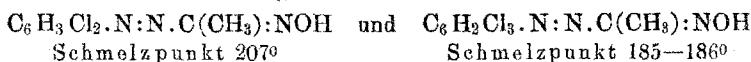


Ausbeuten¹⁾. Versuch I: 3 g Trichlorphenylazoacetaldoxim gaben 1.1 g salzaure Hydrazobase, 1 g Trichlorbenzol und ? g Acethydroxamsäure. Versuch II: 4.4 g Trichlorphenylazoacetaldoxim gaben 2.4 g salzaure Hydrazobase, 1.5 g Trichlorbenzol und ? g Acethydroxamsäure.

Zum Schluss mag noch darauf hingewiesen werden, dass aus den in dieser Mittheilung beschriebenen, chlorirten Phenylhydrazoacetaldoximen bei der Behandlung mit salpetriger Säure nicht etwa (wie nach dem Verhalten des Monochlorphenylhydrazoacetaldoxims²⁾) zu erwarten war) die entsprechenden »gemischten Azoxykörper«



sondern die Azoverbindungen



hervorgingen. Dass zugleich auch geringe Mengen der Azoxykörper entstehen, ist zu vermuten, weil die direct ausfallenden (noch ungereinigten) Reactionsprodukte in schwachem Maasse die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

13. G. P. Grossbach: Ueber ultraviolette Absorptionsspectren.

(Eingegangen am 13. December 1901.)

Da die relative Intensität der Emissionsspectren in Gemengen nicht so sehr von der relativen Menge als von der Flüchtigkeit der Componenten abhängt, eignen sich dieselben wenig, um den Verlauf und Erfolg von Fractionirungen zu controlliren. Bei Elementen, deren Atomgewichte einigermaassen nahe an einander liegen oder wenig bekannt sind, versagen auch Atomgewichtsbestimmungen. Hier bildet das Studium der Absorptionsspectren das einzige Hülfsmittel. Nach Hartley u. A. sollen auch farblose Salze im Ultraröthen, bezw. Ultravioletten charakteristische Absorptionen zeigen. Ich wählte das experimentell leichter zu behandelnde Ultraviolett. Auf ein continuirliches Spectrum musste verzichtet werden, da das Spectrum glühender, fester Körper wenig über $300 \mu\mu$ hinausreicht. Selbst im Lichtbogen

¹⁾ Die quantitative Bestimmung der Acethydroxamsäure wurde leider in beiden Versuchen versäumt. Die im Text angegebenen Mengen beziehen sich auf fast reine Substanzen.

²⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Grob.

glühendes Thoriumoxyd gab kein besseres Resultat, da sich das leicht schmelzbare Carbid bildet. Ein thunlichst linienreiches Spectrum war anzustreben. Eisen zeigt bei der erforderlichen geringen Dispersion zwölf helle Liniengruppen von $425-220 \mu\mu$ mit dunkleren Zwischenräumen. Legirungen des Eisens mit Nickel, Kobalt und den Elementen der Cergruppe geben ein besseres Resultat. Die Legirung schmilzt aber leicht ab, und es bilden sich schlecht leitende Oxyde.

Schwache Absorptionsbänder werden auf folgende Weise sichtbar gemacht. Copirt man ein Diapositiv durch das dazugehörige, halbwegs gleich dichte Negativ, so erhält man kein Bild. Zeigt das Negativ Absorptionen, so kommen diese als durchlässige Stellen zur Geltung. Als Diapositiv dient selbstredend das Spectrum der Lichtquelle. Man hat nur 2 Linien zur Deckung zu bringen, die anderen decken sich von selbst. Es zeigte sich, dass gewisse Schwermetallsalze, Nitrate, hochmolekulare organische Substanzen die kurzen Wellen sehr stark absorbieren. Dies machte vorerst das Studium des Verhaltens aller jener Körper nothwendig, die später als Beimengungen in Frage kommen konnten. Versuchsbedingungen: Lichtbogen, Gleichstrom 220 Volt, 4-10 Ampère, Fluoritprisma, 30 mm Seitenlänge, brechende Kante 60° . Die Bromsilbergelatineplatten (A. G. f. A.) geben normal das Spectrum bis $218 \mu\mu$, aber schon von $230 \mu\mu$ ab absorbirt die Gelatine stark. Durchstrahlte Schicht 20 mm, Expositionzeit 15 Secunden, wobei $230 \mu\mu$ durch Wasser noch normal belichtet erscheint. Soweit möglich 10-prozentige Lösungen.

Die hinter den Verbindungen stehenden Zahlen sind die kürzesten, noch durchgelassenen Wellen. Farblos sind die Körper genannt, die $230 \mu\mu$ so leicht wie Wasser hindurchlassen.

Resultat: Chlorwasserstoff = farblos; Salpetersäure 340; Schwefelsäure = farblos; Oxalsäure 294; Kaliumcarbonat 244; Kaliumchlorid = farblos; Kaliumchlorat = farblos; Kaliumsulfat = farblos (von 240 ab starke Absorption?); Kaliumoxalat 294; Kaliumnitrat 340; Natriumchlorid = farblos; Ammoniak 272; Calciumchlorid = farblos; Baryumchlorid 236; Baryumnitrat 340; Aluminiumsulfat = farblos; Aluminiumnitrat 340; Zinkchlorid 290; Ferrosulfat 394; Ferri-chlorid 400; Nickelchlorür 400; Bleiacetat 294; Chromchlorid 390; Uranchlorid 400; Mangannitrat 340; Mangansulfat = farblos; Kupfersulfat 296; Platinchlorid, Iridiumchlorid = undurchlässig.

Wie man sieht, geben die farblosen Metalle die Spectren der Säuren wieder, daher die Absorption aller Nitrate bis 340. Aehnlich verhalten sich stickstoffhaltende, organische Substanzen, allen voran die Eiweisskörper. Sehr stark absorbirt der farblose Glimmer. Unter sonst gleichen Bedingungen scheint die Durchlässigkeit mit abnehmendem Atomgewichte zuzunehmen. Voraussichtlich geben reine Sub-

stanzen als Silicate völlig farblose Gläser, Bleiglas (eisenfrei) lässt 290 leicht, 265 schwierig durch, im Gegensatze zu den bisherigen Anschauungen. Die stark absorbirenden Substanzen geben in starker Verdünnung Absorptionsbänder, die nur zum Theile charakteristisch sind, worüber ich später berichte.

14. K. C. Browning:
Bemerkung über den vierwerthigen Sauerstoff.

(Eingegangen am 17. December 1901.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung zeigen Baeyer und Villiger¹⁾, dass der aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Ferrocyanalkalium auf Zusatz von Aether ausfallende Niederschlag eine Verbindung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aether darstellt. Die Analyse der Verbindung ist am angegebenen Orte mitgetheilt.

Der Verfasser möchte darauf hinweisen, dass er diese Thatsache schon vor einiger Zeit²⁾ veröffentlichte, und zwar wies er nach, dass der Aether sich so fest mit genannter Säure verbindet, dass ein Erhitzen auf 90° im Vacuum erforderlich ist, um ihn wieder abzuspalten.

Wird trockne Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aether befeuchtet, so entwickelt sich soviel Wärme, dass der Aether in das Sieden geräth.

Der Verfasser hat in seiner citirten Abhandlung nicht besonders darauf hingewiesen, dass das Sauerstoffatom des Aethers in der Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure als vierwerthig fungirt; denn er war der Ansicht, es sei bereits durch die Arbeiten von Brühl, sowie die von Collie und Tickle³⁾ die Thatsache als genügend festgestellt anzusehen, dass in derartigen Verbindungen das Sauerstoffatom vierwerthig ist.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2679 [1901].

²⁾ Transact. Chemic. Society 77, 1233 [1900].

³⁾ Transact. Chemic. Society 75, 710 [1899].