von Duboscq angegebene Methode der Zerlegung anwendet, aber der grosse Unterschied der Sättigung fällt bei dieser Methode nicht ins Auge, weil die Entfernung der beiden complementären Bilder die Vergleichung erschwert, bei der eben beschriebenen aber tritt er sehr lebhaft hervor, und möchte ich eben darin einen besonderen Vorzug derselben erblicken.

Berlin, im Mai 1887.

XIV. Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und Constitution der Verbindungen; von Eduard Kock.

Bekanntlich treten in den Absorptionsspectren gefärbter Körper Veränderungen ein, wenn gewisse Atome derselben durch andere Atome ersetzt werden. Die Zahl der in dieser Richtung erschienen Arbeiten ist noch eine relativ kleine; es sei hier auf die Untersuchungen von G. Krüss und S. Oeconomides¹⁾, J. H. Stebbins²⁾ und Bernthsen und Goske³⁾ verwiesen.

Die von Krüss und Oeconomides untersuchten Verbindungen sind hauptsächlich Indigo, Fluoresceïn und deren Derivate. Die Verfasser kommen durch ihre Untersuchungen zu dem Schlusse, dass die Einführung von Methyl, Oxymethyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff des Benzolkernes oder der Seitenkette eine Verschiebung der Absorption gegen das rothe Ende des Spectrums hervorruft, während die Einführung einer Amido- oder Nitrogruppe im allgemeinen das Gegentheil bewirkt.

Bei den unten beschriebenen Versuchen stellte ich mir

1) G. Krüss u. S. Oeconomides, Chem. Ber. **16**. p. 2051. 1883 u. **18**. p. 1426. 1885.

2) J. H. Stebbins, Amer. chem. journ. **6**. p. 304. 1885.

3) Bernthsen u. Goske, Chem. Ber. **20**. p. 933. 1887.

die Aufgabe, zu untersuchen, welche Veränderungen in den Absorptionsspectren einiger Nitrosoverbindungen hervorruft:

- a) der Ersatz des Wasserstoffes im Benzolkern durch Cl, Br und J;
- b) der Ersatz desselben durch Alkyle;
- c) der Ersatz des Alkyls einer primären Amidogruppe durch Homologe und durch Phenyl und
- d) die Vertretung des Wasserstoffes einer primären Amidogruppe durch ein Alkyl.

Da es bei der Vergleichung solcher Absorptionsspectren wesentlich ist, unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, vor allem die Intensität der Lichtquelle sich nicht ändern darf, und eine schnell aufeinander folgende Beobachtung erwünscht ist, so wurde folgender Apparat construiert.

In einer Führung liess sich ein Schlitten verschieben, auf den die Absorptionströge gestellt wurden. Sie wurden durch Leisten, die gleichzeitig mit ihnen in eine Furche des Schlittens eingelegt waren, in dieser festgeklammt. Es konnten 6 Tröge nebeneinander aufgestellt werden. Ein verticales, mit sechs kreisrunden Oeffnungen versehenes, geschwärztes Messingblech liess nur die Strahlen auf den Spalt des Spectroskopes fallen, welche die absorbirenden Körper passirt hatten, fing aber diejenigen Strahlen ab, welche nur durch die Glastheile des Troges gegangen waren. Den Schlitten konnte man mittelst zweier an seinen Enden befindlicher Schnüre vor dem Spalt vorbeiziehen; eine Einschnappfeder hielt ihn fest, sobald der Mittelpunkt eines Troges sich gerade vor demselben befand.

Die Breite der oben erwähnten Furche war so gewählt, dass 3 Tröge hintereinander aufgestellt werden konnten, dass man also dieselbe Lösung in der einfachen, zweifachen und dreifachen Schicht untersuchen konnte.

Die Absorptionströge bestanden aus einer Glasplatte, in die in der Mitte ein kreisrundes Loch gebohrt war, von dem aus nach der einen Kante ein Schlitz nach dem Rande ging. Auf ihre beiden Seiten wurden andere Glasplatten gekittet. Dadurch, dass alle durchbohrten Glasplatten aus derselben

Spiegelglasplatte von 4,3 mm Dicke hergestellt waren, hatten alle absorbirenden Schichten dieselbe Dicke.

Die untersuchten Körper gehören zu der wenig zahlreichen Klasse derjenigen Substanzen, welche eine continuirliche, vom Roth und vom Blau in das sichtbare Spectrum hineinreichende Absorption zeigen. Sie lassen ein grünes, mehr oder weniger breites Lichtband übrig. Es wird deshalb auch hier wie in manchen anderen Fällen statt von einem Absorptionsspectrum und Absorptionsbanden zweckmässig von einem Transmissionsspectrum und Transmissionsbanden die Rede sein. Die Lösungen in Alkohol und einem Gemisch aus Chloroform und Alkohol enthalten moleculare Mengen der betreffenden Verbindungen; sie wurden in zwei Concentrationen untersucht. Da die Lösungen der Halogenverbindungen sich schnell zersetzten, so wurden sie sogleich nach der Darstellung gewonnen. Vor der Ausführung der Messungen waren auf der Scala des Apparates folgende Zahlen für die Lage einiger der wichtigsten Spectrallinien abgelesen worden:

Ka α auf Theilstrich 18	Tl α auf Theilstrich 68,5
Li α „ „ 32,5	Sr δ „ „ 105
Na „ „ 50	Cs β u. α „ „ 107,5 u. 110
Ca β „ „ 61,7	

Auf Grund dieser Ablesungen wurde eine Wellenlänge-curve construirt, aus welcher sich durch graphische Interpolation für die abgelesenen Transmissionsgrenzen folgende Werthe in Wellenlängen ergaben:

Concentrirte Lösung.

	Concentration der Lösung	Einfache	doppelte	dreifache Schicht
	in 100 g Alkohol			
Nitrosomethylanilin . . .	1,12 g	645 695	616 500	570 502
Nitrosodimethylanilin . . .	1,25 „	675 510	604 516	604 511
Nitrosoäthylanilin . . .	1,25 „	657 596	657 503	Undurchsicht.
Nitrosodiäthylanilin . . .	1,47 „	667 506	616 516	493 516
Nitrosopropylanilin . . .	1,35 „	675 496	623 503	579 510
Nitrosoisobutylanilin . . .	1,47 „	667 496	593 503	570 504
Nitrosomethyl-o-Toluidin . .	1,25 „	681,5 496	627 503	601 506

Verdünnte Lösung.

	Concentrat. der Lösung	einfache	doppelte	dreifache Schicht
Nitrosomethylanilin	0,28 g ^{in 100 g} Alkohol	735,5 476	720 486	682 487
Nitrosodimethylanilin . . .	0,31 „ „	750,5 496	694 500	682 505
Nitrosoäthylanilin	0,31 „ „	728 486	735,5 487	671,5 490,5
Nitrosodiäthylanilin	0,37 „ „	720 496	699 501,5	675 506
Nitrosopropylanilin	0,34 „ „	735,5 482	716 486	659 491
Nitrosoisobutylanilin . . .	0,37 „ „	735,5 482	720 487	659 491
Nitrosomethyl-o-Toluidin . .	0,31 „ „	767 486	735,5 490,5	735,5 495
Nitrosoäthyl-o-Toluidin . .	0,35 „ „	750,5 491	728,5 496	675 496
Nitrosodiphenylamin . . .	0,41 „ „	714 536	694 542	681,5 554
Nitrosoäthyl- α -Naphtylamin .	0,42 „ „	750 506	718 507,5	728,5 511,5
Nitrosodimethyl-m-Chloranilin	0,38 „	716 501	681,5 506	671,5 507,5
Nitrosodimethyl-m-Bromanilin	0,47 „	716 505	681,5 510	671,5 510
Nitrosodimethyl-m-Jodanilin .	0,58 „	716 506	681,5 511,5	671,5 516

Die Messungen an der wenig brechbaren Grenze des durchgelassenen Lichtbandes waren wenig genau, da die Absorption sich nur langsam mit der Wellenlänge änderte.

Besondere Versuche mit phosphorescirenden und fluorescirenden Schirmen zeigten, dass weder im Ultraviolett, noch im Infraroth eine merkliche Transmission vorhanden war.

Man sieht aus den obigen Zahlen, dass diese Untersuchungen den von Krüss aufgestellten Satz auch an diesen Verbindungen bestätigen, nämlich dass der Eintritt von Methyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoff im Benzolkern oder in der Seitenkette eine Verschiebung der Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums bewirkt.

Ferner beobachtet man bei dem Eintritt der drei Halogene denselben allmählichen Uebergang, wie er sich auch sonst hinsichtlich der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei diesen drei Elementen kundgibt. Die Absorption rückt vom Blau nach dem Roth, wenn man erst an Stelle des Chlors Brom und dann Jod einführt. Der Eintritt von Jod erhöht ausserdem die Absorption sehr stark; es ist hier die Grenze nicht so scharf wie bei Chlor und Brom. Bei der Vertretung des Methyls im Nitrosomethylanilin durch Homologe macht sich eine Unregelmässigkeit

insofern bemerkbar, als mit dem Eintritt der Homologen die Transmission nicht in dem Maasse abnimmt, wie man erwarten sollte; die Vertretung des Methyls durch Aethyl bewirkt eine beträchtliche Verschiebung, dagegen übt der Eintritt von Propyl eine verhältnissmässig geringe Wirkung aus und ist nahezu gleich der Wirkung des Isobutyls.

Beim Uebergange vom Nitrosomethyl- zum Nitrosodimethylanilin sind die Verschiebungen grösser, als bei dem Aethyl- und Diäthylderivat. Die Derivate haben eine sehr viel stärkere Absorption als die Monoderivate. Von den beiden Isomeren Dimethylanilin und Nitrosomethyl-o-Toluidin zeigt ersteres die grösste Ablenkung nach dem Roth, dieselbe wird also durch die Stellung des Methyls in der Seitenkette hervorgerufen. Der Ersatz der Alkyle durch Phenyl bewirkt die grösste Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums.

Phys. Inst. d. Univ. Erlangen, im Juni 1887.

XV. *Experimentaluntersuchungen über rotirende Flüssigkeiten; von Wilhelm von Bezold.*

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin vom 17. März 1887, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 10. I–XV.)

Vor zwei Jahren habe ich eine Methode beschrieben¹⁾, mit deren Hülfe Strömungen an der Oberfläche und im Innern von Flüssigkeiten vortrefflich zur Anschauung gebracht werden können.

Hierbei hatte ich mich jedoch auf Untersuchung solcher Strömungen beschränkt, wie sie durch Temperaturdifferenzen hervorgebracht werden, und wie sie eben deshalb auch in scheinbar ruhenden Flüssigkeiten fortwährend vorhanden sind, sofern nicht ganz besondere Vorkehrungen getroffen werden, um jede Temperaturschwankung auszuschliessen.

Meteorologische Forschungen veranlassten mich, von der

1) v. Bezold, Sitzungsber. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 1884. Heft 2 u. 4. Wied. Ann. 24., p. 27 u. 569, 1885.