

1) dass die Ketongruppe des Santonins unbestreitbar in der Seitenkette stehen muss, wie dieses in anderer Weise schon früher von mir bewiesen wurde¹⁾;

2) dass in den beiden Naphtolen ($C_{12}H_{13}O$)₂ und $C_{12}H_{14}O$ die Hydroxylgruppe nicht der Hydroxylgruppe der Santoninsäure bezw. Oxyantogenensäure (santonigen Säure) entspricht, sondern an demjenigen Kohlenstoffatom haftet, an welchem in den Ausgangssubstanzen die Seitenkette gestanden hat. Hierin liegt der dritte Beweis, dass die Interpretation Cannizzaro's für die Zersetzung der santonigen Säure dem wirklichen Verlauf der Zersetzung nicht entspricht.

Näheres werde ich in dem Archiv der Pharmacie bringen. Auf die vor Kurzem von Andreocci²⁾ gebrachte Beweisführung kann ich verzichten einzugehen, da ich den Leser nur zu bitten habe, die citirte Stelle Acc. Lincei 1892, 2. Sem. 149 nachschlagen zu wollen, ob dort die citirte Formel wirklich sich befindet, und dabei sich überzeugen zu wollen, dass Andreocci sich ausserdem sogar nicht einmal die Mühe gegeben hat, die Art des von Cannizzaro u. s. w. angenommenen Anschlusses des Lactonringes an den Kern richtig abzuschreiben. Durch solche Citate wird der Sachverhalt nicht vereinfacht.

Waldhof bei Mannheim, den 10. October 1893.

484. J. W. Brühl: Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen.

(Eingeg. am 14. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem habe ich in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ die Fortsetzung meiner vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs angekündigt. Aus dem inzwischen gesammelten, sehr umfangreichen Material, möchte ich heut einige Beobachtungen herausgreifen, die sich auf das freie Hydroxylamin und seine bisher noch unbekanntenen aliphatischen Homologen beziehen, Verbindungen von fundamentaler Bedeutung für die Spectrochemie des Stickstoffs.

¹⁾ Diese Berichte 26, 413; Arch. d. Pharm. 1893, 229.

²⁾ Diese Berichte 26, 1373.

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 806 (1893).

Das freie Hydroxylamin habe ich mir nach dem von seinem Entdecker Lobry de Bruyn eingeschlagenen, jedoch in einigen Punkten modificirten Verfahren¹⁾ bereitet, das Methyl- und das Aethylhydroxylamin sind zu gleicher Zeit von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Carl Kjellin, in meinem Laboratorium zum ersten Mal dargestellt worden.

Lobry de Bruyn erhielt das Hydroxylamin, indem er eine methylalkoholische Lösung des salzsauren Salzes und Natriummethylat, nach Entfernung des abgeschiedenen Kochsalzes, zuerst bei 100 mm Druck im Wasserbade concentrirte und dann bei 40 mm über freiem Feuer der Destillation unterwarf. Die letztere geschah ohne Anwendung eines continuirlich functionirenden Vacuumapparates. Beim Wechsel der Recipienten musste die Destillation jedesmal unterbrochen werden, was zu sehr lebhafter, bis zu Explosionen führender Zersetzung des sich erhitzenen Hydroxylamins Veranlassung gab. Die erhaltene Ausbeute war denn auch dem entsprechend eine recht spärliche: aus 1200 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ungefähr 100 g NH_2OH , das ist ca. 17 pCt. der Theorie. Die Anwendung irgend eines continuirlich wirkenden Vacuumfractionirapparates hat Hr. L. de Bruyn als unstatthaft befunden, insbesondere giebt er dies auch bezüglich des von mir construirten Apparates an²⁾. Ich habe in dieser Hinsicht ganz andere Erfahrungen gemacht und glaube, dass die Mittheilung derselben nützlich sein wird.

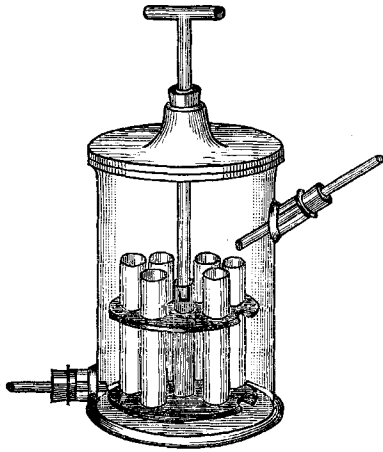
Die methylalkoholische, vom Kochsalz abgesaugte Hydroxylaminlösung habe ich, ohne vorläufige Concentration, mittels meines Vacuumapparates unter möglichst geringem Druck thunlichst rasch destillirt. Es geschieht dies freilich unter Preisgabe des Holzgeistes, welcher hierbei fast vollständig von der Pumpe abgesaugt wird, dafür ist aber die Zersetzung des Hydroxylamins eine viel geringere und dem entsprechend die Ausbeute eine bedeutend bessere.

Der von mir benutzte Recipient hatte, etwas abweichend von dem früher beschriebenen³⁾, die umstehend skizzirte Form. Derselbe wird jetzt in dieser Gestalt von C. Desaga in Heidelberg in drei Grössen geliefert, Inhalt der Eprouvetten ca. 100 bis 1000 cc.

¹⁾ C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 10, 100 (1891); 11, 18 (1892).

²⁾ Hr. L. de Bruyn nennt denselben (S. 20, Fussnote) l'appareil de M. Konowaloff, modifié un peu par M. Brühl. Ich glaube, dass diese Bezeichnung unzutreffend ist. Bei Construction eines brauchbaren Apparates kommt es wie bei Ausarbeitung eines technischen Verfahrens weniger auf das Princip, als auf die praktische Ausführung an. Während der von Konowaloff beschriebene Apparat Jahre lang in den weitesten Kreisen unbekannt geblieben ist, hat der meinige rasch allgemeine Aufnahme gefunden.

³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 21, 3339 (1888).



Der Destillirkolben enthält neben dem Thermometer ein capillar ausgezogenes Hahnrohr, welches sowohl Nachfüllung gestattet, als auch zum Durchleiten eines Gasstromes während der Destillation dient. Sämmtliche Verschlüsse erfolgen mit Kautschukstopfen.¹⁾

Während ich sonst bei Vacuumdestillationen niemals Flüssigkeits- oder Metallbäder benutze, die in der That hier in der Regel ganz überflüssig sind, sondern immer Luftbäder in der früher von mir angegebenen Form²⁾ (bei kleineren Mengen frei schwebende Kupfertiegel), welche auch bei leicht zersetzlichen Substanzen genügenden Schutz gegen Ueberhitzung bieten, habe ich es bei Darstellung des Hydroxylamins wegen der Explosionsgefahr doch vorgezogen, im Wasserbade zu destilliren. Da nach L. de Bruyn die Explosions-temperatur des Hydroxylamins bei ca. 130° liegt, so ist eine Gefahr bei einer *ununterbrochenen* Destillation im Vacuum auf dem Wasserbade ganz ausgeschlossen, indem nämlich das Hydroxylamin unter 22 mm Druck schon bei 56—57° destillirt.

In der That habe ich bei wiederholten Darstellungen niemals eine stürmische Zersetzung bemerkt.

Anstatt das Destillat durch einen erwärmten Kühler zu leiten, wie es L. de Bruyn vorschreibt, und wodurch die Ausbeute weiter

¹⁾ Kautschukstopfen werden jetzt bei Vacuumdestillationen von mir immer benutzt und werden auch bei hohen Temperaturen nicht mehr als Korkstopfen angegriffen, da sie, wenn in geeigneten Abständen eingebracht, von den heissen Dämpfen kaum erreicht werden. Die regelmässige Anwendung der Vacuumdestillation, welche beträchtliche Vortheile bietet, wird sehr erleichtert, wenn man sich eine Serie von Destillirkolben verschiedenen Inhalts aber mit gleich langen und weiten Hälzen und Abflussröhren anfertigen lässt, so dass stets dasselbe Capillarrohr und dieselben Stopfen benutzt werden können. Sehr empfehlenswerth sind auch die neulich von L. Claisen (Ann. d. Chem. 277, 177 [1893]) angegebenen zweihalsigen Siedekolben. In meinem Laboratorium werden unter Luftdruck nur Substanzen von unterhalb 100° liegendem Siedepunkt fractionirt, alle übrigen stets im Vacuum, in welchem sich die Scheidung vollständiger, rascher und mit den geringsten Mengen ausführen lässt.

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 21, 3339 (1888).

vermindert wird, da das Hydroxylamin leicht flüchtig ist und ferner in der Nähe seiner Schmelztemperatur sich rasch zersetzt, habe ich es im Gegentheil als vortheilhaft befunden, Eiswasser durch den Kühler hindurchzuleiten. Obwohl das Hydroxylamin bei ca. 33° schmilzt, erstarrt es doch nach meinen Beobachtungen bei einer 0° nur wenig überschreitenden Temperatur nicht, so dass eine Verstopfung des Kühlers nicht vorkommt. Unter 0° abgekühlte Flüssigkeiten, z. B. Eiskochsalzlösungen, dürfen jedoch zur Speisung des Kühlers nicht benutzt werden, weil alsdann das Hydroxylamin sofort erstarrt.

Der Recipient des Destillationsapparates stand dagegen während der Operation in einer solchen Eiskochsalzmischung, so dass jeder in die Eproutetten fallende Tropfen alsbald gefror und hierdurch der Zersetzung und Verdampfung entzogen wurde.

Bei dieser Art des Verfahrens erhält man das Hydroxylamin in einer Operation sofort in ganz reinem Zustande, und zwar ungefähr $\frac{9}{10}$ der Gesamtausbeute, ausserdem als Vorlauf eine kleine Menge sehr concentrirter Lösung, durch deren nochmalige Destillation der Rest in festem Zustande abgeschieden werden kann. Bei einem quantitativen Versuche habe ich aus 29 g $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ 9 g reines Hydroxylamin vom richtigen Schmelzpunkt, ungefähr binnen einer Stunde, erhalten, das ist 66 pCt. der Theorie oder annähernd das Vierfache der von L. de Bruyn erzielten Ausbeute. Bei diesem Versuche konnte der Druck zufälligerweise nicht unter 22 mm herabgedrückt werden, bei geringerm Drucke wird die Ausbeute unzweifelhaft noch vortheilhafter ausfallen.¹⁾

Die Angaben de Bruyn's bezüglich der Eigenschaften des Hydroxylamins kann ich bestätigen. Der in langen, farblosen Spiessen krystallisirende Körper schmilzt nach de Bruyn bei 33.05° und siedet unter 22 mm Druck bei 58° . Ich fand für den Schmelzpunkt

¹⁾ Bei einer Herstellung des Hydroxylamins in grösserem Maassstabe, welche vielleicht, namentlich wegen der ausserordentlichen antiseptischen Eigenschaften dieses Körpers, eine Zukunft haben könnte, würde es keine Schwierigkeiten machen, den Methylalkohol auch bei continuirlicher Destillation wiederzugewinnen. Man brauchte nur zwischen den Kühler und den für das Hydroxylamin bestimmten Recipienten eine Abzweigung mit Zweiweghahn einzuschalten, zum Abziehen des abfliessenden Methylalkohols. Die Destillation würde zuerst unter mässigem Druck (ca. 50—60 mm.) zu erfolgen haben, indem zugleich durch den Kühler eine Kältelösung zu leiten wäre. Bei beginnender Destillation des Hydroxylamins wäre der Druck möglichst zu erniedrigen und zugleich die Kältelösung im Kühler durch Eiswasser zu ersetzen. Hauptsache für eine gute Ausbeute ist, wie gesagt, eine *ununterbrochene* und rasche Destillation bei geringstem Druck.

mit eingesenktem Thermometer 32—33°, im Capillarrohr 33—34°, den Siedepunkt unter ca. 22 mm bei 56—57°. Verflüssigt, kann das Hydroxylamin in der Ruhe auf 0° abgekühlt werden, ohne zu erstarren, wird aber, heftig erschüttert, fest. Im starren Zustande habe ich eine Zersetzung nicht wahrgenommen. Auch flüssig, scheint bei 0° Zersetzung kaum zu erfolgen, bei 10° ist dieselbe schon durch beginnende Bläschenbildung bemerkbar und bei über 20° erfolgt eine continuirliche Gasentwicklung (wesentlich Stickstoff), die um so lebhafter wird, je mehr die Temperatur steigt. Bei warmer Sommerzeit lässt sich daher das Hydroxylamin nicht lange ganz unzersetzt aufbewahren. Eine Probe von ca. 10 g, in einem locker verschlossenen Probirglas aufgehoben, war im Juli, nach Verlauf von 8 Tagen, selbst bei —6° nicht mehr zum Erstarren zu bringen, dagegen explodirte sie noch beim Erhitzen, obwohl etwas minder heftig als frisch dargestellte Substanz.¹⁾ Wenn frisch, detonirt ein im Probirglas über der nackten Flamme erhitzter Tropfen mit dem Getöse eines Kanonenschusses.

Einige volumetrische und auch spectrometrische Bestimmungen des Hydroxylamins sind ebenfalls schon in der Abhandlung des Hrn. de Bruyn enthalten, zum Theil nach Beobachtungen von Eykman, und sie stimmen im Ganzen ziemlich befriedigend mit meinen unten mitgetheilten Messungen überein. Während die Feststellung des Brechungsindex auch bei etwas erhöhter Temperatur, ungeachtet der Gasentwicklung, nach der prismatischen Methode ganz scharf ausführbar ist, bildet die genaue Bestimmung der Dichte im Pyknometer, wegen der Bläschenbildung, schon bei etwas über 10° Schwierigkeiten, auf welche auch de Bruyn und Eykman gestossen sind. Immerhin werden hierdurch die spectrometrisch wichtigsten Endresultate, die Molecularrefraction und -dispersion, nicht in irgend welchem in Belang kommenden Maasse beeinträchtigt²⁾. Die Ergebnisse meiner Messungen enthält die folgende Zusammenstellung.

¹⁾ In Metallgefäßen ist das Hydroxylamin vielleicht haltbarer, da nach de Bruyn die Glassubstanz angegriffen und dadurch die Zersetzung beschleunigt wird. Versuche hierüber habe ich nicht angestellt.

²⁾ Bei einer Temperatur von 23.5° ergab sich die Dichte, direct gemessen, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, zu 1.2044. Das zu dieser Bestimmung frisch dargestellte Präparat wurde hierauf anderen Tages nochmals im Vacuum rectificirt und, nachdem der Schmelzpunkt unverändert befunden war, die Dichtemessungen bei 0° und bei +10° wiederholt. Aus diesen Bestimmungen wurde die Dichte für die Temperatur 23.5° extrapoliert, indem man den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Wassers zu Grunde legte, also annahm, dass sich für je 1° das specifische Gewicht um ca. 0.001 ändert. So ergab sich für 23.5° die Dichte zu 1.2021. Welche der beiden Bestimmungen der Wahrheit näher kommt, ist schwer zu entscheiden. Dass beide derselben nahe liegen, wird aus ihrer hinreichenden Ueberein-

Dichte		Brechungsindices n bei 23.5			
d_4^0	d_4^{10}	Li	H $_{\alpha}$	Na	
1.2255	1.2156	1.43754	1.43801	1.44047	
	$d_4^{23.5}$	Tl	H $_{\beta}$	H $_{\gamma}$	
	1.2044	1.44323	1.44652	1.45137	
\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_{Na}	$\mathfrak{N}_{\gamma} - \mathfrak{N}_{\alpha}$	\mathfrak{M}_{α}	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha}$
0.2180	0.2190	0.0057	7.193	7.228	0.190

Die in der obigen Tabelle vereinigten Resultate sollen erst im Zusammenhang mit dem Folgenden discutirt werden. Nur auf eins sei hier aufmerksam gemacht. Als Moleculardispersion $\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha} = \left(\frac{n_{\gamma}^2 - 1}{n_{\gamma}^2 + 2} \right) \frac{P}{d} - \left(\frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\alpha}^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$ ist der Werth 0.19 gefunden worden, wonach die Verbindung H_2NOH eine auffallend geringe Farbenzerstreuung ausübt. In der That habe ich früher¹⁾ dieselbe Zahl als die Atomdispersion für den Stickstoff selbst im Triäthylamin festgestellt, sodass also die vier übrigen Atome OH_2 im Hydroxylamin anscheinend gar kein Zerstreungsvermögen besitzen würden. Die Ursache dieser frappanten Erscheinung liegt darin, dass, wie ich seiner Zeit eingehend nachweisen werde, die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs sehr abhängig sind von der Art der Elemente, mit denen derselbe verbunden ist, dass diese Constanten am grössten sind für den mit Kohlenstoff gesättigten Stickstoff, viel geringer für den mit Wasserstoff und Sauerstoff verketteten. Im Hydroxylamin

stimmung um so wahrscheinlicher. Hr. Eykman giebt $d_4^{14} = 1.227$ an, (also höher als der von mir bei 0° gefundene Werth 1.2255) und $d_4^{40} = 1.204$. Hieraus würde sich $d_4^{23.5} = 1.219$ ergeben. Setzt man in den Werth für die Molecularrefraction $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ anstatt des direct beobachteten Werthes für $d_4^{23.5}$ den aus meinen Messungen extrapolirten ein, so ergibt sich $\mathfrak{M}_{\alpha} = 7.207$ und $\mathfrak{M}_{Na} = 7.242$ anstatt den in der Tabelle enthaltenen 7.193 und 7.228. Aus den von Hrn. Eykman bestimmten Brechungsindices und Dichten bei 14 und bei 40° folgt für die Molecularrefraction \mathfrak{M}_{α} bei 23.5° der Werth 7.11, welche Zahl mit der von mir gefundenen 7.19 ebenfalls vollkommen hinreichend übereinstimmt.

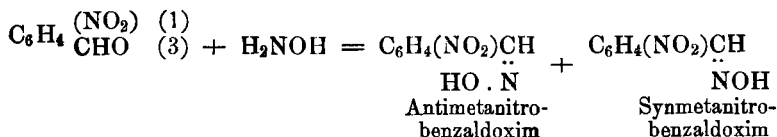
Es sei mir gestattet, hier noch auf einen Punkt hinzuweisen. Hr. Eykman giebt, wie auch vereinzelt andere Autoren, die Molecularrefraction noch immer in Bezug auf den Cauchy'schen sogen. Refractionscoëfficienten A an. Nachdem ich schon vor mehreren Jahren (Ann. d. Chem. 235, 1 und 236, 233 [1886]) in unbestrittener Weise nachgewiesen habe, dass dem vermeintlich dispersionsfreien Cauchy'schen Werthe A ganz und gar nicht diese ihm zugeschriebene Bedeutung eines Brechungsindex für unendlich grosse Wellen zukommt, sondern dass derselbe eine physikalisch vollkommen gegenstandslose Zahl darstellt, scheint es mir nun doch an der Zeit, diese illusorische Grösse endlich aufzugeben.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chem., 7, 174 (1891).

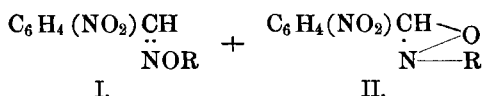
besitzt daher der Stickstoff ein viel kleineres Zerstreungs- und auch ein beträchtlich geringeres Brechungsvermögen als im Triäthylamin, in welchem er mit drei Kohlenstoffatomen combinirt ist.

Wir wenden uns nun zu dem Methyl- und Aethylhydroxylamin, RNHOH. Ueber die Gewinnung und die Umsetzungen dieser interessanten Körper wird Hr. Dr. Kjellin in einer besonderen Abhandlung eingehender berichten¹⁾, ich beschränke mich hier in Bezug auf die Darstellung auf das Folgende.

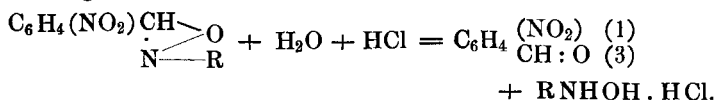
Durch Behandlung von Metanitrobenzaldehyd mit der gewöhnlichen Hydroxylaminmischung erhält man:



Die in bekannter Weise abgeschiedene Syn-Verbindung wird mittels Natriumalkoholat und Jodalkyl übergeführt in eine Mischung des Sauerstoff- und Stickstoffäthers:



Die Trennung erfolgt durch Dampfdestillation, wobei sich der ölförmige Aether I verflüchtigt. Die zurückbleibende krystallinische Verbindung II wird mit rauchender Salzsäure zerlegt:



Das ölförmige Hydrochlorid des Alkylhydroxylamins wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und wie das salzsaure Hydroxylamin mit Natriummethylat zerlegt und in vacuo fractionirt.

Das freie β -Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{OH}$, bildet eine in farblosen Nadeln krystallisirende, dem Hydroxylamin ähnliche Verbindung, welche sich einige Tage, aber nicht länger im festen und unzersetzten Zustande aufbewahren lässt. Der Schmelzpunkt wurde mit eingesenktem Thermometer bei ca. 35°, im Capillarrohr bei 41—42° gefunden, der Erstarrungspunkt liegt bei ca. 20°.

Die verflüssigte Substanz lässt sich bei dieser letzteren Temperatur Stunden lang im überschmolzenen Zustande und unzersetzt erhalten, wenn Erschütterung vermieden wird, was der genauen Feststellung der physikalischen Constanten sehr förderlich gewesen ist.

¹⁾ Dies ist inzwischen in einer im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2377, abgedruckten Mittheilung geschehen.

Sie ist im Vacuum unzersetzt flüchtig und destillirt unter 16 mm Druck bei 61—62°. Die folgenden Bestimmungen wurden sofort nach der Darstellung des Körpers vorgenommen.

Dichte d_4^{20}	Brechungsindices n bei 20°				
	Li	H_α		Na	
1.0003	1.41374	1.41415		1.41638	
	Tl	H_β		H_γ	
	1.41888	1.42196		1.42639	
n_α	n_{Na}	$n_\gamma - n_\alpha$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
0.2499	0.2511	0.0064	11.74	11.80	0.31

Das β -Aethylhydroxylamin, auf demselben Wege wie die Methylverbindung gewonnen, wird bei der Destillation im Vacuum nicht tropfbar flüssig erhalten, sondern sublimirt im festen Zustande, sodass der Siedepunkt nicht bestimmt werden konnte¹⁾. Es bildet lange, farblose Prismen, die aber, wenn die Sublimation nicht bei sehr geringem Druck erfolgte, mit einem gelblichen, öligen Zersetzungsproduct durchtränkt sind. Die zur physikalischen Untersuchung benutzte Probe wurde aus Ligroin, worin der Körper in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich ist, umkrystallisirt und auf Thontellern im Vacuum getrocknet. Die so frisch dargestellte, in prächtigen Spiessen krystallisirte Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 58° und ist ganz farblos, wird jedoch sehr rasch, auch im Dunkeln, wieder gelb. Sie ist viel leichter zersetzlich als die Methylverbindung, namentlich in der Wärme und wird daher auch nur in recht bescheidener Ausbeute erhalten. Es standen mir zur physikalischen Untersuchung nur ca. 1.5 g zur Verfügung. Die Messungen wurden auch noch dadurch erschwert, dass die geschmolzene Substanz unterhalb des Schmelzpunktes sofort erstarrt, sodass die Beobachtungen bei einer sehr hohen Temperatur vorgenommen werden mussten. Alle diese Umstände beeinträchtigen die Genauigkeit der Messungen. Da die Substanz so unbeständig ist, dass sie sich schon nach ca. 24 Stunden spontan verschmiert, so wurde natürlich zur physikalischen Untersuchung eine unmittelbar vorher dargestellte Probe benutzt. Folgendes sind die Resultate der Messungen:

Dichte $d_4^{63.9}$	Brechungsindices n bei 63.9°				
	Li	H_α ²⁾	Na	Tl	H_γ ²⁾
0.9079	1.41358	1.41381	1.41519	1.41807	1.42463
n_α	n_{Na}	$n_\gamma - n_\alpha$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
0.2751	0.2759	0.0063	16.78	16.83	0.39

¹⁾ Eine eigentliche Destillation kann zwar auch bewerkstelligt werden, aber nur unter sehr starker Zersetzung.

²⁾ H_α interpolirt nach Cauchy aus Li und Na. H_γ extrapolirt mittels der Brechungsindices des Methylhydroxylamins (vergl. diese Berichte 24, 3721 [1891]).

Um die Zuverlässigkeit der gefundenen Molecularrefractionen und Moleculardispersionen des Hydroxylamins und seiner Homologen zu prüfen, bietet sich ein Weg, indem man die Refractions- und Dispersionswerthe r_α und r_{Na} beziehungsweise $r_\gamma - r_\alpha$ für das Increment CH_2 zu den beobachteten spectrometrischen Constanten M_α , M_{Na} und $M_\gamma - M_\alpha$ des Hydroxylamins und des Methylhydroxylamins addirt, respective von den Werthen des letzteren Körpers subtrahirt. Auf solche Weise ergibt sich die folgende Tabelle:

für C	$r_\alpha = 2.365$	$r_{Na} = 2.501$	$r_\gamma - r_\alpha = 0.039$
» H_2	$r_\alpha = 2.206$	$r_{Na} = 2.102$	$r_\gamma - r_\alpha = 0.072$
» CH_2	$M_\alpha = 4.571$	$M_{Na} = 4.603$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.111$
» H_2NOH	gef. $M_\alpha = 7.193$	$M_{Na} = 7.228$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.190$
für CH_3HNOH	ber. $M_\alpha = 11.764$	$M_{Na} = 11.831$	$M_\gamma - M_\alpha = 0.301$
»	gef. » = 11.74	» = 11.80	» = 0.31
» $C_2H_5.HNOH$	ber. » = 16.335	» = 16.434	» = 0.402
»	gef. » = 16.78	» = 16.83	» = 0.39
» H_2NOH	ber. » = 7.17	» = 7.20	» = 0.20
»	gef. » = 7.193	» = 7.228	» = 0.190

Eine Durchsicht des unteren Theiles dieser Tabelle lehrt, dass für das Methylhydroxylamin und das Hydroxylamin die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Constanten eine ganz ausgezeichnete ist. Auch bei dem Aethylhydroxylamin dürfen die Differenzen als verhältnissmässig gering bezeichnet werden, wenn man die kleine Menge der disponiblen Substanz, ihre Unbeständigkeit, insbesondere aber den Umstand in Betracht zieht, dass die Versuchstemperatur hier um mehr als 40° höher lag als bei den beiden anderen Substanzen. Da das Refractionsmaass $\frac{(n^2 - 1)P}{n^2 + 2}d$ mit wachsender Temperatur fast immer ansteigende Werthe ergibt, so sollten dieselben bei dem Aethylhydroxylamin etwas zu gross ausgefallen sein, wie es auch thatsächlich gegenüber den anderen, für ca. 20° bestimmten Constanten der Fall ist.

Bei der Ableitung der »berechneten« Werthe in der vorstehenden Tabelle wurde die stillschweigende Annahme gemacht, dass in der homologen Reihe der Hydroxylamine dem Increment CH_2 dieselben spectrometrischen Aequivalente zukommen wie in den homologen Reihen der stickstofffreien Verbindungen. Da dies nun thatsächlich bei anderweitigen homologen Stickstoffverbindungen — wie ich mich inzwischen überzeugt habe — der Fall ist, so kann nicht bezweifelt werden, dass es auch bei den Hydroxylaminen zutrifft.

Auf Grund dieses Umstandes lässt sich nun aus den Molecularconstanten des Hydroxylamins H_2NO und seiner Homologen RH_2NO die Atomrefraction des Sauerstoffs in dieser Art von Verbindungen

ableiten, indem man von jenen Werthen die Molecularconstanten von H_3N resp. RH_2N , also die des Ammoniaks und der primären Amine abzieht.

Das hier in Betracht kommende Methyl- und Aethylamin habe ich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht direct untersucht, wohl aber die nächsthöheren Homologen, aus denen sich die spectrometrischen Werthe der beiden ersten Glieder mit Hülfe der optischen Aequivalente für den Zuwachs von CH_2 feststellen lassen. Aus den Beobachtungen für Propyl-, Isopropyl-, secund. Butyl-, Isobutyl- und Isoamylamin, welche später zur Veröffentlichung kommen sollen, ergeben sich unter Anwendung eines geeigneten Ausgleichsverfahrens die im Folgenden benutzten Mittelwerthe des Methyl- und Aethylamins.

Für das Ammoniakgas findet man die Molecularrefraction in Bezug auf Natriumlicht aus den bereits früher von mir berechnete Messungen von Biot und Arago und von Dulong für weisses Licht und von Mascart und von Lorenz für die D-Linie, aus welchen gut übereinstimmende Beobachtungen das Mittel als Werth für die

Molecularrefraction $\left(\frac{n_{\text{Na}}^2 - 1}{n_{\text{Na}}^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_{\text{Na}}$ angenommen werden kann¹⁾.

Aus den Bestimmungen von Lorenz ergibt sich auch die Dispersion des Ammoniakgases zwischen der Na- und Li-Linie, woraus sich der Werth \mathfrak{M}_α ableiten lässt. Die Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ des Ammoniaks folgt endlich aus derjenigen des Methylamins, durch Subtraction des Werthes $r_\gamma - r_\alpha = 0.111$ für CH_2 .

Die Atomrefraction und -dispersion des Sauerstoffs in der Hydroxylaminreihe erhellt nunmehr aus der nachstehenden Tabelle.

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Hydroxylamin	H_3NO	7.19	7.23	0.19
Ammoniak	H_3N	5.63	5.65	0.18
Sauerstoff	O	1.56	1.58	0.01
Methylhydroxylamin	$\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{NO}$	11.74	11.80	0.31
Methylamin	$\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{N}$	10.23	10.25	0.29
Sauerstoff	O	1.51	1.55	0.02
Aethylhydroxylamin	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{NO}$	16.78	16.83	0.39
Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{N}$	14.80	14.85	0.40
Sauerstoff	O	1.98	1.98	- 0.01

¹⁾ J. W. Brühl, über die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung; Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 25 (1891). Es ist a. a. O. nachgewiesen worden, dass eine spectrometrische Vergleichung zwischen gasförmigen und flüssigen Körpern, wie im Folgenden geschieht, auf Grund der Constante $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ zulässig ist, nicht aber in Bezug auf den älteren Maassausdruck $(n - 1) \frac{P}{d}$.

Die aus den beiden ersten Serien sich ergebenden Atomrefractionen für den Sauerstoff, sowohl für die Wasserstofflinie α , als auch für Na-Licht, zeigen eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung. Merklich grösser sind die aus dem letzten Paare sich ableitenden Refractionen. Es rührt dies natürlich von der vorher besprochenen minderen Genauigkeit der Constanten bei dem Aethylhydroxylamin und der verschiedenen Versuchstemperatur her. Die Atomdispersion ergibt sich aus allen drei Serien als ausserordentlich klein. Dass sie aus dem Aethylhydroxylamin sogar negativ wird, ist selbstredend nur ein weiteres Sympton der eben erwähnten Verhältnisse. Anstatt die bei dem Aethylhydroxylamin unzweifelhaft grösseren Versuchsfehler auf die Constanten für das Sauerstoffatom abzuwälzen, ist es gerechtfertigter, auf die Benutzung des letzten Vergleichspaares ganz zu verzichten ¹⁾. Aus den beiden ersten Serien ergeben sich dann im Mittel folgende Atomconstanten für den Sauerstoff

r_{α}	r_{Na}	$r_{\gamma} - r_{\alpha}$
1.535	1.565	0.015.

Diese Zahlen stimmen nun in ganz auffälliger Weise mit denjenigen überein, welche dem Sauerstoffatom im Wasser und in den organischen Hydroxylverbindungen zukommen:

im Wasser	1.484	1.606	0.018
in organ. Hydroxylverbindungen	1.506	1.521	0.019

entfernen sich dagegen gänzlich von denen des doppelt gebundenen Carbonylsauerstoffs in den organischen Körpern und von denen des gleichartig verketteten Sauerstoffs im Stickoxyd:

im Carbonyl	2.328	2.287	0.086
im Stickoxyd	—	2.26 ²⁾	—

Hieraus ergibt sich eine wichtige Consequenz in Bezug auf die Constitution der Hydroxylamine und der Oxime. Es wird nämlich die von manchen Seiten geäusserte Annahme, das Hydroxylamin besitze die Constitution



sei also ein Derivat fünfwerthigen Stickstoffs, hinfällig. Das ganze spectrometrische Verhalten der Hydroxylamine bestätigte vielmehr die auch aus chemischen Gründen wahrscheinliche Anwesenheit einer

¹⁾ Man könnte auch die Constanten des Aethylhydroxylamins corrigiren, indem man zu denjenigen des nächst niederen Homologen die spectrometrischen Aequivalente für CH_2 addirt. Durch Heranziehung der so verbesserten Werthe würde aber das Endresultat nicht merklich geändert.

²⁾ Berechnet aus $4.47 - 2.21$, d. h. Mol.-Refr. des Stickoxyds minus der halben Mol.-Refr. des freien Stickstoffgases. Zur Ableitung der fehlenden Werthe für r_{α} und $r_{\gamma} - r_{\alpha}$ mangeln die experimentellen Daten. Vergl. meine oben citirte Arbeit über die Gase.

Hydroxylgruppe. Es dürfte dies meines Wissens die erste physikalisch-chemische Bestätigung der gewöhnlich gebräuchlichen Hydroxylaminformel



sein.

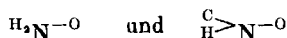
Auf Grund der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass den Wasserstoffatomen in den Hydroxylaminen dieselben spectrometrischen Werthe zukommen, welche dieses einwerthige Element in allen übrigen anorganischen und organischen Verbindungen und auch im freien Wasserstoffgase besitzt, lässt sich nunmehr die Atomrefraction und -dispersion des Stickstoffs in den Hydroxylaminen ableiten, indem wir für den Sauerstoff in der Bindungsform



die vorher abgeleiteten Mittelwerthe einführen:

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Hydroxylamin	H_2NOH	7.193	7.228	0.190
	H_3O	4.844	4.718	0.123
	N	2.349	2.510	0.067
Methylhydroxylamin	$\text{CH}_3 \cdot \text{HNOH}$	11.740	11.800	0.310
	CH_5O	9.415	9.321	0.234
	N	2.325	2.479	0.076

Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffatoms in den beiden Hydroxylaminen oder in den Bindungsformen



sind augenscheinlich fast identisch und sie fallen bemerkenswerther Weise auch nahezu vollständig zusammen mit denjenigen, welche sich aus dem Ammoniak ableiten lassen:

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Ammoniak	H_3N	5.630	5.650	0.180
	H_3	3.309	3.153	0.108
	N	2.321	2.497	0.072

Wir dürfen daher die Mittelwerthe aus allen drei Serien als die der Wahrheit jedenfalls sehr nahe kommenden spectrometrischen Constanten des Stickstoffatoms im Ammoniak und den Hydroxylaminen, welchem Atom das Symbol

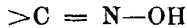


beigelegt sein möge, annehmen, und zwar:

$$\text{H}_2\text{N}-\text{O} = \begin{array}{ccc} r_\alpha & r_{\text{Na}} & r_\gamma - r_\alpha \\ 2.332 & 2.495 & 0.072 \end{array}$$

Nachdem wir im vorstehenden für die Hydroxylamine die spectrometrischen Constanten sowohl des Sauerstoffs als auch des Stickstoffs

abgeleitet haben, liegen nunmehr, und zwar jetzt erst, alle Elemente in unserer Hand, zur Beantwortung der fundamentalen Frage, ob in den Oximen



der doppelten Bindung spectrometrisch in Betracht fallende Incremente zukommen.

Dieser wichtige Gegenstand soll in einer späteren Mittheilung behandelt werden.

Heidelberg, im October 1893.

485. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle: Die Chemie der Pflanzenfasern. Cellulosen, Oxycellulosen, Lignocellulosen. (Eingegangen am 5. October).

In einer Reihe von Abhandlungen 1880—93 haben wir uns mit speciellen Punkten in der Chemie der Bestandtheile der Pflanzenfasern beschäftigt. Unsere neueren Untersuchungen haben Thatsachen ergeben, die es uns ermöglichen, jene früheren Arbeiten zu einer vollständigeren Beschreibung der Lignocellulosen zusammenzufassen und gleichzeitig über den wahrscheinlichen Zusammenhang des Processes der Holzbildung mit der allgemeinen Chemie der Cellulosen durch deren oxydirte Abkömmlinge oder Oxycellulosen, Rechenschaft zu geben.

Ohne irgend welche endgültigen Schlüsse betreffs der genetischen Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern dieser verschiedenen Gruppen zu ziehen, werden wir im Stande sein, zu zeigen, dass in der Jutefaser, dem einfachsten Typus der Verholzung, die charakteristische Keto-*R*-Hexengruppe mit der normalen Cellulose der Faser durch eine Reihe von oxydirten und condensirten Abkömmlingen verknüpft ist, welche in ihrer constitutionellen Beschaffenheit einerseits mit der Cellulose und andererseits mit dem *R*-Hexenbestandtheil in solcher Beziehung stehen, dass dadurch die Annahme einer Reihe von Uebergängen aus dem einen äussersten Gliede zum andern nahe gelegt wird.

Wie bekannt, werden die nicht celluloseartigen Bestandtheile der Jute durch verschiedene Behandlungsweisen, welche die Cellulose mehr oder weniger unangegriffen lassen, in lösliche Derivate umgewandelt. So werden die Keto-*R*-Hexengruppen durch Chlorgas in Chinonchloride übergeführt, welche in Natriumsulfidlösung löslich sind. Der bei dieser Behandlung verbleibende Rückstand ist eine glänzend weisse Cellulose, welche die äusseren Eigenschaften der ursprünglichen Faser beibehalten hat und deren Menge 75—80 pCt. vom anfänglichen