. Ob diese Vorgänge im Zusammenhang stehen mit chemischen Umsetzungen in der Mischflüssigkeit, oder ob sie durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden, ist bisher noch nicht endgültig entschieden worden, wenn auch in der letzten Zeit an einigen Stellen die Vermuthung ausgesprochen wurde, dass ersteres der Fall sei. Hierfür die genügenden empirischen Belege zu liefern, stellte ich mir als Aufgabe.

Bei den folgenden Bestimmungen ging ich von dem Gedanken aus, dass es, falls die anfangs erwähnten Erscheinungen lediglich durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden, gleich sein muss, ob die Lösungen zweier Körper je in der Concentration (und der Schichtendicke) gesondert hintereinander aufgestellt, oder ob die Lösungen dieser Körper von derselben Concentration im Verhältniss von 1 : 1 gemischt, wodurch jede die Concentration $\frac{1}{2}$ erhält, in einem Gefässe von der Weite 2 betrachtet werden. Es kam also zuerst darauf an, die richtigen Absorptionsgefässe zu beschaffen, so dass bei den Beobachtungen, die unter einander zur Vergleichung kamen, auch optisch die gleichen Bedingungen vorhanden waren.

Schon vor drei Jahren machte H. Burger²⁾ in diesen Berichten eine Mittheilung, welche dasselbe Thema behandelt, jedoch nur die Beschreibung der Absorptionsgefässe, die für diesen Zweck konstruirt wurden, und noch keine Resultate enthält, und die meines Wissens auch nicht fortgesetzt wurde. Aus diesem Grunde und besonders auch deshalb machte ich die folgenden Bestimmungen, weil die von Burger beschriebenen Apparate meiner Ansicht nach keine genauen Resultate liefern können, wenn man nicht vorher umständlich die constanten Fehler derselben bestimmen will, was auch nur annäherungsweise möglich ist.

Beim Burger'schen Apparat dringt das Licht in zwei Fällen durch eine Röhre von 50 mm Länge, in einem dritten Falle durch zwei hintereinandergelegte Röhren von je 50 mm und in einem vierten durch eine Röhre von 100 mm Länge. Jedes Rohr ist an seinen Enden durch angedrückte Glasplatten — z. B. von der Dicke 1 — verschlossen. In den Fällen I, II und IV erleidet das Licht Verluste 1) durch Reflexionen beim Uebergange von Luft in Glas und umgekehrt je 1 mal = 2 mal, 2) beim Uebergang von Flüssigkeit in Glas ebenso 2 mal, zusammen durch 4 Reflexionen, und 3) durch die Absorption in der Glasdicke 2. In dem damit zu vergleichenden Fall III wird Schwächung des Lichtes hervorgerufen 1) durch Reflexionen beim

¹⁾ Pogg. Ann. CXXIV, 91 und CXXVI, 264.

²⁾ Diese Berichte XI, 1876.

Uebergänge von Luft, sowie Flüssigkeit in Glas = je 2mal, 2) umgekehrt auch = je 2mal, zusammen durch 8 Reflexionen, und 3) durch die Absorption in der Glasdicke 4. Die Lichtintensität ist also im Fall III bedeutend geringer, als in den anderen Fällen, denn der Verlust durch vermehrte Reflexionen, von denen besonders diejenigen beim Uebergang von Luft in Glas und umgekehrt ins Gewicht fallen, ist erheblich. So lässt z. B. ein Gefäss von 10 mm innerer Weite, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, durch seinen oberen Theil nur Licht von der Intensität 0.8 hindurch, wenn die Intensität des Lichtes, welches durch den mit Wasser gefüllten Theil geht, gleich 1 gesetzt wird¹⁾. Man könnte eventuell nach einer von K. Vierordt vorgeschlagenen Methode in den vier Fällen die Intensität des Lichtes, welches durch die mit Wasser gefüllten Röhren durchgelassen wird, vorher annähernd bestimmen²⁾ und zur Korrektur der Resultate verwenden. Die Grenzen der Absorptionstreifen kann man also mit dem Apparat von Burger ungefähr feststellen, jedoch schwerlich genaue photometrische Messungen mit demselben ausführen.

Die Versuchsanordnungen und Absorptionsgefässe, deren ich mich bediente, waren folgende:

Bei der Vergleichung der Einzelspektren zweier Farbstoffe mit dem Spektrum eines Gemisches derselben wurden die Lösungen der färbenden Substanzen zuerst einzeln je in ein Absorptionsgefäss gebracht. Diese Gefässe hatten eine innere Weite von genau 5 mm und besaßen planparallele Glasplatten — durch welche das Licht fiel — von ca. 2 mm Dicke, welche ich mit a bezeichne. Beobachtet wurde dann:

I) Das Spektrum, welches entstand, wenn ich diese beiden Gefässe parallel hintereinander stellte, und

II) dasjenige, welches hervorgerufen wurde, wenn ich eine Mischung derselben Farbstofflösungen im Verhältniss von 1 : 1 in ein im Folgenden beschriebenes, vor den Spalt gestelltes Gefäss goss. Dasselbe hatte eine innere Weite von $10 + a$ mm und war durch Glasplatten von a mm Dicke verschlossen. Ferner senkte ich eine Glasplatte von der Dicke a senkrecht zum durchfallenden Licht in die Flüssigkeit und stellte eine gleiche ebenso ausserhalb vor das Gefäss; in diesen Stellungen wurden beide durch einen dafür construirten Halter befestigt. Das Licht fiel also auch hier wie im Fall I durch eine Flüssigkeitsschicht von 10 mm ($10 + a - a$), erlitt die gleiche Schwächung durch die Glasdicke $4a$, durch 4 Reflexionen beim Uebergange von Flüssigkeit

¹⁾ K. Vierordt: Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse. S. 5.

²⁾ K. Vierordt: Die Anwendung des Spektralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes.

in Glas und 4 beim Uebergange von Luft in Glas, beziehungsweise umgekehrt.

Beim Vergleich dreier färbenden Substanzen wurden einerseits drei Gefässe, mit je einer inneren Weite von 5 mm und Platten von a mm Dicke, und andererseits ein Gefäss mit der inneren Weite von $15 + 2a$ mm angewandt, in welches 2 Platten von je a mm Dicke senkrecht zum durchfallenden Licht, und vor welches 2 gleiche ebenso gestellt wurden. Die Flüssigkeitsschicht war in beiden Fällen = 15 mm, die Glasdicke = 6a, die Anzahl der Reflexionen an der Grenze von Flüssigkeit, sowie von Luft und Glas = je 6.

Bei 4 Farbstoffen benutzte ich 5 mm weite Gefässe und eins von der inneren Weite $20 + 3a$ mm mit den entsprechenden Glasplatten.

Die Beobachtungen wurden mit einem sogenannten Universal-spektralapparat¹⁾, welcher mit den neuen symmetrischen Spalten²⁾ versehen war, ausgeführt. Ich wählte diese, da sie reinere Farben liefern und dadurch die photometrischen Messungen sehr erleichtern und genauer machen, wie nicht nur die Praxis, sondern auch die mathematische Begründung³⁾ ergeben hat.

Von den verschiedenen Messungen, die alle zu denselben Schlussfolgerungen führten, sei es mir gestattet, die Resultate einiger einfacher Beispiele anzuführen.

Fuchsin und Pikrinsäure, die bekanntlich zu Rosanilinpikraten zusammentreten können, wurden dem oben beschriebenen Verfahren in wässrigen Lösungen unterworfen. Das Fuchsin (Para-) zeigte im Fünfmillimetergefäss⁴⁾ den starken Absorptionsstreifen von $\lambda = 570.4$ ⁵⁾ bis $\lambda = 518.2$; die Absorption nahm dann mit der kleinen Ausnahme bei λ ungefähr gleich 485 beständig gegen das brechbarere Ende des Spektrums ab, bis sie von $\lambda = 429.6$ an schnell wieder zunahm. Das Spektrum der Pikrinsäure liess im Fünfmillimetergefäss von $\lambda = 483.8$ an gegen Violett keinen deutlichen Farbenton mehr erkennen. Bei Stellung beider Gefässe hintereinander zeigte sich wieder der Streifen von $\lambda = 570.4$ — 518.2 und der Wiederbeginn der starken Absorption bei $\lambda = 483.8$. Wurde eine Mischung der Lösungen im Verhältniss von 1 : 1 im 10 + a-Millimetergefäss betrachtet, so traten die schon von

¹⁾ C. H. Wolff, Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker 1880, S. 56.

²⁾ H. Krüss, Zeitschrift für analytische Chemie XXI, 182.

³⁾ Dietrich, die Anwendung des Vierordt'schen Doppelspaltes in der Spektralanalyse. Stuttgart 1881.

⁴⁾ Die Spaltbreite betrug bei allen Messungen mit Ausnahme der quantitativen $\frac{1}{20}$ mm.

⁵⁾ Die Wellenlängen sind in Milliontel eines Millimeters angegeben.

F. Melde¹⁾ erwähnten starken Veränderungen im Spektrum ein, indem der Absorptionsstreifen $\lambda = 570.4\text{--}518.2$ verschwunden war und sich von $\lambda = 576.9$ an eine ziemlich starke, gegen Violett, wenn auch nicht ganz constant zunehmende Absorption zeigte, bis von $\lambda = 483.8$ an wiederum kein deutlicher Farbenton mehr zu erkennen war. In Folge dieses Verhaltens der Spektren, einerseits bei Hintereinanderstellung der Fünfmillimetergefässe und andererseits bei Beobachtung mit dem $10 + a$ -Millimetergefäss, ist der Schluss wohl nicht unberechtigt, dass die Veränderungen im Spektrum abhängen von den chemischen Umsetzungen in der Mischflüssigkeit und nicht etwa von unvorhergesehenen physikalischen Ursachen. Ein anderes Beispiel mögen das neutrale Kaliumchromat und das Cupriammoniumsulfat bilden. Wenn man die Lösungen mischt, so kann man durch Messungen obiger Art keinen Unterschied zwischen dem resultirenden Spektrum und der Summe der Einzelspektren finden. Man ist hier genöthigt, quantitativ zu verfahren, zu welchem Zwecke ich mich der Vierordt'schen Methode bediente. Einerseits stellte ich eine Cupriammoniumsulfatlösung von der Concentration $x = 0.02$ g in 1 ccm und andererseits eine Lösung von chromsaurem Kalium von der Concentration $y = 0.01805$ g in 1 ccm her. Wurden beide Lösungen hintereinander in den Fünfmillimetergefässen vor den Spalt gestellt, so ergab sich für die Region E26 F — E45 F eine Lichtstärke von 0.2366 und für E63 F — E80 F von 0.361, welchen Grössen die Extinktionscoefficienten $\epsilon_1 = 0.52784$ und $\epsilon_2 = 0.44250$ entsprechen²⁾. Andererseits wurden die Extinktionscoefficienten, welche ohne gegenseitige chemische Wirkung obiger Lösungen

¹⁾ Pogg. Ann. CXXVI, S. 264.

²⁾ Die Lichtstärken wurden auf folgende Weise gefunden: Stellte ich die beiden zur Hälfte mit Wasser gefüllten Fünfmillimetergefässe hintereinander so vor den Spalt, dass die beiden Wasseroberflächen in der horizontalen Ebene lagen, welche durch die Trennungslinie der oberen und unteren Spalthälfte geht, so musste ich die Oeffnung der Letzteren auf 64 verkleinern, wenn die der oberen Spalthälfte gleich 100 war, um gleiche Helligkeiten im oberen und unteren Theil des Spektrums zu erlangen. Da man bei Benutzung eines einfachen Gefässes jedoch die untere Spalthälfte nur auf 80 verengen muss, und auf diese Art bis jetzt fast alle Lichtstärkemessungen gemacht wurden, sowie auch die im Folgenden benutzten Werthe von Absorptionsverhältnissen auf diese Weise erhalten worden waren, so reducirte ich alle direkt beobachteten Lichtstärken auf das Lichtstärkeverhältniss von 80:100, wie es sich bei Beobachtung mit einem einfachen Gefässe ergibt; z. B. musste bei der unteren Spaltbreite gleich 64 die obere im mit ¹⁾ bezeichneten Fall auf 13.66 verengt werden: $13.66 + (30 - 64) = 29.66$ gleich einer Lichtstärke von 0.2966. Hierdurch war es möglich, die beobachteten Werthe direkt mit den im Folgenden berechneten Werthen zu vergleichen.

in einer Mischflüssigkeit (1:1) resultiren müssen, aus den bekannten Concentrationen und Absorptionsverhältnissen der Lösungen in den betreffenden Regionen berechnet. Diese sind ¹⁾ in der Region E26 F—E45 F für Cupriammoniumsulfat $\alpha = 0.02192$, für Kaliumchromat $\beta = 0.1292$ und in der Region E63 F—E80 F für das Erste $\gamma = 0.03472$ und für das Zweite $\delta = 0.05937$. Nach der Formel $\varepsilon_1 = \frac{x}{2\alpha} + \frac{y}{2\beta}$ ergibt sich $\varepsilon_1 = 0.52611$ und $\varepsilon_2 = \frac{x}{2\gamma} + \frac{y}{2\delta} = 0.44003$, welche Werthe von den gefundenen ε_1 und ε_2 nicht über die Grenzen der Beobachtungsfehler abweichen, woraus man ersieht, dass in diesem Falle die Spektren sich einfach addirten. Wurde eine Mischung der obigen Lösungen im Verhältniss von 1:1 im 10 + a-Millimetergefäss untersucht, so ergab sich für die Region E26 F—E45 F eine Lichtstärke von 0.61, welchem Werth ein Extinktionscoefficient $\varepsilon_1 = 0.21468$ entspricht, und für E63 F—E80 F eine Lichtstärke von 0.84, dem ein $\varepsilon_2 = 0.07573$ zukommt. Die jetzt erhaltenen Werthe für ε_1 und ε_2 weichen bedeutend von den früheren ab, welche Aenderung eintrat, sobald die Lösungen im 10 + a-Millimetergefäss zusammengebracht wurden, sie also chemisch aufeinander einwirken konnten.

In manchen Fällen, in denen es von theoretischem Werth ist, wird es auch möglich sein, zu bestimmen, welche Verbindungen sich in der Lösung befinden, indem man für alle Combinationen der durch eventuelle Umsetzung möglichen Verbindungen, falls sie zugänglich sind, die Constanten bestimmt und die daraus resultirenden möglichen Extinktionscoefficienten berechnet. Stimmt dann einer mit dem beobachteten überein, so darf man wohl mit Recht den Schluss ziehen, dass auch diejenigen Verbindungen im berechneten Verhältniss sich thatsächlich in der Lösung befinden, aus welchen der betreffende Extinktionscoefficient abgeleitet wurde. Stimmen zwei oder mehrere mit dem beobachteten überein, so muss man die Beobachtungen in anderen Regionen und Concentrationen wiederholen, wodurch man einen Extinktionscoefficienten nach dem anderen ausschliessen kann, und schliesslich nur einer übrig bleibt.

Die Verschiebungen und sonstigen Aenderungen der Absorptionsverhältnisse sind sehr oft so stark, dass es nicht jener besonderen Vorsichtsmaassregeln bedarf, wie sie bei dieser Arbeit deshalb angewendet wurden, um nicht etwa durch kleine Fehler zu falschen Schlüssen zu gelangen, sondern dass gewöhnliche planparallele Absorptionsgefässe genügen, sofern nicht quantitative Bestimmungen gemacht werden sollen. Die Spektralanalyse giebt uns also ein bequemes, sicheres und schnelles Mittel an die Hand, zu entscheiden, ob in Lösungen, die zwei oder mehr Farbstoffe enthalten, diese chemisch

¹⁾ Nach K. Vierordt.

aufeinander einwirken, oder unverändert neben einander bestehen können. Für letzteren Fall lassen sich ebenfalls Beispiele anführen, wie Mischungen von Kaliummono- und dichromat, von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat u. s. w. Die resultirenden Spektren sind hier immer genau gleich der Summe der Einzelspektren.

Praktische Anwendungen der besprochenen Untersuchungsmethode, sowie Verwerthung derselben für die Theorie hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können.

245. Carl Hell und Fr. Urech: Eine einfache Diagnose tertiärer Alkohole.

(Eingegangen am 22. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir in dem 7. Hefte dieser Berichte mitgetheilt haben, wird der Schwefelkohlenstoff durch Brom bei Gegenwart von Wasser oder von organischen Carbonsäuren unter reichlicher Schwefelsäurebildung oxydirt, während sich bei Kohlenwasserstoffen, Aether, Aldehyd, Aceton, sowie bei primären und secundären Alkoholen eine derartige Reaktion nicht nachweisen lässt, natürlich vorausgesetzt, dass während der Einwirkung jede Spur von Wasser ausgeschlossen wird.

Wir haben dieses verschiedenartige Verhalten dadurch erklärt, dass wir annahmen, Brom wirke auf eine Carboxylgruppe unter Wasserstoffentziehung und unter Bildung eines Säurebromids oder -Anhydrids ein, und setze dadurch ein Sauerstoffatom in Freiheit, das dann zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs verwendet werde, während bei den primären und secundären Alkoholen durch eine solche Wasserstoffentziehung ein Aldehyd beziehungsweise ein Keton sich bilde, d. h. Substanzen, aus denen durch Brom kein Sauerstoffatom zu anderweitiger Oxydation abgeschieden werden könne.

Es war nun interessant, diese Reaktion auch bei tertiären Alkoholen zu verfolgen. Hier liessen sich zwei mögliche Fälle voraussehen:

Entweder wirkte Brom auf dieselben in der Weise ein, dass es, auch wieder abgesehen von der für diese Reaktion nicht in Betracht kommenden Substitution des Wasserstoffs der Alkoholradikale, neben dem Hydroxylwasserstoff noch eines der tertiär gebundenen Alkoholradikale unter Bildung von Bromwasserstoff und Alkylbromür entzog, und dadurch ein Keton entstehen liess, wie dies folgende Gleichung veranschaulicht:

