

cyanblau gefärbten besteht aber darin, dass letzteres roth fluorescirt oder irisirt. —

Die durch die Einwirkung von Kalium- und Natrium-Dampf hergestellten gefärbten Haloïdverbindungen stimmen in so wesentlichen Eigenschaften mit den durch Kathodenstrahlen erzeugten farbigen Producten überein, dass an ihrer Identität mit den letztgenannten wohl kaum gezweifelt werden kann. Ebenso erscheint mir die Gleichartigkeit des künstlich gefärbten mit dem natürlich gefärbten blauen Steinsalz sehr wahrscheinlich gemacht.

Klaren Flussspathkrystallen, die unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen sich leicht oberflächlich bläulich-violet färben¹⁾, durch Kalium- oder Natrium-Dampf einen Farbton zu ertheilen, ist mir bislang nicht gelungen.

Braunschweig.

26. J. W. Brühl: Spectrometrische Bestimmungen.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Zum Zwecke einer Untersuchung, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet wird, habe ich die spectrometrische Bestimmung einer Anzahl von Körpern ausgeführt und theile im Vorliegenden die Resultate dieser Messungen mit. Einige von den Versuchsobjecten verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Collegen A. P. N. Franchimont und C. A. Lobry de Bruyn, welche die Präparate eigens für meine Untersuchungen in besonderer Reinheit darzustellen die Güte hatten. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Freunden auch an dieser Stelle den gebührenden Dank auszusprechen.

Ich stelle im Folgenden das zur Charakterisirung des Beobachtungsmateriales Erforderliche zusammen.

Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$.

Dieser im Nachstehenden benutzte Körper wurde, obwohl früher bereits von Anderen mehrfach gemessen, nochmals an einem sehr reinen, über Natrium destillirten Präparate bestimmt, insbesondere, um die von der Verschiedenheit des Materiales herrührenden Versuchsfehler auch hier festzustellen. Im Folgenden sind die Dichte d_t^* , die Brechungsindices n bei der Temperatur t , die spezifische Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}$ und die spezifische Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ angeführt.

Die molekularen Constanten $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{M}$ und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ sind zugleich mit denjenigen eines älteren Vergleichspräparates in der unten

¹⁾ Vergl. Elster und Geitel, Wied. Ann. 59, 493 (1896).

stehenden Tabelle vereinigt, welche auch für alle übrigen Versuchsobjecte die Molekular-Refraction und -Dispersion enthält. Der untersuchte Aethyläther ergab:

$d_{4}^{17.1}$	n_{Li}	$n_{H_{\alpha}}$	n_{Na}	n_{Ti}	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.7183	1.35216	1.35246	1.35424	1.35616	1.35854	1.36189
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.3014 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.3028 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0073.$						

Methylal, $CH_3(OCH_3)_2$.

Auch diese Verbindung ist schon früher, und zwar von mir, bestimmt worden. Eine neue Probe, von Kahlbaum bezogen und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, destillirte vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen $41.3-41.8^{\circ}$, davon etwa $\frac{4}{5}$ bei 41.3 bis 41.7° , Barom. 749.8 mm. Dieser Antheil lieferte folgende Constanten:

$d_{4}^{18.2}$	n_{Li}	$n_{H_{\alpha}}$	n_{Na}	n_{Ti}	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.8621	1.35199	1.35229	1.35397	1.35585	1.35801	1.36122
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2511 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.2521 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0057.$						

Orthoameisensäureäther, $HC(OC_2H_5)_3$.

Präparat von Kahlbaum, mit Natriumsulfat getrocknet und fractionirt. Sdp. $145-145.5^{\circ}$, Barom. 747.5 mm.

$d_{4}^{18.8}$	n_{Li}	$n_{H_{\alpha}}$	n_{Na}	n_{Ti}	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.8971	1.38997	1.39034	1.39218	1.39420	1.39676	1.40044
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2645 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.2656 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0060.$						

Orthokohlensäureäther, $C(OC_2H_5)_4$.

Hr. Dr. A. Bannow hatte die Freundlichkeit diesen Körper für mich darzustellen. Die kleine, mir zur Verfügung stehende Menge (7 g) wurde nach dem Trocknen mit geschmolzenem Natriumsulfat wiederholt in vacuo fractionirt, und der zwischen $67.2-68.7^{\circ}$, Barom. 28 mm siedende Antheil zu den Messungen benutzt.

$d_{4}^{18.5}$	n_{Li}	$n_{H_{\alpha}}$	n_{Na}	n_{Ti}	$n_{H_{\beta}}$	$n_{H_{\gamma}}$
0.9197	1.39139	1.39179	1.39354	1.39565	1.39803	1.40151
$\mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2588 \quad \mathfrak{R}_{Na} = 0.2598 \quad \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0057.$						

Hydrazin, $H_2N \cdot NH_2$.

Hrn. Lobry de Bruyn verdanke ich eine Probe reinen Hydrazins. Das in einem mit Wasserstoff gefüllten und zugeschmolzenen Glasrohr enthaltene Präparat stellte eine absolut farblose und klare Flüssigkeit dar. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck vorhanden. Die Flüssigkeit besass einen schwach ammoniakalischen Geruch und rauchte an der Luft. Der Schmelzpunkt war gegen 2° gelegen, der Sdp. 113.5° , Barom. 761.5 mm. Um die Oxydation während der optischen Bestimmungen zu verhindern, waren die Gläsplatten

des Beobachtungsprismas mit Paraffin angekittet, und das Thermometer mittels eines an dasselbe und an das Prisma angeschmolzenen Paraffinstopfens befestigt. Das Paraffin blieb unangegriffen. Auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes im enghalsigen Pyknometerfläschchen bot keinerlei Schwierigkeiten. Es fand keine durch Entwicklung von Stickstoffgas bemerkbare Oxydation statt, weder bei 0° noch bei gewöhnlicher Temperatur. Folgende Constanten wurden beobachtet:

$d_4^{22.3}$	n_{Li}	$n_{H\alpha}$	n_{Na}	n_{Ti}	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$
1.0065	1.46624	1.46675	1.46979	1.47305	1.47715	1.48327
$d_4^{0.2} = 1.0256$						
$\mathfrak{N}_z = 0.2756$		$\mathfrak{N}_{Na} = 0.2771$		$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_z = 0.0083.$		

Mit diesen Zahlen stimmen die von Hrn. Lobry de Bruyn ¹⁾ mitgetheilten Beobachtungen des Hrn. Eykman sehr gut überein, welcher fand:

$$d_4^{17.5} = 1.0114 \quad n_{H_z} = 1.46953,$$

woraus sich $\mathfrak{N}_z = 8.82$ ergibt, während meine Messungen ebenfalls zu dem Werthe $\mathfrak{N}_z = 8.82$ führen.

as. Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2N \cdot NH_2$.

Von Hrn. Franchimont wurden mir zwei Proben dieser kostbaren Verbindung, beide noch etwas wasserhaltig, zur Verfügung gestellt. Eine Entwässerung mit geschmolzenem Natriumhydroxyd fand in der Kälte nicht statt, dagegen erfolgte eine solche beim Kochen, gerade so wie bei dem Aethylendiaminhydrat und anderen Hydraten von Aminen. Jede der Proben wurde daher in dieser Weise behandelt, und da sie hierdurch gleichen Siedepunkt erlangten, so wurden sie vereinigt und noch wiederholt über geschmolzenem Natron destillirt, so lange, bis dieses vollkommen trocken blieb. Schliesslich ging alles innerhalb 59.2°—63.9° über, hiervon etwa $\frac{4}{5}$ bei 62.2°—63.9°, Barom. 752.5 mm, welche Fraction, eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, zu den Messungen benutzt wurde.

$d_4^{22.3}$	n_{Li}	$n_{H\alpha}$	n_{Na}	n_{Ti}	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$
0.7914	1.40444	1.40503	1.40753	1.41050	1.41429	1.41990
$\mathfrak{N}_z = 0.3097$		$\mathfrak{N}_{Na} = 0.3114$		$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_z = 0.0100.$		

norm. Butylmethylamin, $(C_4H_9)(CH_3)NH$.

Diese von Hrn. H. van Erp in Hrn. Franchimont's Laboratorium aus dem correspondirenden Nitramin dargestellte Substanz war mir in reinem Zustande übersandt worden. Die farblose Flüssigkeit siedete nach den mir gemachten Mittheilungen bei 90.5—91.5°, Barom.

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 177 (1896).

764 mm, und besass das specifische Gewicht $d^{15} = 0.7375$. Ich beobachtete folgende Constanten:

$d_4^{18.1}$	n_{Li}	n_{H_α}	n_{Na}	n_{Ti}	n_{H_β}	n_{H_γ}
0.7363	1.39921	1.39950	1.40180	1.40420	1.40708	1.41145
	$\mathfrak{R}_\alpha = 0.3289$	$\mathfrak{R}_{Na} = 0.3306$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha = 0.0086$			

as. norm. Butylmethylhydrazin, $(C_4H_9)(CH_3)N \cdot NH_2$.

Ebenfalls im Laboratorium des Hrn. Franchimont von Hrn. H. van Erp frisch dargestellt, aus dem entsprechenden Nitramin, welches durch Butylierung des Methylnitramins erhalten worden war. Die eingeschmolzene, farblose Flüssigkeit war als wasserfrei bezeichnet, vom Siedepunkt 50.5—51°, Barom. 38 mm und vom specifischen Gewicht $d_4^{15} = 0.8092$.

Meine Messungen, bei welchen übrigens die Bestimmung der Dichte durch Entwicklung von Gasbläschen (Oxydation zu Stickstoff?) erschwert wurde, ergaben folgende Werthe:

$d_4^{21.3}$	n_{Li}	n_{H_α}	n_{Na}	n_{Ti}	n_{H_β}	n_{H_γ}
0.8040	1.42280	1.42330	1.42586	1.42853	1.43196	1.43703
	$\mathfrak{R}_\alpha = 0.3169$	$\mathfrak{R}_{Na} = 0.3186$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha = 0.0090$.			

In der nachstehenden Tabelle sind die molekularen Refractionen und Dispersionen der angeführten Verbindungen vereinigt. Ausserdem sind die entsprechenden Constanten für eine Reihe anderer Körper, welche in der folgenden Abhandlung benutzt werden, zugleich mit den erforderlichen Literaturnachweisen hier zusammengestellt.

		\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	22.31	22.41	0.53
do. ¹⁾	do.	22.31	22.37	0.55
Methylal	$CH_2(OC_2H_5)_2$	19.08	19.16	0.43
do. ²⁾	do.	19.10	19.17	0.44
Orthoameisensäureäther	$CH(OC_2H_5)_3$	39.14	39.30	0.89
Orthokohlensäureäther	$C(OC_2H_5)_4$	49.69	49.89	1.09
Hydrazin	$H_2N \cdot NH_2$	8.82	8.87	0.27
as. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2N \cdot NH_2$	18.58	18.68	0.60
norm. Butylmethylamin	$(C_4H_9)(CH_3)NH_2$	28.61	28.76	0.76
as. norm. Butylmethyl-				
hydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N \cdot NH_2$	32.32	32.50	0.92
Stickstoffgas ³⁾	N_2	—	4.42	—
Wasser ⁴⁾	H_2O	3.69	3.71	0.09

¹⁾ H. Landolt, Pogg. Ann. 122, 556 (1864).

²⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 203, 12 (1881).

³⁾ Mittelwerthe aus den Bestimmungen aller Beobachter, vergl. Z. physik. Chem. 7, 25 (1891).

⁴⁾ H. Landolt, Pogg. Ann. 117, 361 (1862).

		M_{α}	M_{Na}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ammoniak ¹⁾	H_3N	5.63	5.65	0.18
Hydroxylamin ²⁾	$H_2N \cdot OH$	7.19	7.23	0.19
β -Methylhydroxylamin ³⁾	$(CH_3)HN \cdot OH$	11.74	11.80	0.31
Propyläthyläther ³⁾	$(C_3H_7)(C_2H_5)O$	26.79	26.86	0.66
Acetal ⁴⁾	$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$	32.88	32.96	0.77
Hydrazinhydrat ⁵⁾	$H_2N \cdot NH_2 + H_2O$	—	12.44	—
Methylamin ⁶⁾	$CH_3 \cdot NH_2$	10.23	10.25	0.29
Dimethylamin ⁷⁾	$(CH_3)_2NH$	14.93	14.99	0.44
Aethylendiamin ⁸⁾	$C_2H_4(NH_2)_2$	18.12	18.22	0.52
Aethylendiaminhydrat ⁹⁾	$C_2H_4(NH_2)_2 + H_2O$	21.65	21.76	0.59
DiazoessigsäuresAethyl ⁸⁾	$N_2CH \cdot CO_2C_2H_5$	28.47	28.71	1.37
Anilin ³⁾	$C_6H_5 \cdot NH_2$	30.27	30.56	1.74
Methylanilin ⁹⁾	$(C_6H_5)(CH_3)NH$	35.30	35.65	2.02
Phenylhydrazin ⁹⁾	$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$	33.71	34.02	1.90
as. Methylphenyl- hydrazin ⁹⁾	$(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH_2$	38.86	39.23	2.25

Heidelberg, im December 1896.

27. J. W. Brühl: Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser.
(Eingegangen am 8. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Grund des gesammten chemischen und physikalischen Verhaltens des Wasserstoffhyperoxydes den Schluss gezogen, dass dieser Körper nicht, wie dies bisher gewöhnlich angenommen wurde, durch Zusammenfügen zweier Wasserreste, entsprechend der Formel $HO \cdot OH$, gebildet sein kann. Ich versuchte zugleich nachzuweisen, dass die Constitution dieser Verbindung durch das Symbol $HO : OH$ in einer den Thatsachen mehr Rechnung tragenden Weise ausgedrückt wird ¹⁰⁾. Als bedeutsamste Consequenz der damit

¹⁾ Mittelwerthe aus den Bestimmungen aller Beobachter, vergl. Z. physik. Chem. 7, 25 und diese Berichte 26, 2517 (1893).

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2513.

³⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 200, 179 (1880).

⁴⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 203, 25 (1880).

⁵⁾ R. Bach, Z. physik. Chem. 9, 258 (1892).

⁶⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2517 (1893) und Z. physik. Chem. 16, 193 (1895), interpolirt aus den primären Aminen.

⁷⁾ Interpolirt aus Diäthylamin, J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 221.

⁸⁾ J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 221.

⁹⁾ J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 223.

¹⁰⁾ Diese Berichte 28, 2847 (1895).