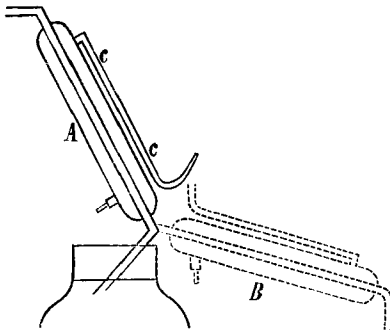


475. J. J. L. van Rijn: Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates.

(Eingegangen am 1. Octob.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Um einen Liebig'schen Kühler gleichzeitig als Rückflusskühler verwenden zu können, habe ich folgende Aenderung in der Construction getroffen: Das eine Rohrende wird ungefähr um  $120^{\circ}$  umgebogen, der Kork, in welchem der Kühler angebracht werden soll,



wird schräg durchbohrt und der umgebogene Theil des Kühlers hineingesteckt, wie in der Zeichnung A angegeben ist. Die abgekühlte Flüssigkeit wird auf diese Weise in den Apparat (Kölbchen oder Extractionsapparat) zurückfließen. Dreht man jetzt den Kühlapparat im Kork um die Axe des umgebogenen Rohrendes um  $180^{\circ}$ , so wird die abgekühlte Flüssigkeit aus B ablaufen. Damit der Kühlapparat mit Wasser gefüllt bleibt, kann man an den Einflussstellen ein umgebogenes Rohr c-c anbringen, wodurch ausserdem noch das Umdrehen des Apparates erleichtert wird, da die zur Zu- und Ableitung des Wassers nothwendigen Gummiröhren im anderen Falle hinderlich sind.

476. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

Dritte Mittheilung<sup>1)</sup>.

[Auszug aus Zeitschr. physik. Chem. 16, 193 und 226 (1895).]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Die Ermittlung des spectrochemischen Zusammenhangs unter den zahllosen Verbindungen des Stickstoffs und die Feststellung der Constanten dieses Elements in seinen so mannigfaltigen Combinationsformen durfte von vornherein als lohnendes und künftigen Forschungen im Gebiete der Stickstoffchemie nutzbringendes Unternehmen gelten. Allein nicht minder gewiss waren die Schwierigkeiten, die in der zweckentsprechenden Auswahl des Stoffes, namentlich aber auch in

<sup>1)</sup> Erste, vorläufige Mittheilung: diese Berichte 26, 806 (1893); zweite Mittheilung: Ueber einige Eigenschaften und die Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen, a. a. O. 2508.

der Beschaffung desselben zu erwarten waren. Dankbar gedenke ich daher der vielseitigen Hülfe, welche mir von geschätzten Fachgenossen durch Ueberlassung zahlreicher und kostbaren Untersuchungsmaterials zu Theil geworden ist.

In dieser Weise haben zu dem bisher in der Zeitschrift für physikalische Chemie veröffentlichten und 132 Körper umfassenden Thatsachenbestand freundlich beigetragen die HH. E. Bamberger, A. Berg und F. Chancel, L. Claisen, Th. Curtius, A. Falck, die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, S. Gabriel, L. Gattermann, P. Jacobson, A. Häuptli, O. Hinsberg, S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, A. Ladenburg, A. Pinner, H. von Pechmann und C. Stoehr. Ein inzwischen weiter angewachsenes, umfangreiches Material, bei dessen Herbeischaffung mir wieder viele Fachgenossen behülflich gewesen sind, soll demnächst publicirt werden.

Die Messungen, nur an sorgfältigst gereinigten Präparaten ausgeführt, geschahen mit Hülfe ausgezeichnet feiner Instrumente<sup>1)</sup>, so dass die erzielte Genauigkeit die zur Zeit überhaupt erreichbare darstellt. Es wurde ausser Siedepunkt, Schmelzpunkt und Dichte noch der Brechungsindex für sechs verschiedene Lichtarten bestimmt und die Molekularrefraction  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$  für die Linie  $\alpha$  des Wasserstoffspectrums und für Natriumlicht, sowie die Molekulardispersion  $\left(\frac{n^2\gamma-1}{n^2\gamma+2} - \frac{n^2\alpha-1}{n^2\alpha+2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$  berechnet. Diese beiden Ausdrücke sind bekanntlich die einzigen, auch bei verschiedenen Aggregatzuständen nahezu constanten und eben aus diesem hier maassgebenden Gesichtspunkte wurden sie allein den Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Der erste Gegenstand, welcher einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde, war der Einfluss der Isomerie. Zu diesem Zwecke diente ein Material von 58 isomeren Stickstoffverbindungen, welches die folgenden, in dieser Mittheilung kurz zusammengefassten Ergebnisse lieferte.

#### A. Sättigungsisomere Verbindungen.

Derartige Isomere besitzen niemals auch nur annähernd gleiches Refractions- oder Dispersionsvermögen, wie auch ihr übriges Verhalten meist starke Abweichungen zeigt. Bei den verschiedenen Klassen solcher Körper ergaben sich indessen nachstehende regelmässige Beziehungen:

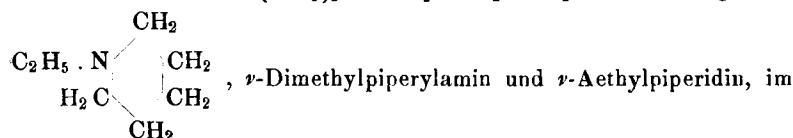
<sup>1)</sup> Unter Anderen eines neu construirten Pulfrich'schen Totalreflectometers, welches auf meine Veranlassung nunmehr auch für Wasserstofflicht adaptirt worden ist und jetzt in dieser bedeutend erweiterten Leistungsfähigkeit von der Firma Carl Zeiss in Jena angefertigt wird.

1. Bei den Nitroverbindungen ist die molekulare Refraction und Dispersion kleiner, dagegen sind Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices grösser als bei den isomeren Nitriten.

2. Bei den Pyridinabkömmlingen sind alle die genannten physikalischen Constanten erheblich kleiner als bei irgend welchen Isomeren der aromatischen Reihe (z. B. Picolin gegenüber Anilin), ebenso verhalten sich Pyrazine gegenüber isomeren aromatischen Hydrazinen.

3. Eine sogenannte dreifache Stickstoffkohlenstoffbindung (Nitrilbindung) ist in Bezug auf Refractions- und Dispersionsvermögen weder zwei sogen. doppelten Stickstoffkohlenstoffbindungen (Carbimbindung), noch zwei Aethylenbindungen gleichwerthig.

4. Gesättigte, heterocyclische Stickstoffverbindungen (wie Piperidin) besitzen kleineres Refractions- und Dispersionsvermögen, aber höheren Siedepunkt, höhere Dichte und Brechungsindices als isomere olefinische Körper und verhalten sich demnach den übrigen (stickstofffreien) heterocyclischen und homocyclischen Kohlenstoffverbindungen ganz analog. Als interessantes Beispiel seien hier die Zahlen für die Isomeren  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$  und



Vergleich mit Hexylen und Hexahydrobenzol zusammengestellt:

	Siedep.	$d_4^{20}$	$n_D$	$M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Hexylen . . . . .	68°	0.6825	1.3939	29.45	0.92
Hexahydrobenzol <sup>1)</sup> . . . . .	79°	0.790	1.426	27.56	0.67
$\nu$ -Dimethylpiperylamin . . . . .	117°	0.7577	1.4194	37.65	1.20
$\nu$ -Aethylpiperidin . . . . .	128°	0.8249	1.4419	36.19	1.03

5. Die Gegenwart von Aethylenbindungen beeinflusst die Grössenordnung der Molekularrefraction und -dispersion auch bei den Stickstoffverbindungen in entscheidender Weise, wie schon aus Vorstehendem ersichtlich, und erhöht diese Constanten in stärkerem Maasse als irgend welche anderen Bindungsweisen.

<sup>1)</sup> Die Constanten für Hexylen und Hexahydrobenzol (Hexamethylen) sind meiner Untersuchung über die Constitution des Benzols, Journ. f. prakt. Chem. 49, 240, 250, 251 (1894) entnommen, bis auf den von Baeyer mitgetheilten Siedepunkt des Hexahydrobenzols: Ann. d. Chem. 278, 115 (1894). Seither sind die von mir für das Hexamethylen theoretisch abgeleiteten Constanten von Hrn. N. Zelinsky, diese Berichte 28, 1024 (1895), experimentell bestimmt und in befriedigendem Maasse bestätigt gefunden worden.

## B. Stellungsisomere Körper.

Derartige Verbindungen des Stickstoffs verhalten sich spectrometrisch nicht in allen Fällen gleich, sie lassen sich vielmehr eintheilen in solche von annähernd identischem und in solche von abweichendem Refractions- und Dispersionsvermögen.

1. In die erstere Kategorie gehören die isomeren **Ketoxime**, **Aldoxime** und, wie es scheint, auch die **Aldoxim-Sauerstoffäther**. Diese in Bezug auf Molekularrefraction und -dispersion nicht bemerkbar differirenden Verbindungen unterscheiden sich dagegen in den übrigen physikalischen Eigenschaften derart, dass Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices bei den Ketoximen stets höher sind als bei isomeren Aldoximen oder deren Sauerstoffäthern.

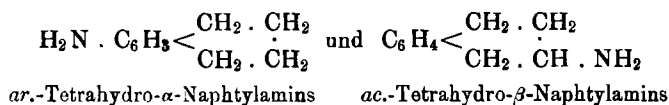
2. Von den stellungsisomeren Aminen sind gewisse Arten *isoplectrisch*, d. h. sie zeigen gleiches oder annähernd gleiches Refractions- und Dispersionsvermögen, andere sind *heterospectrisch*.

*Isoplectrisch* sind die *zweigisomeren* Amine. Als solche bezeichne ich diejenigen, in welchen sich eine gleiche Anzahl gleich gesättigter und gleich grosser Radicale von dem Stickstoffstamme abzweigen und bei denen also die Isomerie lediglich in einer verschiedenen Gruppierung der Atome innerhalb der abgezweigten Kohlenstoffreste besteht. Dahin gehören also z. B. die isomeren Butylamine, Toluidine, Xylidine etc.

3. *Kernisomere* Amine, wie z. B. Benzylamin und Toluidin, Isochinolin und Chinolin u. s. w., in welchen der Stickstoff mittelbar oder unmittelbar mit dem aromatischen Kern verbunden ist, sind dagegen *heterospectrisch*. Kernisomer und heterospectrisch sind ferner auch Cyanverbindungen von der Art wie Benzylcyanid und Tolu-nitril. Dahin gehören wahrscheinlich auch solche isomeren Amine wie 3-Aminopropen (Allylamin) und 2-Aminopropen, in denen der Stickstoff in einem Falle mit dem paraffinischen Reste C. C, im anderen mit dem olefinischen C : C vereinigt ist.

Von allen derartigen Kernisomeren besitzt dasjenige grösseres Refractions- und Dispersionsvermögen, in welchem der Stickstoff unmittelbar mit dem ungesättigten Radical verknüpft ist.

Zur Illustration dieses wichtigen und folgenreichen Satzes mögen hier die Constanten des



im Vergleich mit denjenigen der Toluidine und des ihnen isomeren Benzylamins zusammengestellt werden.

	Siedep.	$d_4^{20}$	$n_D$	$M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
<i>ac.</i> -Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamin	250°	1.0317	1.5557	45.88	1.88
<i>ar.</i> -Tetrahydro- $\alpha$ -Naphthylamin	273°	1.0573	1.5839	46.66	2.20
Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 - NH_2$	185°	0.9822	1.5392	34.12	1.48
<i>o</i> -Toluidin $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_4 \\ \backslash NH_2 \end{array} \right.$	198.5°	0.9986	1.5665	34.98	1.89
<i>m</i> -Toluidin $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_4 \\ \backslash NH_2 \end{array} \right.$	197°	0.9986	1.5647	34.97	1.91
<i>p</i> -Toluidin <sup>1)</sup> $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_4 \\ \backslash NH_2 \end{array} \right.$	198°	—	—	35.58	1.94

Vergleicht man zunächst die beiden Naphtalinabkömmlinge mit einander, so findet man, dass bei der alicyclischen  $\beta$ -Verbindung das Refractions- und Dispersionsvermögen kleiner ist als bei der isomeren aromatischen  $\alpha$ -Verbindung und es zeigt sich ferner auch Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt der beiden Körper in demselben Verhältniss stehend. Bei dem Benzylamin, in welchem der Stickstoff, wie in dem  $\beta$ -Naphthylaminderivat, sich in der aliphatischen Seitenkette befindet, sind nun ebenfalls sowohl Molekularrefraction und -dispersion, als auch Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt viel niedriger also in den isomeren Toluidinen, welche den Stickstoff, wie der Abkömmling des  $\alpha$ -Naphthylamins, direct mit dem aromatischen Kern verbunden enthalten.

Die grosse Verschiedenheit, welche von Bamberger in seinen wohlbekanntesten Untersuchungen betreffs der chemischen Natur des *ac.*-Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamins und des *ar.*-Tetrahydro- $\alpha$ -Naphthylamins nachgewiesen wurde, finden wir also auch in den sämtlichen physikalischen Eigenschaften dieser Isomeren wieder. Aber noch mehr: es zeigt sich ferner die merkwürdige Parallele zwischen dem *ac.*-Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamin und dem Benzylamin einerseits, zwischen dem *ar.*-Tetrahydro- $\alpha$ -Naphthylamin und den Toluidinen andererseits, wie im chemischen, so auch, und zwar gleich frappant, im gesammten physikalischen Verhalten dieser Körper.

4. Stammisomere Amine sind ebenfalls *heterospectrisch*, d. h. solche Amine, in denen die Anzahl der mit dem Stickstoffstamme verbundenen Kohlenwasserstoffreste eine verschiedene ist, wie in  $(C_3H_7)NH_2$ ,  $(CH_3)(C_2H_5)NH$  und  $(CH_3)_3N$ . Die Stammisomerie der Amine ist dadurch charakterisirt, dass Refractions- und Dispersionsvermögen um so grösser, Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices dagegen um so kleiner werden, je mehr Kohlenstoffatome sich mit dem Stickstoff direct vereinigen <sup>2)</sup>. Primäre, secundäre und tertiäre

<sup>1)</sup> Dichte und Brechungsindices des festen *p*-Toluidins, welche bei viel höherer Temperatur (59°) bestimmt wurden, sind aus diesem Grunde hier nicht vergleichbar.

<sup>2)</sup> Eine analoge Correlation zwischen Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex findet auch, wie ich früher nachgewiesen habe (Ann. d. Chem. 203, 16 und 20 [1880], bei der Abzweigung von Kohlenwasserstoffresten vom

Amine unterscheiden sich also, wenn stellungsisomer, in zweifacher Weise scharf von einander, indem tertiäre Amine das grösste, primäre Amine das kleinste Refractions- und Dispersionsvermögen zeigen, während Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex in umgekehrter Grössenordnung stehen. Die isomeren secundären Amine nehmen in allen diesen physikalischen Eigenschaften eine Mittelstellung ein.

---

Auf Grund dieser näheren Kenntniss der Isomerieeinflüsse wurde nun der Plan für die fortzuschreitenden Untersuchungen entworfen, welcher in den folgenden Abhandlungen zur Entwicklung kommen wird.

Heidelberg, im September 1895.

---

#### 477. J. W. Brühl: Spectrochemie des Stickstoffs.

Vierte Mittheilung.

[Auszug aus der Zeitschr. physikal. Chem. 16, 497 (1895).]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

#### Die spectrometrischen Constanten des Stickstoffs in den Aminen.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie ergab sich bereits mit Bestimmtheit, dass die spectrometrischen Eigenschaften des Stickstoffatoms selbst in verhältnissmässig so einfachen Körpern wie in den Aminen nicht unabhängig sind von der näheren Beschaffenheit der betreffenden Verbindungen. Dass z. B. die Natur der Amine als primär, secundär und tertiär nicht ohne entscheidende Einwirkung ist, war ohne Weiteres ersichtlich und ebenso waren verschiedene Einflüsse der Structur der Substituenten unverkennbar. Es handelte sich nun zunächst darum, festzustellen, ob hier regelmässige und quantitativ constante Beziehungen obwalten.

#### Primäre Amine.

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Resultate vollständig zusammengestellt, welche die primären Amine der Fettreihe und solche olefinischen, in denen das mit dem Stickstoff direct vereinigte Kohlenstoffatom ein gesättigtes, aliphatisches ist, ergaben.

---

Kohlenstoffatom statt. Molekularrefraction und -dispersion sind aber in diesem Falle unabhängig von der Anzahl der abgezwigten Radicale und bei hierhergehörigen Isomeren nicht merkbar verschieden. Der Stickstoff ist also erheblich empfindlicher gegen constitutive Einflüsse als der Kohlenstoff.