

452. H. Landolt: Ueber das Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Das optische Drehungsvermögen von Krystallen ist bis dahin immer auf die Weise untersucht worden, dass man die letzteren entweder im natürlichen Zustande oder als geschliffene Platten in den Polarisationsapparat brachte. Es bot nun Interesse zu prüfen, wie die Krystalle sich verhalten, wenn sie in gepulverter Form angewandt werden, und zwar suspendirt in einer nicht lösenden Flüssigkeit, welche genau den gleichen Brechungsexponenten besitzt, so dass ein durchsichtiges Medium entsteht. Die Frage war, ob unter diesen Umständen das Drehvermögen der Theilchen noch in derselben Stärke vorhanden ist, wie in den grossen Krystallen, oder ob es verschwindet, wenn die Verkleinerung einen bestimmten Grad erreicht hat. Das Letztere tritt bekanntlich ein, sowie durch Ueberführen in den gelösten Zustand die Krystallmoleküle zerstört werden.

Für solche Versuche mussten selbstverständlich isotrope Krystalle, wie Natriumchlorat und -bromat, Natriumsulfantimoniat, Uranylatriumacetat und Borneocampher am geeignetsten sein. Bis jetzt habe ich allein rechts- und linksdrehendes Natriumchlorat benutzt, von welchem Hr. von Seherr-Thoss hierselbst, sowie Hr. Dr. Wulff in Schwerin die Gefälligkeit hatten, mir grosse, nur Würfelflächen zeigende Krystalle zuzustellen.

Das Pulvern geschah in einer Achatreibschale mit gut passendem Pistill, und zwar in kleinen Mengen von 2 bis 3 deg. Nach etwa 5 Minuten langem Reiben zeigte die Betrachtung unter dem Mikroskop bei 360facher Vergrösserung, dass das Pulver theils aus abgerundeten Körnchen, theils scharfkantigen Bruchstücken bestand, deren Durchmesser bei mindestens $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge zwischen den Grenzen 0.01 mm und 0.05 mm schwankte. Durch fortgesetztes Reiben wurden ferner feinere Pulver von 0.004 mm bis 0.012 mm Korngrösse hergestellt. — Die Benutzung einer Zulkowsky'schen Mineralmühle erwies sich bei Natriumchlorat als ungeeignet, da die Theilchen zusammenbacken und nicht rollen. Ebenso hatten Versuche, die Pulver in absolutem Alkohol zu schlümmen, keinen befriedigenden Erfolg, weil das Salz darin nicht ganz unlöslich ist, und durch Auskristallisiren leicht wieder grössere Partikel entstehen können.

Zur Bestimmung des mittleren Korndurchmessers feiner Pulver hat mir Hr. Prof. G. Quincke in Heidelberg eine hübsche Methode mitgetheilt, welche darin besteht, dass man eine Glasplatte gleichmässig mit dem Pulver bestaubt und durch dieselbe im verdunkelten Zimmer nach einer in deutlicher Sehweite aufgestellten kleinen Natriumflamme blickt. Die letztere erscheint dann von einer Aureole

umgeben, deren Durchmesser von der Grösse der Körnchen abhängt. Zweckmässig ist es, zwei neben einander befindliche Natriumlampen anzuwenden, welche aus kleinen Bunsen'schen Brennern bestehen, an denen ein schmaler Blechschirm mit etwa 5 mm weiter runder Oeffnung und ferner der eine Kochsalzperle tragende Platindraht befestigt ist. Wenn man dann die eine Lampe der anderen so weit zuschiebt, dass die Ränder der beiden kreisförmigen Aureolen sich soeben berühren, lässt sich nachher durch Messen des Abstandes der Diaphragmenmittelpunkte leicht der Radius einer Aureole bestimmen. Wird dieser mit r bezeichnet und ist ferner: E die Entfernung zwischen den Flammen und der dicht vor das Auge gehaltenen Platte, λ die Wellenlänge des Natriumlichtes in Luft (0.00059 mm), β der Winkel, welchen die von der Mitte und dem Rande einer Aureole nach dem Auge gehenden Strahlen einschliessen, und endlich D der mittlere Durchmesser der Körnchen, so ist nach den Gesetzen der Lichtbeugung:

$$\sin \beta = \frac{\lambda}{D} = \frac{r}{E},$$

somit:

$$D = 0.00059 \frac{E}{r}.$$

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf das gepulverte Natriumchlorat, wobei das Bestäuben der Glasplatte (Objectträger für Mikroskope) in der Weise vorgenommen wurde, dass man das Pulver durch feinstes Florzeug von 0.07 mm Maschenweite siebte, ergab sich leider eine Beschränkung. Wenn nämlich der Durchmesser der Körner weniger als etwa 0.02 mm betrug, nahmen dieselben die Eigenschaft an, sich zu Klümpchen zusammen zu ballen, und so führte die Prüfung verschiedener sehr feiner Pulver immer zu dem gleichen Werthe von etwa 0.03 mm, während das Mikroskop zeigte, dass die einzelnen Theilchen viel kleiner waren. Bei gröberen Pulvern trat dieser Uebelstand nicht auf.

Die Herstellung einer mit dem Natriumchlorat, dessen Brechungs-exponent $n_D = 1.515$ ist, gleich stark brechenden Flüssigkeit geschah durch Mischen von absolutem Alkohol ($n_D = 1.361$) und Schwefelkohlenstoff ($n_D = 1.628$). In derselben ist das Salz ganz unlöslich. Es wurde in der Art verfahren, dass man 0.1 bis 0.3 g des Krystall-pulvers in einer Reagirröhre zunächst mit etwas Alkohol stark schüttelte und sodann Schwefelkohlenstoff, zuletzt tropfenweise, hinzufügte, bis die trübe Mischung möglichste Klarheit annahm. Auf 1 Vol. Alkohol sind etwa 2 Vol. Schwefelkohlenstoff nöthig. Dabei treten die von C. Christiansen¹⁾ beschriebenen Farben auf, welche sich immer zeigen, wenn fein zertheilte Körper in Flüssigkeiten von

¹⁾ Wied. Ann. 23, 298.

dem nämlichen Brechungsexponenten suspendirt sind; durch die Reagenzröhre betrachtete Fenstersprossen erscheinen tief blau, roth, auch violet gefärbt. Da das Brechungsvermögen besonders des Schwefelkohlenstoffs sich mit der Temperatur stark ändert, dasjenige des Natriumchlorats wenig, so kann der Fall eintreten, dass eine ganz klare Suspension wieder leichte Trübungen annimmt. Nach dem letzten Umschütteln wurde die Mischung sofort in die Polarisationsröhre eingefüllt.

Da die Natriumchlorattheilchen schwerer sind als die Flüssigkeit, so müssen die ersteren durch fortwährende Bewegung in Suspension erhalten werden. An dem früher von mir beschriebenen Palaristrobometer¹⁾ war ein Lager mit kleinen Frictionsrollen angebracht, in welchem die eingelegte mit einer Riemscheibe versehene Röhre um ihre Längsaxe rotiren gelassen werden konnte, was durch einen Heinrici'schen Heissluftmotor bewirkt wurde. Der Apparat besass einen dreitheiligen Polarisator nach Lippich, die Länge der beiden angewandten Flüssigkeitsröhren betrug 95 und 150 mm. Es zeigte sich, dass Natriumlicht zu den Beobachtungen nicht anwendbar war, da schon leichte Trübungen der Flüssigkeit in dicker Schicht dasselbe zu sehr schwächen. Dagegen konnten mit Hülfe von Zirkonlicht scharfe Einstellungen erhalten werden; das Gesichtsfeld erschien hierbei schön blau oder grün gefärbt, ein Einfluss der Rotationsdispersion machte sich in Folge der geringen Grösse der Drehungswinkel (höchstens 4°) nicht bemerklich. Die letzteren wurden stets durch 10 Ablesungen bestimmt, welche nur wenige Minuten von einander abwichen.

Durch Vorversuche musste zunächst festgestellt werden, ob die Geschwindigkeit, mit welcher die Polarisationsröhre rotiren gelassen wird, von Einfluss ist, und in der That gab sich ein solcher in starkem Grade zu erkennen. Eine Suspension von gepulvertem Rechts-Natriumchlorat zeigte folgende Verhältnisse:

Umdrehungen der Röhre in 1 Minute	Optischer Drehungswinkel
76	+ 1.96°
96	1.86
125	1.30
180	0.36

Die Ursache der Abnahme des Drehungswinkels liegt offenbar darin, dass durch Centrifugalkraft die festen Theilchen gegen die Wandung der Röhre bewegt werden, und sich in der Axe eine salzärmere Partie bildet. Demzufolge wurde bei allen fernerer Versuchen die Zahl der Rotationen nur zwischen 50 und 80 gehalten, wobei, wie nachstehende Zahlen zeigen, die optische Drehung constant blieb:

¹⁾ Diese Berichte 28, 3102.

Rotation in 1 Minute	Drehungswinkel
50	1.94°
62	1.99
70	1.95
78	1.97

Endlich überzeugte ich mich, dass es gleichgültig war, ob die Röhre nach rechts oder links rotirte.

Nachdem der Drehungswinkel einer Suspension gemessen worden war, handelte es sich um die Bestimmung der Menge Natriumchlorat, welche die Röhre enthalten hatte. Zu diesem Zwecke wurde der Inhalt derselben in eine Platinschale ausgegossen, mehrmals mit Alkohol nachgespült, und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade der Salzrückstand gewogen. Bei der längeren der angewandten Röhren betrug der Inhalt 10.17 ccm, bei den kürzeren 5.48 ccm.

Zur Berechnung des Drehvermögens einer Substanz ist es offenbar gleichgültig, ob die letztere in der inactiven Flüssigkeit gelöst oder nur mechanisch vertheilt ist. Man kann daher auch bei den Suspensionen den gewöhnlichen Biot'schen Ausdruck für die specifische Drehung, und zwar in der Form $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 10}{l \cdot c}$ anwenden, wovon α den beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der Röhre in Millimetern und c die in 10 ccm der Suspension enthaltene Anzahl Gramme activer Substanz bedeutet. Es ergiebt sich dann die specifische Rotation bezogen auf eine Schicht von 1 mm Dicke, also der für die Angabe der Drehungswinkel von Krystallen gebräuchlichen Längeneinheit. Da weisses Licht benutzt wurde, musste in der Folge die von Biot für mittlere gelbe Strahlen eingeführte Bezeichnung $[\alpha]$ angewandt werden.

Dass wie bei Lösungen auch bei sumpfdirten Pulvern die Drehungswinkel proportional sind der Concentration und der Länge der durchstrahlten Schicht, ergiebt sich aus den nachstehenden Beobachtungen. Trotz starker Variation dieser Grössen fielen, wenn das active Material gleichartig war, die Werthe für $[\alpha]$ nahe übereinstimmend aus.

Die mit dem Natriumchlorat vorgenommenen Versuche betrafen zunächst die Frage, ob eine Verschiedenheit der Drehung sich bemerkbar macht, wenn das Salz in ungleich fein pulverisirtem Zustande angewandt wird. Unter Benutzung theils der gleichen, theils verschiedener Krystalle ergaben sich folgende Verhältnisse:

I. Grobe Pulver.

Mittlerer Korndurchmesser nach Quincke's Methode bestimmt: 0.034 mm. (Radius der Aureole 7 mm, Sehwteite 400 mm). — Mikroskopisch geprüft bestand die Hauptmenge des Pulvers aus Körnern zwischen 0.01 mm und 0.05 mm Durchmesser. Mittel: 0.03 mm.

Angewandt	α_j	l	c	$[\alpha]_j$
1. R-Krystall (No. 1)	a) + 1.48 ⁰	95 mm	0.0998 g	+ 1.56 ⁰
	b) + 3.83	95	0.2398	+ 1.68
	c) + 3.95	95	0.2414	+ 1.72
2. R. »	+ 1.09	95	0.0748	+ 1.53
3. L. » (No. 2)	- 0.352	150	0.0145	- 1.62
4. L. »	- 1.55	150	0.0670	- 1.54
5. L. »	- 4.67	95	0.3170	- 1.55

II. Feine Pulver.

Korndurchmesser mikroskopisch gemessen überwiegend zwischen 0.004 und 0.012 mm. — Mittel: 0.008 mm.

Angewandt	α_j	l	c	$[\alpha]_j$
1. R-Krystall (No. 1)	a) + 3.51 ⁰	95 mm	0.2480 g	+ 1.49 ⁰
	b) + 4.01	95	0.2995	+ 1.41
2. R. »	+ 1.96	150	0.0967	+ 1.35
3. R. »	+ 0.224	150	0.0106	+ 1.41
4. L. » (No. 2)	a) - 0.858	150	0.0392	- 1.46
	b) - 0.578	95	0.0436	- 1.40
5. L. »	- 3.59	95	0.2760	- 1.36
6. L. »	- 0.660	95	0.0480	- 1.45
7. L. »	- 1.262	150	0.0618	- 1.36

Mittel: 1.41⁰

Das Drehungsvermögen grosser Natriumchloratkristalle für weisses Licht, d. h. mittlere gelbe Strahlen, wurde von Marbach¹⁾ zu ungefähr 3 $\frac{2}{3}$ ⁰, bezogen auf 1 mm Dicke, bestimmt. Um eine etwas genauere Definition jenes Lichtes zu erhalten, kann man dasselbe als complementär der Uebergangsfarbe setzen, welche nach Biot auftritt, wenn in den Polarisationsapparat eine Quarzplatte von 1 mm Dicke eingeschaltet, und der Analysator um 24.5⁰ gedreht wird. Die Wellenlänge dieser Strahlen lässt sich sodann mit Hülfe der von Soret und Sarasin²⁾ für die Rotationsdispersion des Quarzes gegebenen Interpolationsformel:

$$\alpha = \frac{7.10829}{10^6 \cdot \lambda^2} + \frac{0.14771}{10^{12} \cdot \lambda^4} \quad (\lambda \text{ in mm})$$

berechnen, wobei sich ergiebt³⁾:

$$\lambda_j = 556 \mu\mu.$$

Die Drehungswinkel der Natriumchloratkristalle sind von L. Sohncke⁴⁾ und besonders von Ch. Eug. Guye⁵⁾ für eine grosse Zahl verschiedener Strahlen gemessen worden, und zwar fanden jene

¹⁾ Marbach, Pogg. Ann. 91, 486.

²⁾ Soret und Sarasin, Compt. rend. 95, 635.

³⁾ Biot hatte früher 550 $\mu\mu$ angenommen.

⁴⁾ Sohncke, Wied. Ann. 3, 530.

⁵⁾ Guye, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève (3) 22, 130.

Beobachter in Bezug auf D und E, welche das Licht von der Wellenlänge λ , einschliessen, bei der Temperatur 20° folgende Werthe:

Linie	λ	α für 1 mm			Verhältniss von Chlorat : Quarz
		Sohncke	Guye	Mittel	
D	589 $\mu\mu$	3.16°	3.13°	3.145°	1 : 6.936
E	527	3.96	3.94	3.95	1 : 6.982

Berechnet man aus dem Mittel der Beobachtungen für die beiden Strahlen zunächst die Constanten der Boltzmann'schen Dispersionsformel: $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$, so resultirt $A = 1.0585$, $B = 0.01073$, und daraus ergiebt sich weiter für Licht von der Wellenlänge 556 $\mu\mu$ der Drehungswinkel:

$$\alpha = 3.54°.$$

Zu fast dem gleichen Werthe kommt man mit Hülfe des von Guye bestimmten Verhältnisses der Drehungen von Natriumchlorat und Quarz für D und E. Das Mittel beider Zahlen gibt

$$\alpha_j = \frac{24.5}{3.96} = 3.52°.$$

Die Dichte der Krystalle, im gepulverten Zustande mittels des Pyknometers unter Anwendung von Benzol bestimmt, wurde durch zwei Versuche gleich 2.491 und 2.485 bei 20° gefunden. Mittel 2.488¹⁾.

Somit ergiebt sich endlich die specifische Drehung der Natriumchloratkristalle zu:

$$[\alpha] = \frac{3.54}{2.488} = \pm 1.42° \text{ für 1 mm.}$$

Vergleicht man diesen Werth mit den für das gepulverte Salz erhaltenen Beobachtungen, so stellt er sich als ganz übereinstimmend mit denjenigen heraus, welche die fein geriebenen Präparate ergeben haben, deren specifische Drehung im Mittel 1.41 beträgt. Daraus folgt, dass die Körnchen des Natriumchlorats bei einem Durchmesser von 0.004 bis 0.012 mm noch vollständig diejenige krystallinische Structur besitzen, welche zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist. Selbst wenn eine besonders feine Zertheilung vorgenommen wird, wie dies bei den Präparaten II 3 und II 5 der Fall war, wo die Körnergrösse vorherrschend nur 0.003 bis 0.007 mm betrug, giebt sich noch nicht eine Abnahme des Drehvermögens zu erkennen.

Selbstverständlich stellen solche Theilchen Aggregate einer grossen Zahl von Krystallmolekülen dar, welch letztere nach den Erörterungen von Nernst²⁾ sowie Fock³⁾ wenigstens bei KClO_3 , KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 als identisch mit den chemischen Molekülen

¹⁾ Berthelot fand 2.467, Bödeker die jedenfalls irrthümliche Zahl 2.289.

²⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 142.

³⁾ Fock, diese Berichte 28, 2734.

zu betrachten sind. Wie viele derselben sich zusammenlagern müssen, um ein circularpolarisirendes Krystallelement hervorzubringen, bleibt natürlich unbestimmt.

Die Versuche mit dem gröber gepulverten Natriumchlorat haben stets eine höhere specifische Drehung als 1.42° ergeben, und ferner weichen die Werthe nicht unerheblich von einander ab, indem sie zwischen 1.53 und 1.72 schwanken. Die Ursache beider Erscheinungen ist sehr wahrscheinlich eine rein äusserliche. Wenn man nämlich, während die Röhre mit dem suspendirten Pulver in langsamster Drehung befindlich ist, das Ocular des Polarisationsapparates derart verschiebt, dass eine bestimmte Schicht der Flüssigkeitssäule deutlich sichtbar wird, so sieht man häufig einzelne gröbere Salzkörnchen rotiren, und dabei zeigt sich, dass dieselben nahe der Axe, wo die Bewegung eine geringere ist, in grösserer Anzahl auftreten. Hierdurch muss das mittlere Feld des dreitheiligen Lippich'schen Polarisators stärker beeinflusst werden als die beiden seitlichen, und somit ein höherer Drehungswinkel gefunden werden. Ertheilt man der Röhre eine grössere Rotationsgeschwindigkeit, so nimmt, wie schon früher bemerkt, der Drehungswinkel ab, indem die Salztheilchen nach der Peripherie wandern. Bei der Kleinheit dieser Winkel hat ferner eine geringe Aenderung derselben, welche durch ungleichförmige Vertheilung der activen Partikeln hervorgebracht werden kann, einen erheblichen Einfluss auf die berechnete specifische Drehung, und dadurch erklären sich die in den letzteren erhaltenen Differenzen. &c.

Im gelösten Zustande ist das Natriumchlorat, wie Marbach¹⁾ schon fand, vollständig inaktiv. Ich habe noch versucht, ob vielleicht bei übersättigten Lösungen, sowie solchen, welche eben Krystalle abscheiden, sich Drehung erkennen lässt, indem es unter diesen Verhältnissen nicht unmöglich ist, dass in der Flüssigkeit bereits grössere Molekülaggregate vorkommen. Die Prüfung in einer Röhre von 150 mm Länge liess jedoch keine Spur von Aktivität entdecken.

Ferner wurden einige Versuche mit Natriumchloratpräparaten angestellt, welche aus wässriger Lösung durch Alkohol ausgefällt worden waren. Die dabei entstehenden Niederschläge erwiesen sich unter dem Mikroskop als Würfel, deren Kantenlänge bis zu 0.8 mm betrug; sie wurden erst fein zerrieben und sodann in Alkohol und Schwefelkohlenstoff suspendirt. Es ergab sich, dass, wenn man die Lösung von Rechts- oder Links-Salz mässig concentrirt nahm und den Alkohol rasch im Ueberschuss zufügte, die Fällungen stets entweder vollständig inaktiv waren oder nur höchst geringe Drehung besassen. Wurden dagegen gesättigte Lösungen allmählich mit kleinen Portionen Alkohol versetzt, so entstanden active Niederschläge, welche

¹⁾ Marbach, Pogg. Ann. 91, 487.

meist die gleiche Rotationsrichtung zeigten, wie das angewandte Salz, aber auch entgegengesetzt ablenken konnten. Die specifische Drehung derselben war immer kleiner als die normale, sie bestanden daher aus Gemengen von R- und L-Salz. Es ergaben sich folgende Werthe für $[\alpha]$, aus welchen die procentische Zusammensetzung der Niederschläge unter der Annahme berechnet wurde, dass die normale specifische Rotation des Natriumchlorats $\pm 1.42^\circ$ beträgt.

I. Fällungen aus der Lösung von R-Krystallen:

α_j	l	c	$[\alpha]$	Zusammensetzung		
				R-Salz	L-Salz	
+ 0.86°	150 mm	0.0553 g	+ 1.04°	87	13	pCt.
- 0.06	95	0.0420	- 0.15	45	55	

II. Fällungen aus der Lösung von L-Krystallen:

α_j	l	c	$[\alpha]$	Zusammensetzung		
				R-Salz	L-Salz	
- 1.42°	150 mm	0.0810 g	- 1.17°	9	91	pCt.
- 0.249	95	0.2040	- 0.128	45	55	
- 0.122	95	0.1343	- 0.096	47	53	

Ob solche Niederschläge vorwiegend R- oder L-Salz enthalten, hängt ohne Zweifel davon ab, welche Drehrichtung die bei der Fällung zuerst gebildeten kleinen Krystalle besitzen. Dies bestätigte sich durch einen Versuch, bei welchem zu der gesättigten Lösung von L-Natriumchlorat erstens etwas Pulver von L-Salz, zweitens von R-Salz zugesetzt und dann mit Alkohol gefällt wurde. Es ergab sich:

Zugefügt	α_j	l	c	$[\alpha]$	Zusammensetzung		
					R-Salz	L-Salz	
1. R-Salz	(a) + 1.51°	95 mm	0.1960 g	+ 0.81	79	21	pCt.
	(b) + 1.42	95	0.1447	+ 1.03	—	—	
2. L-Salz	- 1.84	95	0.2035	- 0.95	17	83	

Bei dem Versuch 1a) war der Niederschlag fein, bei 1b) grob gepulvert worden.

Bekanntlich hat schon Gernez¹⁾ gefunden, dass, wenn man in eine übersättigte Lösung von Natriumchlorat Fragmente von R- oder L-Salz bringt, allein die gleichnamigen Krystalle sich ausscheiden, während, wenn die Lösung der Verdunstung überlassen wird, beide Arten in fast gleichen Mengen auskristallisieren.

Eine wässrige Lösung von L-Salz, auf dem Wasserbade eingedampft, gab einen Rückstand, welcher schwach nach links ablenkte. Ebenso zeigte käufliches kleinkristallisiertes Natriumchlorat eine geringe Linksdrehung.

Schliesslich erwähne ich, dass unter etwa 20 Natriumchloratkristallen, welche verbraucht wurden, zwei vorkamen, deren Drehung,

¹⁾ Gernez, Compt. rend. 66, 853.

im feingepulverten Zustande bestimmt, erheblich unter der normalen (± 1.41) blieb. Dieselben lieferten die Zahlen:

	α_j	l	c	$[\alpha]_j$
1.	+ 0.875°	150 mm	0.0582 g	+ 1.00
2.	{ + 0.619	150	0.0420	+ 0.98}
	{ + 0.486	95	0.0478	+ 1.07}

Diese niedrigere Drehung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die betreffenden Krystalle Zwillinge von R- und L-Individuen waren. Auch Marbach¹⁾ giebt an, dass ihm Natriumchloratkristalle vorgekommen seien, welche statt des Drehungswinkels 3.66°, der den meisten zukam, nur 3.10° für 1 mm zeigten.

453. Eug. Bamberger und Thor Ekecrantz: Zur Kenntniss des Nitrosophenylhydroxylamins.

[VI. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]
(Eingegangen am 15. October.)

Trotz der Unfertigkeit unserer Versuche, welche nach verschiedenen Richtungen der Vervollständigung bedürfen, sehen wir uns zur Veröffentlichung der nachfolgenden Notiz veranlasst, da eine gemeinsame Fortsetzung unserer Arbeit nicht stattfinden kann.

Nitrosophenylhydroxylamin ist ein Isomeres der Diazobenzolsäure; den aus früheren Untersuchungen bekannten, sehr erheblichen Unterschieden im Verhalten beider Körper sei noch hinzugefügt, dass nur das Nitrosophenylhydroxylamin in ätherischer (oder auch alkoholischer) Lösung auf Zusatz eines Tropfens wässriger Eisenchlorid-solution²⁾ eine intensiv braunrothe Färbung giebt.

Die Methylierung des Nitrosophenylhydroxylamins

mittels Diazomethan (dessen Verwendung zu diesem Zweck Hr. v. Pechmann gütigst gestattete) ergab uns einen, in den üblichen organischen Solventien (ausser Petroläther) schon in der Kälte leicht löslichen, in harten farblosen Prismen vom Schmp. 37—38° krystallisirenden Ester von der Formel $C_6H_5 \cdot N_2O_2CH_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. • • 55.61, 55.10, • 5.44, 5.40, • 18.53.

Hier liegt also ein Isomeres der früher beschriebenen beiden (α und β) Diazobenzolsäureester vor. Dass es sich in unserm Falle

¹⁾ Marbach, Pogg. Ann. 91, 486.

²⁾ Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung von Nitrosophenylhydroxylaminium eine ferrihydroxydähnliche Fällung, welche von Aether mit tief braunrother Farbe aufgenommen wird. (Unterschied von Diazobenzolsäure.)