

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1870 . Juli-Dez..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1870

A. VIALETTE

CPm 9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

8
1870
II



DRITTER JAHRGANG

1870

Juli bis Dezember

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN

CPm9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



DRITTER JAHRGANG
1870
Juli bis Dezember

(Nachdruck 1957)

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5635



GUSTAV MAGNUS.

geb. am 2. Mai 1802.
gest. am 4. April 1870.

Berlin 5 Oct. 68.

Mein lieber Fritz!

Obst der Adreße mit dem fast
unvergleichlichen Namen der Adreße
sich ist das die wieder in Göttingen
hieß. Joffentlich soll und werden,
so viel mir man ist in unsern
Tagen sein kann, soll und muß
Du mir so zu Recht ist all wieder ist
Dir geschrieben mit einem Briefe
in Brüssel so viele ist das hier.
Jüngerer weißt selber. Gelegentlich
kannst du mit gebrüder Jahre, nicht
ist das nicht unsern Zusammenhang
mit Berlin zu verstehen lassen. Es ist
unverkünderig genug, mir lieber sei

37 Jaupen gabraud, fubaun iud in
Sipen uaf ab. in Anappuollen
in fufbraden fubraun duif was
pber id iudun iud auf Käyr fud
gafte, id duif id iud mit iud fudde
id iud iud uaf uaf id iud Wöller
id iud iud, mit uafbraden iud iud
uaf uaf id iud fud iud iud. Id id id
id iud iud iud iud id id iud iud
id iud iud iud iud id iud iud.
Iud iud iud iud iud iud iud.
id iud, id iud iud iud iud iud
id iud iud iud, id iud iud id iud
id iud iud iud iud iud iud iud
id iud iud iud iud iud iud, iud
Wöller iud iud iud id iud.
id iud iud. Id iud iud iud
id iud iud iud! Id iud id
id iud iud iud! Id iud iud
id iud iud iud! Id iud iud iud

sein Hauptes ist nicht so viel sein
sein man kann viel gewinnen.

..... Leberoff und
bleib mir treu, der Härtel und
jetzt nicht.

Leber

Gebühren

Sitzung vom 11. Juli.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern gewählt:

Die Herren

C. Eberhardt, Dr. phil., Ehrenfeld bei Cöln a. Rh.

A. d. Kind, Assistent, Basel.

Jac. Koch, Assistent am Polytechnikum in Zürich.

Georg Merck, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Darmstadt.

W. Simon, Dr. phil., Assist. am Univers. Laborat., Giessen.

K. Weinhold, Dr. phil., Dresden.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

V. von Richter, Lehrbuch der Chemie, begründet auf die Constitutions-Theorie (in russischer Sprache).

Mittheilungen.

195 Alexander Müller: Neue Methoden der Genusswasseranalyse.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Man kennt bis jetzt keine Methode, den wichtigsten Bestandtheil des Genusswassers, nämlich die organische Substanz, mit einiger Sicherheit, weder der Qualität noch Quantität nach, zu bestimmen.

Bei der Qualität handelt es sich darum, ob die organische Substanz fähig ist, die Entwicklung niederer Organismen, wie sie bei Fäulnisprocessen ursächlich oder begleitend auftreten, zu begünstigen?

Fäulnis ist gegenwärtig im Allgemeinen als eine durch Organismen vermittelte Mineralisirung höherer organischer Gebilde auf nassem Wege aufzufassen.

Für den Prozess der menschlichen Verdauung und Blutbereitung ist diejenige Fäulnis am gefährlichsten, welche in eiweissartigen und diesen nahe stehenden organischen Verbindungen statt hat. Diese Stoffe zeichnen sich durch die Complicität ihrer Atomgruppierung aus,

welche sich physicalisch am schärfsten durch ihre Diffusionsträgheit bekundet. *)

Ueber die Gegenwart solcher organischer Verbindungen sucht man gewöhnlich durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes sich Auskunft zu verschaffen; nach meinem Dafürhalten aber hat man sich durch die Dialyse in folgender Weise darüber zu vergewissern:

Eine hinreichende Menge des frischen Wassers wird (am Besten im Vacuum mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe) concentrirt, der Rückstand dialysirt und die verbleibende colloïdale Substanz einem (mikroskopischen) Fäulnisversuch unterworfen.

Bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln wird man erwarten dürfen, die im frischen Wasser etwa vorhandenen Fäulnisorganismen (Fäulnisserreger) noch lebend bis auf den Dialysator zu bringen; in diesem Falle wird man die vorhandene oder künstlich zugesetzte colloïdale Substanz ohne äussere Infection in Fäulnis übergeben sehen.

Sind solche Fäulnisserreger nicht vorhanden, sei es, dass sie bei der Concentration des Wassers getödtet worden sind, sei es, dass das untersuchte Wasser überhaupt frei davon war, so kann die colloïdale Substanz durch Aussetzen an die atmosphärische Luft allmählich oder durch Infection mittelst fauliger Körper schnell in Fäulnis gebracht werden, wenn sie deren fähig ist.

Bei der Concentrirung des Wassers wird sich immer ein Bodensatz bilden von Erdcarbonaten und Gyps, in chemischer und mechanischer Verbindung mit organischer Substanz; man dialysirt diese mineralischen Bestandtheile durch Hülfe von Salzsäure, die nach Befinden inner- oder ausserhalb des Dialysators in Anwendung kommt, hinweg.

Oder man modificirt die Bildung des Bodensatzes durch einen der Verdampfung vorangehenden Zusatz von Alkalicarbonat, wie dies für die Quantitätsbestimmung beschrieben werden wird.

Die Quantität der vorhandenen organischen Substanz hat man früher aus dem Glühverlust des möglichst entwässerten Eindampfungsrückstandes bestimmen zu können gemeint; man ist sich indess ziemlich allgemein darüber klar geworden, dass selbst bei Abwesenheit von Nitraten und zerfliesslichen Chlorüren der Glühverlust keineswegs in geradem Verhältniss zum Gehalt an organischer Substanz steht. Fast das Gleiche gilt von der Schätzung aus der Reducionsfähigkeit eines Wassers für gewisse kräftige Oxydationsmittel: Uebermangansäure u. s. w.

Als die gegenwärtig beste Methode muss die Bestimmung des organisch-gebundenen Kohlenstoffs gelten, wie sie von den Agrikultur-

*) Siehe Seite 6 ff. meiner Abhandlung: „Die Ziele und Mittel einer gesundheitlichen und wirthschaftlichen Reinhaltung der Wohnungen, besonders der städtischen“ Dresden 1869, Schönfeld's Buchhandlung.

chemikern seit Langem benutzt wird, um den Humusgehalt der Ackererde festzustellen.

Trotz der entgegenstehenden Schwierigkeiten scheint mir eine mehr directe Methode kein Ding der Unmöglichkeit zu sein. In Erwägung, dass es bei der Analyse natürlicher Wässer um gelöste organische Substanzen sich handelt, sowie dass die bedeutungsvolleren unter ihnen complexere Verbindungen von schwacher Affinität sind, welche sich leichter in Alkali als Säure lösen, verfare ich bei ihrer quantitativen Bestimmung gegenwärtig in folgender Weise.

1. Das betreffende Wasser wird mit einem Ueberschuss von Alkalicarbonat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser digerirt und die Lösung filtrirt. Der Filterinhalt enthält die erdartigen Bestandtheile des Wassers, nebst Kieselsäure und Phosphorsäure.

2. Das Filtrat wird mit Salzsäure (Schwefelsäure) oder Salpetersäure genau neutralisirt und zur Trockne verdampft.

3. Der Rückstand wird bis zur Gewichtconstanz bei 115—120° getrocknet.

4. Der gewogene Rückstand wird durch Glühen, zuerst für sich, von aller organischen Substanz, und zuletzt mit Kaliumbichromat, vor aller Salpetersäure befreit und abermals gewogen.

Die durch das Alkalicarbonat abgeschiedenen Erden enthalten nur Spuren von organischer Substanz. Wenn die Menge des zugesetzten Alkalicarbonats, sowie der neutralisirenden Säure und der im Wasser vorhandenen Salpetersäure bekannt ist, so ergiebt der Glühverlust nach Abzug der Salpetersäure den Gehalt des Wassers an organischer Trockensubstanz und der Glührückstand nach Abzug der darin enthaltenen Zusätze den Gehalt an Alkali, Chlor und Schwefelsäure (nebst Spuren von Thonerde u. s. w.).

Der nöthige Zusatz von Alkalicarbonat wird nach der Härte des Wassers bemessen, die neutralisirende Säure aber nach dem ungefähr ermittelten Salpetersäuregehalt gewählt. Beim Verdampfen und Filtriren ist die Bunsen'sche Wasserluftpumpe von wesentlichem Nutzen.

Ausführlicheres soll später mitgetheilt werden, hier nur noch die Bemerkung, dass die Wägung des durch Alkalicarbonat abgeschiedenen und dann weissgeglühten Niederschlags die Erhebungen ergänzt, deren es zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an allen Bestandtheilen, ausschliesslich der Kohlensäure und des Ammoniaks, bedarf.

196. Ed. Schwarz: Ueber Homologe der Isaethionsäure.

(Aus dem Berliner Universitätslaboratorium LVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

Bekanntlich sind die Chemiker der Isaethionsäure bereits auf der verschiedensten Wegen begegnet. Magnus, der Entdecker der Isaac-

thionsäure, hat dieselbe bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylalkohol erhalten. Nach Carius bildet sie sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Aethylenmonosulhydrat; derselbe Beobachter zeigte, dass sie sich auch aus dem Aethylenoxychlorür durch Behandlung mit schwefligsaurem Kalium erzeugt; sie entsteht ferner aus dem von Regnault zuerst beschriebenen Anhydride der Aethionssäure, endlich hat Gibbs das Taurin mittelst salpetriger Säure in Isaethionsäure übergeführt.

Von allen diesen Bildungsweisen ist die von Magnus angegebene die einzige, auf welche sich eine Methode der Darstellung grösserer Mengen von Isaethionsäure gründen lässt. Ich habe mich derselben sowohl für die Darstellung der Isaethionsäure selbst, als auch ihrer Homologen mit der weiter zu beschreibenden Abweichung bedient.

Versuche in der Methylreihe.

In gut gekühlten Methylalkohol wurden die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid eingeleitet; schon der Umstand, dass die erste Einwirkung eine ungleich heftigere wie beim Aethylalkohol war, indem in wenigen Minuten die Flüssigkeit in der Vorlage immer dunkler gefärbt wurde, liess eine Modification des Magnus'schen Verfahrens wünschenswerth erscheinen; in der That lieferte der Inhalt der Vorlage mit Wasser verdünnt, mehrere Stunden gekocht und mit Bariumcarbonat neutralisirt, ein sehr schwer krystallisirendes, und in Bezug auf die Ausbeute ungenügendes Product. Diesem Uebelstande zu begegnen, wählte ich nachfolgendes Verfahren: In einer 3—4' langen und etwa 2" weiten Glasröhre wird Schwefelsäureanhydrid aus Nordhäuser Vitriolöl verdichtet, und diese in ein etwas weiteres Glasrohr eingeschoben, welches bereits abgekühlten Methylalkohol enthält. Wenn der Spielraum zwischen den beiden Röhren ein geringer ist, hat man keinen besonderen Verschluss nöthig.

Nach einiger Zeit bemerkt man in dem nach unten gerichteten Theile des langen Rohres deutlich ausgebildete grosse sechsseitige, durchsichtige Krystalle*), welche im weiteren Verlaufe der Operation wieder verschwinden; der Alkohol wird dickflüssiger, ohne jedoch die früher erwähnte tiefdunkle Färbung anzunehmen. Sobald das Anhydrid vollständig absorbirt ist, wird die stets nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mehrere Stunden im Sieden erhalten, noch warm mit Bariumcarbonat neutralisirt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis auf ein geringes Volum eingeengt, alsdann mit Weingeist versetzt und der meist entstehende wolkige Niederschlag abfiltrirt; die klare Flüssigkeit mehrere Tage (auch Wochen) über Schwefelsäure belassen, ist gewöhnlich in eine äusserst hygroskopische

*) Diese Krystalle glaube ich als Methylensulfat ($\text{CH}_2\text{2SO}_3$) ansprechen zu können, ich werde sie bei geeigneter Gelegenheit der Analyse unterwerfen.

dunkle Krystallmasse umgewandelt, welche durch häufiges Umkrystallisiren in verdünnten Alkohol ein reines Product liefert.

Versuche in der Amylreihe.

Ungleich schneller und leichter gelangt man zu einem günstigen Resultate bei Anwendung von Amylalkohol. Die Krystalle des Bariumsalzes lassen sich von der Mutterlauge durch Neigen des Gefässes leicht trennen, und ist die Krystallisation in der Regel in 2—3 Tagen vollendet; durch eine abermalige Lösung des ersten Productes in verdünntem Alkohol erhält man deutlich ausgebildete Krystalle, welche in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Mehrere Stunden lang gekocht, scheidet die Lösung dieses Salzes kein schwefelsaures Barium ab, wodurch es sich von dem sehr unbeständigen amylschwefelsaurem Barium unterscheidet; auf Platinblech mässig erhitzt, bläht sich das Salz bis zum mehrfachen Volum auf, und hinterlässt nach anhaltendem Glühen Bariumsulfat.

Diese Verbindung, welche ich amyloisothionsaures Barium oder quintylisothionsaures Barium nenne, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Kohlenstoff = 25.23
Wasserstoff = 4.73
Barium = 28.47.

Die Formel $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2$ verlangt folgende Werthe:

Kohlenstoff = 25.53
Wasserstoff = 4.72
Barium = 29.09.

Das amyloisothionsaure Barium mit einer gesättigten Lösung vor schwefelsaurem Silber versetzt, liefert das betreffende Silbersalz, welches in Wasser leicht löslich ist; dasselbe Bariumsalz mit Ammoniumcarbonat vermischt, giebt die entsprechende Ammoniumverbindung.

Versuche in der Butylreihe.

Wird Butylalkohol auf die beschriebene Weise behandelt, so ist das Product schon etwas umständlicher rein zu erhalten, da ähnlich wie beim Methylalkohol die Mutterlauge in den Krystallmassen eingeschlossen bleibt, und vielmaliges Pressen zwischen Papier nöthig macht.

Schwefelsäureanhydrid.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich Amylen mit Schwefelsäureanhydrid in Berührung gebracht habe, um eine dem Carbylsulfate analoge Verbindung zu erhalten, woraus mit Leichtigkeit die betreffenden Aethion- und Isothionsäure-Verbindungen darstellbar gewesen wären; die Einwirkung war aber trotz Abkühlung des Amylens auf -10°C . eine sehr stürmische, unter dem Amylen schied sich eine in Bezug auf

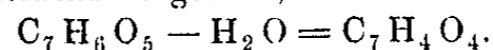
Farbe und Consistenz theerartige Substanz ab; alle Versuche aus dieser theerartigen Masse eine isothionsaure Verbindung darzustellen, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Ich behalte mir vor, baldigst über die aus den isothionsauren Ammoniumverbindungen herzustellenden Taurine, sowie über die dem Carbylsulfate analogen Verbindungen Aufschlüsse zu bringen.

197. Benno Jaffé: Ueber Rufigallussäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Rufigallussäure wurde zuerst von Robiquet dargestellt, der sie beim Behandeln von Gallussäure mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei 140° erhielt. Löwe,^{*)} der sich in neuester Zeit mit dieser Säure beschäftigt hat, wies nach, dass schon bei der Temperatur des Wasserbades die vollständige Ueberführung von Gallussäure in Rufigallussäure gelingt. Die Lösung der Gallussäure in Schwefelsäure wird beim Erwärmen zuerst hellroth, schliesslich dunkel purpurfarben und scheidet beim Eintragen in Wasser die Rufigallussäure in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, der durch Decantiren und schliessliches Auswaschen auf dem Filter von der anhängenden Schwefelsäure befreit wird. — Man erhält so bis 70 % der angewandten Gallussäure an Rufigallussäure, ein Beweis dass dieselbe durch ziemlich glatte Reaction aus der Gallussäure gebildet wird, und dass nur wenig Nebenprodukte hierbei entstehen. Robiquet hatte sich die Rufigallussäure aus der Gallussäure durch Wasseraustritt entstehend vorgestellt, nach der Gleichung:



Löwe verwarf diese Formel, gestützt auf die bei Entstehung der Rufigallussäure beobachtete Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure, Produkte, die jedenfalls von einer weitergehenden Zersetzung eines Theils der Gallussäure herrühren. Löwe stellte für die Rufigallussäure die Formel $C_{10}H_6O_6$ auf. — Es stimmen jedoch sowohl die von Löwe als auch die von Malin^{**)} publicirten Analysen, ebenso wie die von mir ausgeführten, bei Weitem besser auf die Robiquet'sche Formel als auf die Löwe'sche.

Die nach oben angeführter Methode dargestellte Rufigallussäure sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in gelbrothen durchsichtigen Nadeln. — Sie löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe, wird mit concentrirter Kalilauge übergossen, prachtvoll indigblau, in verdünnter Lauge löst sie sich mit violetter Farbe, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung bei längerem Stehen wieder ab; mit Am-

^{*)} Journal f. pr. Chemie CVII, 345.

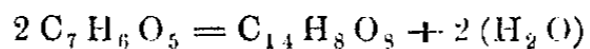
^{**)} Ann. f. Chem. und Pharm. CXXXI, 345.

moniak übergossen färbt sie sich roth. — Mit Thonerde und Eisensalzen gebeizte Zeuge färbt die Rufigallussäure nach Art des Alizarins, jedoch in wenig lebhaften, schmutzigen Farbetönen, die dem Seifen aber vollständig, wie Alizarinfarben, widerstehen.

In allen ihren Eigenschaften schien mir die Rufigallussäure eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Alizarin zu haben, und es schien mir daher gerathen, dieselbe auf ihre Beziehungen zum Alizarin hin einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. — Ich unterwarf in dieser Idee die Rufigallussäure der Destillation über Zinkstaub und erhielt hierbei einen Kohlenwasserstoff, der sich durch alle seine Eigenschaften, durch seinen Schmelzpunkt und die charakteristische Pikrinsäure-Verbindung als reines Anthracen erwies. —

Es gelingt also bei Darstellung der Rufigallussäure durch eine glatte Reaction bei der Temperatur des Wasserbades aus der Benzolreihe in die Anthracenreihe überzugehen. Die Aehnlichkeit, die die Rufigallussäure mit dem Alizarin zeigt, verbietet die Annahme, dass das Anthracen erst bei Einwirkung des Zinkstaubes entstehe. —

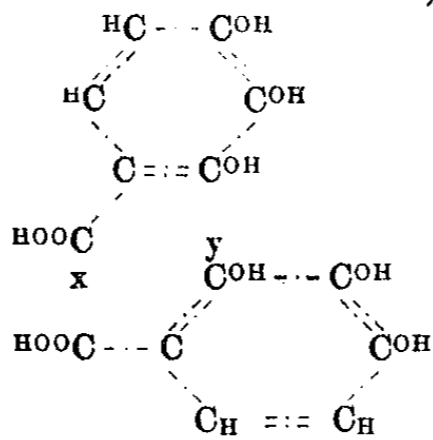
Die von Robiquet gegebene Formel der Rufigallussäure muss hiernach verdoppelt werden und es ergibt sich also ihre Formel $C_{14}H_8O_8$, entstehend durch Zusammentritt von 2 Moleculen Gallussäure unter Austritt von Wasser:



Sie unterscheidet sich also vom Alizarin durch einen Mehrgehalt von 4 O.

Der Zusammenhang der Rufigallussäure mit dem Anthracen, sowie die von Malin (a. a. O.) nachgewiesene Entstehung von Oxychinon $C_6H_4O_3$ aus der Rufigallussäure beim Schmelzen mit Kali dürfte es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass ihre Bildung aus der Gallussäure in folgender Weise vor sich geht:

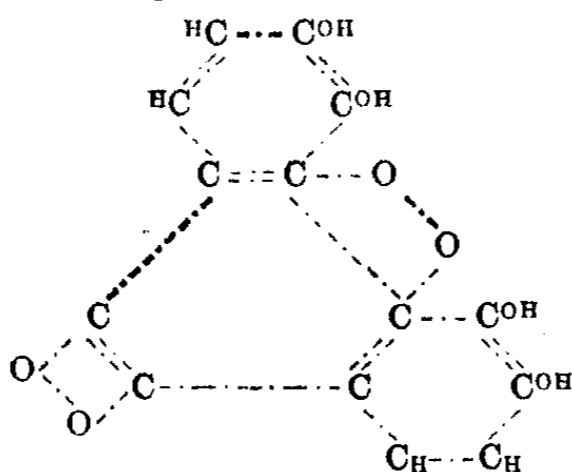
Stellen wir uns 2 Moleküle Gallussäure nach folgender Abbildung zusammentretend vor (wobei ich die Hydroxyle der Gallussäure im Benzolkern an beliebigen Stellen befindlich annehme, da über die Plätze derselben nichts Näheres bekannt ist):



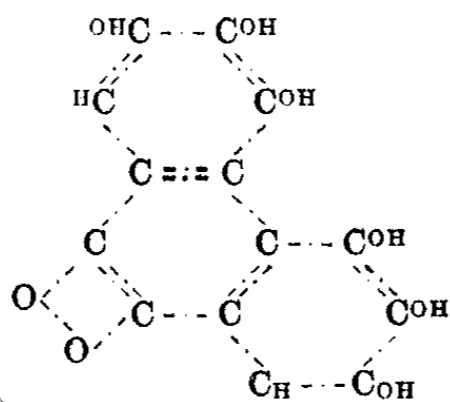
so müsste an den Punkten x und y das Zusammentreten der beiden

Moleküle zur Bildung des Anthracenkerns erfolgen, und zwar müsste bei x doppelte Bindung der dort zusammentretenden 2 C, bei y einfache Bindung eintreten. Es würden also zunächst die beiden Carboxyle H_2O abgeben, und ein zweites Atom O der Carboxylreste mit 2 H, die den beiden Benzolgruppen an der oben mit y bezeichneten Stelle entnommen werden, austreten. — Es würde so bei x doppelte Bindung der beiden von den Carboxylen restirenden C eintreten, während gleichzeitig die beiden O eine chinonartige Bindung veraulassen würden. Bei y würden die 2 C mit einfacher Bindung zusammentreten. An dieser Stelle könnten nun entweder 2 mit OH oder 2 mit H verbundene Kohlenstoffatome zusammentreten. — Es würde im ersten Falle auch bei y eine chinonartige Bindung eintreten, während im zweiten Falle eine direkte Bindung der 2 C entstehen müsste.

Nach diesen Vorstellungen würde sich die Constitution der Ruffgallussäure wie folgt gestalten. Entweder wäre sie



d. h. ein Tetraoxyanthrabichinon oder



d. h. ein Hexaoxyanthrachinon.

Aus beiden Formeln wäre die von Malin nachgewiesene Bildung von Oxychinon $C_6H_4O_3$ erklärlich. —

Dass bei y 2 C Atome zusammentreffen, von denen das eine mit OH, das andere mit H verbunden ist, wäre unmöglich, da diese 2 C symmetrische Stellungen in den beiden Gallussäure-Molekülen einnehmen.

Ich hoffe durch die Einwirkung von Chloracetyl, Chlorbenzoyl

und Phosphorsuperchlorid die Constitution dieses Körpers weiter aufzuklären.

Bei Behandlung mit reducirenden Agentien erhält man aus der Ruffgallussäure Reductionsprodukte, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Auf diese Weise zum Alizarin zu gelangen ist mir bisher nicht gelungen.

Diese Art der Synthese wird voraussichtlich die Ueberführung mancher anderen Benzolderivate in die Anthracengruppe ermöglichen, und nach vollständiger Aufklärung der Reaction dürfte sich vielleicht auch hier ein Weg zur synthetischen Herstellung des Alizarins ergeben. Ob in ähnlicher Weise glatte Uebergänge aus der fetten Reihe in die aromatische bewerkstelligt werden können, beabsichtige ich demnächst festzustellen. —

Auch über die Entstehung der Farbstoffe in den Pflanzen dürfte diese Reaction interessante Aufschlüsse geben. — Die Gerbsäuren, die häufig Begleiter der Farbstoffe sind, spielen vielleicht bei Bildung derselben eine wichtige Rolle. — Auch die Protocatechusäure, die als Spaltungsprodukt vieler Farbstoffe gefunden worden ist, ist vielleicht ähnlicher Reactionen fähig, wie die Gallussäure.

198. L. Carius: Ueber Elementaranalyse.

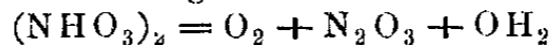
(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg; eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Elemente organischer Körper ausser C, H, N und O wird vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Oxydation der Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr geschieht, durch welches Verfahren im Allgemeinen eine weit grössere Sicherheit erreicht werden muss, wie sie andere Methoden bieten können. Als Oxydationsmittel wird eine saure vergasbare Flüssigkeit, wie leicht einzusehen, die grösseren Vortheile bieten; ich wandte vorzugsweise Salpetersäure von 25 bis 60 pCt. Gehalt an, habe aber schon bei der ersten Mittheilung*) hervorgehoben, dass dadurch manche Körper, vorzüglich die Sulfonsäuren, $C_2H_5HSO_3$ etc., nicht oder schwer vollkommen oxydirt werden, wesshalb ich denn auch verschiedene Abänderungen der Methode für solche Fälle vorschlug**). Leider aber beeinträchtigen diese Abänderungen die ursprüngliche Einfachheit der Methode, und ich habe daher diese auf anderem Wege wieder zu erreichen gesucht. Letzteres scheint mir jetzt vollständig gelungen zu sein.

*) Liebig's Annalen 116, 1.

***) Liebig's Annalen 136, 129. — Auch beruht der von andern Chemikern mehrfach ausgesprochene Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode in gewissen Fällen wohl nur auf der Vernachlässigung solcher Abänderungen.

Als Oxydationsmittel benutze ich jetzt Salpetersäurehydrat (1.5 spec. Gew.) bei 200° bis 320° Temperatur, wo dasselbe schon für sich eine weitgehende Zersetzung in Sauerstoff, Wasser und Salpetrigsäureanhydrid erleidet. Diese Salpetersäure erhält man leicht völlig rein aus der käuflichen, „reinen, rothen, rauchenden Salpetersäure von 1.51 spec. Gewichts“ durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben. Erhitzt man dasselbe für sich in zugeschmolzenen Glasröhren auf die Temperaturen von 150°, 200°, 250° und ungefähr 300° und 350°*), so ist nach dem jedesmaligen Erkalten immer eine rothgelbe Flüssigkeit entstanden, und beim Oeffnen des Rohres entweicht Sauerstoff und Salpetrigsäure-Gas; die Quantität dieser Gase ist aber erst sehr erheblich, wenn die Temperatur über 250° gesteigert war, in welchem Falle die Gase sehr heftig entweichen, und der Rückstand so reich an salpetriger Säure ist, dass er sich mit wenig Wasser intensiv blaugrün färbt, und bei weiterem Zusatz reichlich Stickoxydgas entwickelt. Bei diesen Versuchen wurde das Rohr nur dann zerschmettert, wenn dessen Inhalt gegenüber der Menge der angewendeten Salpetersäure zu klein und die Temperatur dennoch auf 350° gesteigert war. Dieses Verhalten macht es höchst wahrscheinlich, dass die Salpetersäure von 250° an eingehender, und von 300° bis 350° oder darüber ganz vollständig in bekannter Weise



zerlegt wird. Setzt man dies voraus, so werden sich aus 4 Volumen Salpetersäuregas 6 Volumen Gasmenge erzeugen; wären dann z. B. 6.3 Grm. Salpetersäure in einem Rohre von 50 Cubikcent. Inhalt eingeschlossen, so würde, ganz abgesehen von der bedeutenden Steigerung des Druckes durch die Ausdehnung der Gase, bei der hohen Temperatur der enorme Druck von etwa 66.9 Atm. in dem Rohre herrschen, dem, durch die hohe Temperatur gesteigert, wohl kaum ein Glasrohr von den Dimensionen, wie ich sie verwende (Verbrennungsrohr von 13 bis 14^{mm} innerem Durchmesser und 1.5 bis 2^{mm} Glasstärke), widerstehen würde. Wenn 2.1 oder 4.2 Grm. Salpetersäure in Röhren von 45 bis 50 Cubikc. Inhalt erhitzt wurden, wo dann der Druck in der genannten Weise auf 22.3 bis 44.6 Atm. zu schätzen wäre, explodirten die Röhren bei 320 bis 350° nie. — In diesem Verhältnisse des in dem erhitzten Rohre herrschenden Druckes wird durch die gleichzeitig stattfindende Oxydation einer organischen Substanz zu Kohlensäure, Wasser etc. wohl eine Steigerung eintreten, die aber im Allgemeinen keine hier wesentliche Höhe erreicht. In der That habe ich bei keinem der bisherigen zahlreichen Oxydations-

*) Alle hier und im Folgenden gemachten Temperatur-Angaben sind nur auf 5 bis 10° genat. Die Versuchsröhren wurden in gezogenen eisernen Röhren, die horizontal im eisernen Luftbade liegen, erhitzt, während sich das Thermometer in einem besondern Eisenrohr eingeschaltet findet.

versuche organischer Substanzen, wenn das Verhältniss von höchstens 4 Grm. Salpetersäure auf einen Inhalt des Rohres von nahe 50 Cubicc. eingehalten wurde, eine Explosion gehabt, selbst nicht bei 320° . Bei der wirklichen Ausführung der Analysen gestaltet sich dies Verhältniss noch günstiger, da die höchste erforderliche Temperatur 300° zu sein scheint, wobei die Zersetzung der Salpetersäure selbst noch weit geringer ist, als bei 350° .

Ich wünsche sehr, die Zersetzung der Salpetersäure in hoher Temperatur eingehender zu verfolgen, und hebe hier nur noch hervor, dass bei den genannten Versuchen der hohe Druck auch wohl die Reaction beeinflussen kann, und dass beim Erkalten ein grosser Theil der entstandenen Zersetzungsproducte wieder Salpetersäure bilden werden.

Oxydations-Versuche. Um diese in allen Fällen ohne Gefahr einer Explosion anstellen zu können, darf das oben angedeutete Verhältniss der Salpetersäure zum Inhalte des Rohres, 4 Grm. auf gegen 50 Cubicc., nicht überschritten werden. Die mit sehr verschiedenen Körpern angestellten Versuche haben nun gezeigt, dass die Oxydation in allen Fällen vollständig stattfand, wenn die 1.5 bis 2fache der der Rechnung nach erforderlichen Menge Salpetersäure angewandt wurde. Ferner wurde festgestellt, dass eine grössere Menge Salpetersäure keinerlei Vortheile bewirkt, dass die Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung dieselben sein müssen, wie bei der genannten geringern Menge, und dass ein solcher Ueberschuss also nur nachtheilig sein kann. Darnach ist die Menge der erforderlichen Salpetersäure im Allgemeinen sehr gering; da 1 Mol. NHO_3 1 At. O abgiebt, so bedarf z. B. 1 Mol. Methylmercaptan $\text{CH}_4\text{S} = 48$, 7 Mol. $\text{NHO}_3 = 441$, und es würden also bei diesem Körper, der einer der am Meisten Sauerstoff erfordernden ist, auf 0.24 Grm. 3.3 bis höchstens 4.4 Grm. Salpetersäure anzuwenden sein. Ebenso würden 1 Mol. Dichlornaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2 = 197$, 21 Mol. NHO_3 , oder 0.197 Grm. desselben 2.1 bis höchstens 2.6 Salpetersäure erfordern.

Um die Vollständigkeit der Oxydation zu beurtheilen, habe ich das Product durch Verdampfen bei 100° auf einen nicht völlig oxydirten Rückstand geprüft. Es zeigte sich, dass Jodäthyl, Bernsteinsäure und ähnliche schon bei niederer Temperatur, immer aber bei 250° nach einstündigem Erhitzen vollkommen zu CO_2 und H_2O (und JAg) oxydirt werden, dass Phtalsäure, Jodbenzol und ähnliche bei 250 bis 260° nach 1 bis 2stündigem, bei 280 bis 300° nach kurzem Erhitzen oxydirt waren. Unter allen organischen Körpern scheinen besonders die Sulfonsäuren und deren Derivate schwer oxydirt zu werden; ich habe daher auch besonders zahlreich solche Körper untersucht, und auf Vollständigkeit der Oxydation geschlossen, wenn die Bestimmung des Schwefels genau ausfiel. Es ergab sich, dass die genannten Körper gleichmässig bei 250 bis 260° nach mehrstündigem Erhitzen,

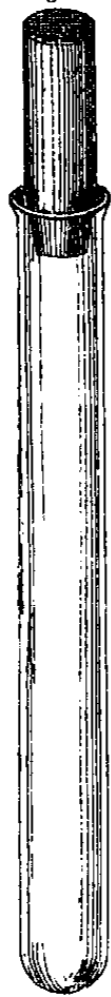
bei 280° und besonders bei 300° aber schon nach sehr kurzem Erhitzen völlig oxydirt werden.

Die Energie der Oxydation durch Salpetersäure unter genannten Umständen, also bei Temperaturen, wo dieselbe für sich schon rascher zersetzt wird, kann ich nur vergleichen mit der durch Jodsäure oder einem Gemenge von jodsaurem Silber und Schwefelsäure*). Schwarze, harte Holzkohle in beschriebener Weise mit Salpetersäure erhitzt, verschwindet bei 250 bis 260° sehr bald, indem in der Lösung noch Spuren organischer Substanz bleiben; bei 300° dagegen wird dieselbe leicht und vollständig zu Kohlensäure oxydirt. Englischer Graphit wird bei 250 bis 260° nur sehr langsam gelöst und theilweise zur Kohlensäure oxydirt; bei 300 bis 330° dagegen verschwindet derselbe in 1 bis 2 Stunden unter vollständiger Oxydation zu Kohlensäure.

Ueber die Ausführung der Analysen habe ich hier dem Gesagten nur wenig hinzuzufügen. Das Abwägen der Substanz geschieht:

1) bei festen Substanzen, welche durch die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht heftig durch die Salpetersäure verändert werden, genau wie bei der Bestimmung von C und H.

Fig. 1.



2) Bei Flüssigkeiten und allen Körpern, auf welche die Salpetersäure sofort heftiger einwirkt, muss die Substanz in Glaskugeln oder dergleichen abgewogen, und in das Versuchsrohr mit der Salpetersäure eingefüllt, dieses zugeschmolzen und erst dann das Kügelchen geöffnet (zerschlagen) werden. Weit bequemer und besser ist es aber, die Abwägung in diesem zweiten Falle immer in Glasröhrchen von beistehender Form, Fig. 1 natürliche Grösse, zu machen. Unter Anwendung derselben bleibt, auch wenn die Einwirkung der Salpetersäure, wie z. B. bei zweifach Schwefeläthyl eine sehr heftige (hier unter Feuerscheinung) ist, der Versuch ganz gefahrlos; ferner lassen diese Röhrchen auch bei vorhandenen Fällungen das Oxydationsprodukt rasch und sicher abtrennen und sammeln.

Die Salpetersäure wird in der aus der obigen Betrachtung folgenden Menge abgewogen, in das die Substanz schon enthaltende Versuchsrohr eingebracht, und dieses zugeschmolzen, wobei ein Auskochen natürlich überflüssig ist. — Das Versuchsrohr besteht aus einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr von etwa 0^m.013 innerer Weite und 0^m.45 bis 0^m.5 Länge (es kann dann meist zu 4 bis 6 Analysen dienen).

Die Höhe der Temperatur, auf die zu erhitzen ist, richtet sich nach der Natur der Substanz; bei leichter

*) Vergl. Ladenburg, Liebig's Annalen 135, 1.

oxydirbaren Körpern genügt 150 bis 200° vollkommen, bei Verbindungen der aromatischen Körperklasse im Allgemeinen 250 bis 260°, bei allen Derivaten von Sulfonsäuren endlich muss auf 260 bis 300° erhitzt werden. Die Gefahr eines Misslingens des Versuches durch Explosion des Rohres ist dabei äusserst klein. Bei Temperaturen bis 260° explodiren nur ganz schlecht hergerichtete Röhren, soll dagegen auf 300° oder darüber erhitzt werden, so muss das Rohr sorgfältig vorbereitet sein; glaubt man, dass ein schlechtes Rohr diesen höchsten Druck nicht ertragen werde, so kann man endlich erst die hauptsächlichste Oxydation bei 250° stattfinden und das erkaltete Rohr aufblasen lassen, darauf wieder zuschmelzen und auf 300° erhitzen, wo es dann wohl immer dem Drucke widerstehen kann.

Die Dauer der Erhitzung braucht bei keinem Versuche grösser als 1½ Stunde zu sein, wenn man davon die erste halbe Stunde auf Erreichung der Temperatur rechnet. — Ist die Oxydation beendet, so lässt man die Spitze des erkalteten Rohres aufblasen, schneidet das oberste Ende ab, und setzt der grünblauen Flüssigkeit im Versuchsrohr langsam kaltes Wasser zu, wobei sich reichlich Stickoxydgas entwickelt.

Die weitere Ausführung der Bestimmung der erhaltenen Oxydationsproducte ist durch das Wesen der Methode überaus einfach und leicht gemacht. Bei Bestimmung des Schwefels ist durch Anwendung eines so geringen Ueberschusses von Salpetersäure die Verunreinigung des schwefelsauren durch salpetersaures Baryum sehr gering und leicht zu entfernen. Bei Bestimmung von Chlor, Brom und Jod setze ich bei der Oxydation wie früher gleich salpetersaures Silber zu. Das Jodsilber schmilzt mit dem überschüssigen salpetersauren Silber in dem erhitzten Rohre zu einer gelben Verbindung, die beim Erkalten zur undurchsichtigen gelben Masse erstarrt; es muss zur völligen Trennung des salpetersauren Silbers 1 bis 2 Stunden unter der verdünnten Flüssigkeit erhitzt werden, ist dann aber völlig rein. Jodsaures Silber scheint hier wegen der geringen Menge Salpetersäure und grossen Menge salpetriger Säure nie zu entstehen, während es sich nach der früheren Form der Methode öfter bildete. Ich unterlasse es, hier analytische Belege anzuführen, es ist das überflüssig, da ja sofort ersichtlich, dass, wenn nur die Oxydation wirklich vollständig ist, wie sie es nach dem Vorhergehenden wohl allgemein sein wird, die ausserordentliche Einfachheit, welche die Methode jetzt besitzt, zu den genauesten analytischen Resultaten führen muss; die zahlreichen Versuchsbeispiele haben auch solche Resultate gehabt.

Indem ich hiermit die Veränderung der Methode kurz bekannt mache, erlaube ich mir an die Chemiker, welche Verbindungen auffanden, die nach der frühern Form meiner Methode nicht direct oxy-

dirt wurden, die ergebene Bitte, mir reine Präparate solcher Körper überlassen zu wollen (bis zu 1 Grm. Substanz genügt). Ich werde durch Mittheilung solcher Präparate um so mehr zu Dank verpflichtet werden, als ich diese Untersuchung nicht abschliessen kann, ehe ich nachgewiesen habe, dass deren Analyse in derselben einfachen Weise geschehen kann, oder die möglicherweise noch nöthige Abänderung gefunden ist.

199. Alex. Naumann: Ueber Dampfdichte der Essigsäure*).

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Die Verschiedenheit und Unbestimmtheit der aus den bisher beobachteten Dichten des Essigsäuredampfes gezogenen Schlussfolgerungen liess die Anstellung weiterer Versuche um so wünschenswerther erscheinen, als das unterdess von A. W. Hofmann angegebene Verfahren der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere es gestatte, verhältnissmässig leicht und mit hinreichender Genauigkeit Dichtebestimmungen zu erhalten für gleiche Temperaturen bei verschiedenen Drucken, und somit auch solche für gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit bei verschiedenen Temperaturen, so dass der Einfluss der Temperatur gesondert beobachtet werden konnte von demjenigen der bei gleicher Temperatur durch den Druck bedingten Essigsäuremenge in der Volumeinheit.

Aus gegen 70 unter verschiedenartigen Temperatur- und Druckverhältnissen ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Bei gleichbleibender Temperatur wachsen die in der Volumeinheit enthaltene Essigsäuremengen in stärkerem Verhältniss als die Drucke.

2) Die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogene Dichte des Essigsäuredampfes nimmt bei gleicher Menge des letzteren in der Volumeinheit mit steigender Temperatur ab.

Da nun diese Dichte, wie sich leicht nachweisen lässt, für verschiedene Temperaturen gleich gross sein müsste, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus unter einander gleichartigen Molekülen bestände, so folgt aus 2):

3) Der Essigsäuredampf kann bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen nicht aus unter einander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt sein, sondern es bilden gleiche Essigsäuremengen bei niedrigen Temperaturen eine geringere Zahl von Molekülen.

4) Es ist ferner anzunehmen, dass auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich verringernde Anziehung der Moleküle in Mitwirkung kommt.

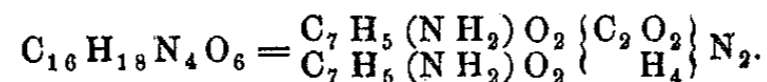
Giessen, 4. Juli 1870.

*) Die angestellten Versuche sind in ausführlicher Abhandlung mitgetheilt an die Redaction der Annal. Chem. u. Pharm.

200. Peter Griess: Ueber Benz kreatin.

(Eingegangen am 11. Juli, verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Seite 191, Heft 15, Jahrgang 1868 dieser Berichte habe ich auf eine neue basische Verbindung aufmerksam gemacht, welche durch Einwirkung von Kalilauge auf Amidobenzoësäurecyanid ($C_7H_5(NH_2)O_2 \cdot 2CN$) entsteht. Gestützt auf eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dieser Base und auf die Analyse ihres salzsauren und Platindoppelsalzes, stellte ich für dieselbe die Formel $C_{16}H_{18}N_4O_6$ auf und glaubte sie als eine Verbindung von zwei Atomen Amidobenzoësäure und Oxamid ansprechen zu müssen:

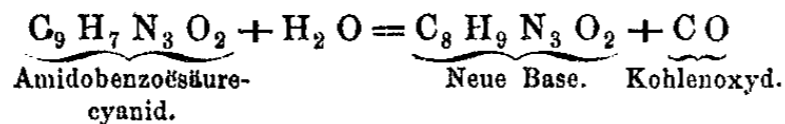


Ich war von der Richtigkeit dieser Formel so sehr überzeugt, dass ich es ursprünglich kaum für nöthig hielt, dieselbe auch noch durch eine Stickstoffbestimmung zu controliren, besonders auch deshalb nicht, da sich auch die Bildungsweise dieser Base auf eine einfache und naturgemässe Weise erklären liess, nämlich nach folgender Gleichung:



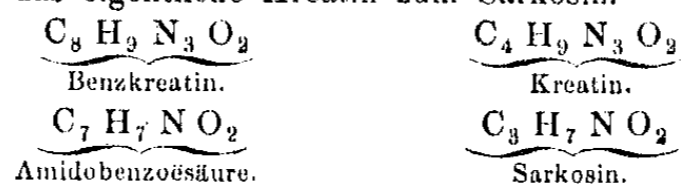
Erst jetzt, wo ich darüber aus bin, die Resultate meiner Untersuchung dieser Base ausführlich zu veröffentlichen, habe ich es für nöthig gefunden, die Lücke in der Analyse derselben ebenfalls auszufüllen. Dabei hat sich nun zu meinem Erstaunen ergeben, dass die angenommene Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4O_6$ nicht richtig ist, sondern dass dieser Base vielmehr die Formel $C_8H_9N_3O_2$ zukommt. Verdoppelt man diese letztere Formel: $2C_8H_9N_3O_2 = C_{16}H_{18}N_6O_4$ — so ist sofort ersichtlich, dass die derselben entsprechenden Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente nur wenig von denjenigen der früher angenommenen Formel $C_{16}H_{18}N_4O_6$ verschieden sein können, und ferner dass auch, abgesehen vom Stickstoff, die Zusammensetzung der Salze dieser Base, gleichgültig ob man von der einen oder der andern Formel ausgeht, nahezu dieselbe sein muss. Ich habe es der Mühe werth gehalten, diese Verhältnisse anzuführen, um zu zeigen, welchem Umstande der begangene Irrthum seine Entstehung verdankt.

Was die Bildungsweise dieser Base anbelangt, so kann dieselbe nunmehr durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

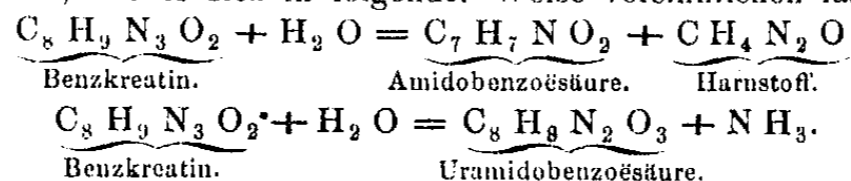


Ich habe für diese Base den Namen Benz kreatin vorgeschlagen.

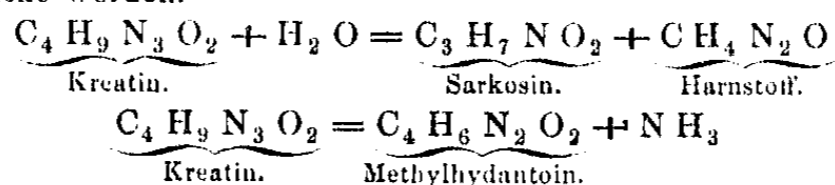
Dieselbe steht nämlich zur Amidobenzoëssäure genau in derselben Beziehung wie das eigentliche Kreatin zum Sarkosin.



Auch bezüglich seiner Umsetzungen verhält sich diese Base dem gewöhnlichen Kreatin im Allgemeinen sehr ähnlich. Kocht man dieselbe z. B. längere Zeit mit Barytwasser, so zersetzt sie sich allmählich vollständig in Amidobenzoëssäure, Harnstoff, Ammoniak und Uramidobenzoëssäure, wie es sich in folgender Weise versinnlichen lässt.

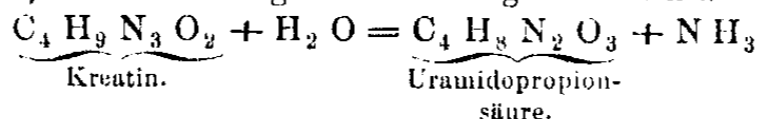


Die Umsetzungen, welche das gewöhnliche Kreatin unter denselben Umständen erleidet, können durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt werden.



Wie Neubauer gezeigt hat,*) wird bei dieser Zersetzung des Kreatins zu gleicher Zeit auch noch eine Säure gebildet, die er jedoch nicht näher untersucht hat.

Ich habe keinen Zweifel darüber, dass diese Säure, wie auch Neubauer zu vermuthen scheint, Methylhydantoinensäure (Uramidopropionsäure) ist und in folgender Weise gebildet wird.



201. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Fünfter Theil. Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Einwirkung des Phosphorpentachlorids und Phosphorpentabromids auf einige Aether.

In verschiedenen Arbeiten**) habe ich wiederholentlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den Unterschied gelenkt, der zwischen

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 137., S. 298.

**) Siehe diese Berichte, II. Jahrg. 276, 664, 710.

dem Hydroxyl (HO) eines Alkohols, einer Säure oder eines Phenols und den correspondirenden Aethergruppen Methoxyl (CH_3O), Aethoxyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ u. s. w. besteht, wenn Säurechloride und besonders Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen, PCl_5 , PCl_3 , PBr_5 u. s. w. auf dieselben einwirken. Während das Hydroxyl (HO) leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Einwirkung dieser Phosphorverbindungen durch Chlor oder durch Brom ersetzt werden kann, werden die Aethergruppen unter den nämlichen Bedingungen von denselben nicht angegriffen.

In der gegenwärtigen Mittheilung will ich für die Behauptung dieser allgemeinen Idee einige neue Thatsachen anführen; diese Beobachtungen und Reactionen sind schon im vorigen Jahre ausgeführt worden, und ich würde es für zwecklos halten, sie in meinem Tagebuche noch längere Zeit verzeichnet zu sehen, ohne dieselben der Oeffentlichkeit übergeben zu haben.

I. Glycolsäureäther und Milchsäureäther. *)

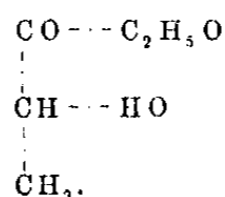
Man kennt die Einwirkung des Phosphorpentachlorids und Phosphorpentabromids auf die zweiatomigen, einbasischen Säuren wie z. B. Glycolsäure u. s. w. (einbasische, monoalkoholische Säuren).

Es war vorauszusehen, dass, bei der Einwirkung derselben Körper, die Aether dieser Säuren, welche zu gleicher Zeit einatomige Alkohole sind, aetherificirt würden, indem Hydroxyl durch Chlor oder Brom ersetzt und Aether von einatomigen, einbasischen Säuren gebildet werden würden, die den einfach gechlorten oder einfach gebromten entsprächen.

In der That findet so die Bildung der Körper in Wirklichkeit statt.

Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid wirken energisch und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Aethylglycolat und Aethylactat ein; Ströme von Salzsäure oder von Bromwasserstoffsäure entwickeln sich hierbei. Nach der Entfernung des Phosphoroxychlorids oder Phosphoroxybromids durch Wasser, bleibt der gebildete Aether in Form einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit zurück und ist dichter als jenes. Man wäscht ihn darauf mit Soda und trocknet ihn über Chlorcalcium.

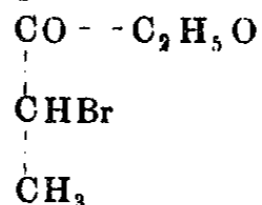
*) Der hier erwähnte Milchsäureäther ist der Paramilchsäureäther



Auf dieselbe Weise habe ich das Chloracetat und das Bromacetat, das Chlorpropionat und das Brompropionat des Aethyls*) erhalten.

Zum grössten Theil sind diese Körper wohlbekannt und besitzen Eigenschaften, die nicht gestatten, dass man sie mit andern verwechselt: ich beschäftigte mich daher nur speciell mit der Untersuchung des Brompropionats, das, soviel ich weiss, noch nicht beschrieben worden ist.

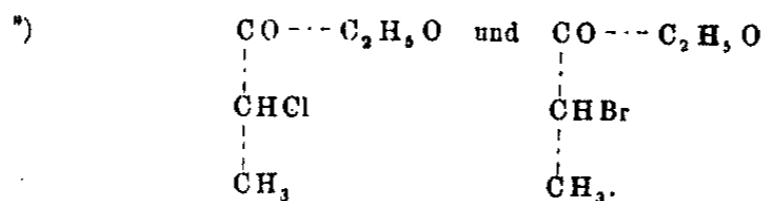
Das Aethylbrompropionat



ist ganz analog dem Chlorpropionat; es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem, stechendem Geruch, unlöslich in Wasser, von einer Dichte, die gleich ist 1,396 bei + 11°, und siedet ohne Zersetzung bei 159° bis 160°. (Nicht corrigirt.)

0,7134 Grm. des Körpers gaben in der Analyse 0,7392 Grm. Bromsilber, die 44,09 pCt. Brom entsprechen. Die Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$ verlangt 44,19 pCt.

Nach der Theorie würden sich die Reactionen zwischen einem Molecül Aether und einem Molecül Phosphorpentachlorid PCl_5 oder Phosphorpentabromid PBr_5 vollenden; in der Wirklichkeit jedoch findet dies nicht statt, wenn man die Aether- und die Phosphorverbindung in jenem Verhältniss anwendet. Ein Theil von jener bleibt unveränderlich. Neben der Hauptreaction tritt eine Nebenreaction auf, indem nämlich Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxybromid auf die Alkoholseite des ursprünglichen Aethermolecüls einwirkt und zusammengesetzte phosphorsaure Aether bildet. Es ist dies eine Reaction, ähnlich derjenigen des Chlorkohlenoxyds oder des Chlorkohlensäureäthers $\text{CO} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ auf Glycolsäureäther, eine Reaction, die vor Kurzem Hr. Heintz**) veröffentlicht hat. Ich habe mich jedoch, trotz des Interesses, das die Nebenproducte bieten, nicht mit der Untersuchung derselben beschäftigt; es folgt hieraus, dass die wirkliche Ausbeute des gebromten Aethers bei diesen Operationen bedeutend weniger ist als die theoretische.



**) Annalen der Chem. u. Pharm., CLIV., S. 257 (Juni 1860).

Aepfelsaurer und weinsaurer Diäthyläther.

Phosphorpentachlorid PCl_5 wirkt sehr energisch und schon in der Kälte auf den äpfelsauren Diäthyläther*) ein, dagegen ist die Einwirkung auf den weinsauren Diäthyläther noch weniger lebhaft; man muss deshalb das Gemisch schwach erwärmen.

Man operirt wie oben, um das gebildete Produkt zu erhalten. In der Hauptsache vollenden sich die Reactionen wie oben, auch in Betreff der Ausbeute sind die obigen Bemerkungen zu beachten.

Man könnte glauben, dass das Resultat dieser Reactionen wie oben sein müsste, d. h. in den Aethern würde das Hydroxyl der Alkoholseite durch Chlor vertreten und es bilde sich in dem einen Falle einfach gechlorter bernsteinsaurer Aethyläther ($\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_2$) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ aus äpfelsaurem Aether, in dem andern Falle zweifach gechlorter bernsteinsaurer Aethyläther ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ aus weinsauerm Aether.

Diese Voraussetzungen haben sich jedoch durch den Versuch nicht bestätigt.

Bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids giebt der äpfelsaure Aether fumarsauren Aethyläther ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ und der weinsaure Aether einfach gechlorten maleïnsauren Aethyläther (C_4HClO_2) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂.

Der äpfelsaure und weinsaure Aether verhalten sich bei dieser Reaction wie die freien Säuren; man weiss nämlich, dass bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids PCl_5 , die Aepfelsäure und die Weinsäure Fumarylchlorid ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$) Cl_2 und gechlortes Maleylchlorid (C_4HClO_2) Cl_2 bilden. Das rohe Product dieser Reactionen, mit Wasser behandelt, liefert die den Chlorüren entsprechenden Säuren.

Der Fumarsäureäthyläther ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ ist ganz dem bernsteinsauren Aethyläther gleich; er ist eine farblose, klare, wenig riechende Flüssigkeit, die bei 225° siedet; bei 11° ist seine Dichte gleich 1,1065. Wenn er zersetzt und aufgelöst wird in starken Basen, erhält man auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Fumarsäure, die an ihren Eigenschaften leicht als solche zu erkennen ist.

Der gechlorte Maleïnsäure-Aethyläther (C_4HClO_2) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂ ist eine ölige, ziemlich dicke Flüssigkeit, von fadem, sehr unangenehmen Geruch; seine Dichte ist 1,15 bei 11° , er siedet zwischen 250 und 260° .

0,4311 Grm. Substanz gaben 0,3060 Grm. Chlorsilber, die 17,55 pCt.

*) Ich habe den äpfelsauren Aether durch Einwirkung von Jodäthyl auf äpfelsaures Silber bei Gegenwart von wasserfreiem Aether dargestellt; die Reaction vollendet sich bei der Temperatur des Siedepunktes des Aethers; man entfernt jenen durch die Destillation und man erhält so den äpfelsauren Aethyläther in reinem Zustande.

Chlor entsprechen. Die Formel $(C_4 H Cl O_2) (C_2 H_5 O)_2$ verlangt 17,19 pCt.

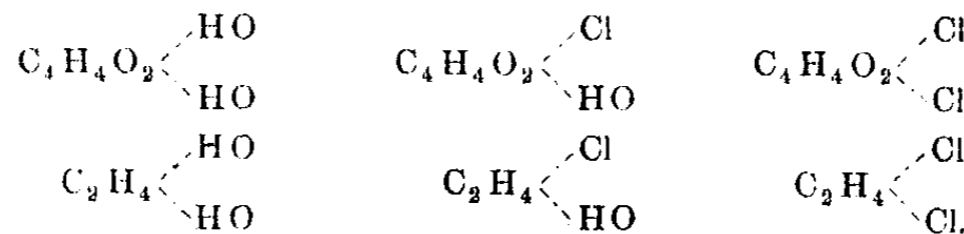
Man kann daraus schliessen, dass bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids oder des Phosphorpentabromids die neutralen Aether der Alkoholsäuren sich wie die freien Säuren selbst verhalten, nur dass die Aethergruppen $(CH_3 O)$ und $(C_2 H_5 O)$ unveränderlich bleiben.

Ich habe der Einwirkung des Phosphorpentachlorids eine grosse Anzahl anderer neutraler Aether unterworfen, so den gewöhnlichen Aether $(C_2 H_5)_2 O$, das Acetat, das Butyrat, das Valerat des Aethyls, das Benzoat des Methyls, wie das des Aethyls, das Oxalat, das Succinat das Fumarat des Aethyls, den Diäthyl-Glycoläther u. s. w.; alle diese Aether verändern sich, mit Phosphorpentachlorid PCl_5 behandelt, in der Kälte nicht.

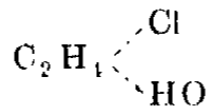
Unter anderen Bedingungen (in der Wärme findet z. B. eine Einwirkung statt) habe ich jedoch nicht untersucht, wie leicht und was für eine Einwirkung auftritt; meinem Zweck genügte es für jetzt vollständig, nachzuweisen, dass in den Fällen, in welchen das Hydroxyl (HO) , mag die Function desselben sein, wie sie wolle, so energisch von Phosphorpentachlorid PCl_5 u. s. w. angegriffen wird, die Aethergruppen $(CH_3 O)$, $(C_2 H_5 O)$ u. s. w. unveränderlich bleiben.

Dies glaube ich hinreichend gezeigt zu haben.

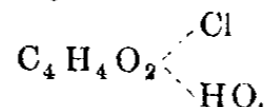
Die zweiatomigen und zweibasischen Säuren, wie die Bernsteinsäure $(C_4 H_4 O_2) (HO)_2$ müssen wie die Glycole oder die zweiatomigen Alkohole durch Substituierung von 1 oder 2 Atomen (HO) durch Chlor zwei Chlorüre bilden:



Die Chlorüre der Alkoholradicale wirken nicht oder doch sehr schwer auf die Alkohole ein; die Monochlorhydrine der Glycole, wie



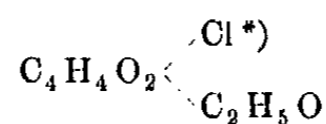
sind möglich und existiren in Wirklichkeit, indessen verhält es sich nicht so mit den Monochlorhydrinsäuren, wie z. B.



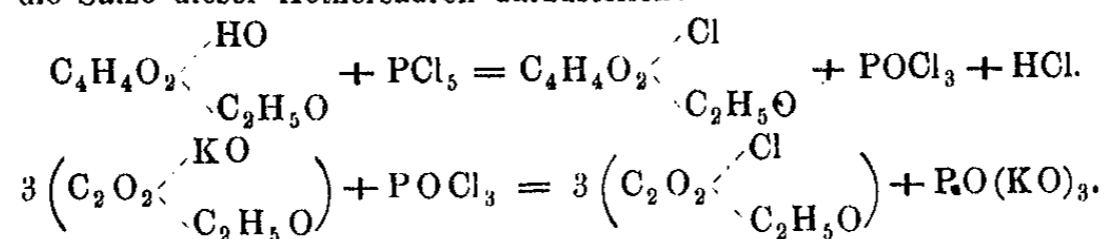
Die Chlorüre der Säureradicalen wirken unmittelbar auf die freien Säuren ein, indem sie Salzsäure entwickeln und Anhydridsäuren geben;

die Chlorseite (Cl) im Molecül dieser Körper wirkt auf die Säureseite (HO) ein, entwickelt Salzsäure und giebt die Anhydridsäure; so giebt die Bernsteinsäure, der Einwirkung von einem Molecül Phosphorpentachlorid PCl_5 unterworfen, die wasserfreie Säure $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)\text{O}$.

Ich hoffe, diese Lücke durch die Aetherderivate der Monochlorhydrinsäuren, wie



auszufüllen; die Chlorüre der Säureradiale wirken nicht auf die Aether ein, ihre Derivate sind möglich und hoffe ich, dieselben durch die Reaction des Phosphorpentachlorids auf die einfachen Alkoholäther dieser Säuren oder durch die Reaction des Phosphoroxychlorids auf die Salze dieser Aethersäuren darzustellen:



In einer späteren Mittheilung werde ich auf die Untersuchungen, die ich dieserhalb auszuführen gedenke, zurückkommen.

Löwen, Juli 1870.

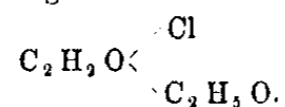
202. V. Merz und H. Mühlhäuser: Ueber die Darstellung der Naphtoesäure im Grossen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das Naphtalin derjenige, welcher bei der trocknen Destillation organischer Körper am allgemeinsten entsteht, aber nur wenig ausgenutzt werden kann. Jede neue Verwerthung muss daher erwünscht sein. In der Beziehung, wie auch sonst, verdient die Carbonsäure des Naphtalins, die Naphtoesäure (collectiv für $\alpha + \beta$ Säure), ein specielles Interesse. Ihre grosse Aehnlichkeit mit Benzoesäure macht von vornherein wahrscheinlich, dass sie, wo Benzoesäure industriell verwendet wird, gleichfalls — bei ausgiebiger Darstellung wohl vortheilhafter — zu brauchen ist. Zunächst handelte es sich natürlich um die ausgiebige Darstellung im Grossen.

Kleinere Versuche des Einen von uns hatten früher schon ergeben

*) Siehe meine Mittheilung über das Chlorür des Aethylglycolsäure



(Zeitschr. für Chem. N. F. IV. 34), dass Naphtoesäure sehr reichlich entsteht, wenn man Sulfonaphtalate mit Cyankalium destillirt und das Destillat verseift. Wir haben nun einige grössere Versuche ausgeführt.

Die Darstellung des zunächst einädrigen Alkali-Sulfonaphtalats hat keine Schwierigkeiten. Es wurde Naphtalin mit gleich viel concentrirter Schwefelsäure im Dampfbade auf 100° erhitzt, häufig umgerührt, und nach einigen Stunden noch intactes Naphtalin durch heisses Wasser (8—10 fache Menge) abgeschieden; aus der Lösung entfernte man durch Kalkmilch die freie Schwefelsäure, worauf durch Abstumpfen mit Soda, Eindampfen u. s. w. das gewünschte Natrium-Sulfonaphtalat *) erhalten wurde.

Das Abstumpfen mit Soda macht sich begreiflicher Weise zeitraubend, weshalb vielleicht zweckmässiger ist, zunächst alle Sulfosäure an Calcium zu binden, um erst dann Soda anzuwenden. — Bei Darstellung der Sulfosäure war an sechs Stunden erhitzt worden; spätere Versuche zeigten indessen, dass 2—3 Stunden genügen, fernerhin wohl nur etwas mehr β Sulfosäure entsteht. Da übrigens fortwährend Naphtalin entweicht, so ist für Condensation zu sorgen. In Allem wurden an 30 Procent Naphtalin zurückerhalten. Man kann daher Schwefelsäure und Naphtalin wie 4:3 nehmen, auch so wird nicht alles Naphtalin gelöst. — Die Ausbeute an Sulfonaphtalat lässt im Uebrigen Nichts zu wünschen übrig.

Um den Ertrag an Cyanür aus Sulfonaphtalat genügend zu bestimmen, wurden fein gepulvertes Cyankalium und Sulfonaphtalat, wie 1:2 und 2:3, innig vermischt und in verschiedenen Quanten aus eisernen oder thönernen Retorten destillirt.

Mischung 1:2 gab auf 1000, 2000 und 3000 Gramm Sulfonaphtalat 410, 770, 1000 Gramm rohes Cyanür; Mischung 2:3 lieferte für gleiche Quanta Naphtalat an rohem Cyanür 440, 830, 1070 Gramm. Die Steigerung des Cyankaliumsalzes bis zum Verhältniss 1:1 brachte keine wesentlich bessere Resultate **).

*) Eine Scheidung der isomeren Sulfonaphtalate hatte hier keinen Zweck. Doch wollen wir erwähnen, dass die Monosulfosäuren auch als Calciumsalze leicht zu trennen sind. Dies zeigen die Löslichkeitsverhältnisse. α Calciumsalz löst sich bei 10° in 16,5 Theilen Wasser und 12,5 Theilen Weingeist, β Salz in 76 und 437 Theilen (Zeitschr. für Chem. N. F. IV., 398). Dem entsprechend secerniren nicht zu concentrirte Lösungen zunächst fast reine β Verbindung, wird die Mutterlauge verdampft, ihr Rückstand gepulvert und mit Weingeist ausgekocht, so löst sich das α Calciumsalz, β Salz bleibt zurück. Umkrystallisirt wurden die Salze beide schön blätterig und rein erhalten. — Dies Verfahren ist natürlich wohlfeiler wie das Bleisalzverfahren (Zeitschr. N. F. IV., 394), gestattet aber nicht wie dieses die isomeren Salze sogleich vom Ansehen zu unterscheiden. β Calciumsalz enthält übrigens kein Wasser, α Salz fast 7½ Proc., und so können Mischungen in jedem Falle durch die Wage erkannt werden.

**) Hier mag auch zweier Versuche über die Ausbeute an Cyanbenzol aus Natrium-Sulfobenzolat gedacht werden. 500 Gramm Natriumverbindung und 330 Cyankalium gaben im einen Fall 130, im andern Fall 140 Gramm öliges Destillat.

Rohes Cyanür nennen wir das abgewaschene und durch einen Scheidetrichter sorgfältig gesonderte ölige Destillat. Ausser diesem liefert die Destillation sehr merklich Ammoniumcarbonat, Wasser, etwas Cyanammonium und namentlich am Schluss auch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Von den Gasen wird selbst bei guter Kühlung Cyanfir mitgerissen, beim Waschen mit Wasser aber wieder abgesetzt. Die Menge steigt bei rapider Destillation — ist sonst wenig beträchtlich.

Wir haben beiläufig auch Calcium- und Kalium-Sulfonaphtalat auf Cyannaphtalin verarbeitet. Ersteres Salz scheint wenig empfehlenswerth, das Cyanür war stark naphtalinhaltig; letzteres Salz gab dagegen noch bessere Ausbeute wie die Natriumverbindung — auch ist der Rückstand hier jedenfalls werthvoller, da er unvermischte Kaliumverbindungen enthält. Ausgedehnte Versuche mit Kalium-Sulfonaphtalat mussten bei mangelnder Zeit unterbleiben.

Die Resultate mit Natrium-Sulfonaphtalat zeigen, dass das Verhältniss des ausgebrachten Cyanürs für starke Destillationssätze sinkt. Ursache ist hauptsächlich das geringe Leitungsvermögen der Ingredientien resp. ihre unregelmässige Erhitzung. In der That können die Wandungen eines Destillationsgefässes lange und stark geglüht haben, innere Theile der Mischung aber trotzdem unverändert sein. Wird eine solche Masse fractionenweise neuerdings destillirt, so erhält man auch neue Mengen von Cyanür. Ein derartiger Versuch gab 1000, dann noch 300 Grm. Cyanür. — Grosse Destillationssätze haben den fernern Nachtheil, dass das zuletzt bei starker Feuerung entbundene Cyannaphtalin an den glühenden Wandungen nicht sämmtlich unverändert passirt; es wird naphtalinhaltig. Im Einklang hiermit ist rasches Anheizen zu verwerfen, eine mässig beschleunigte Destillation liefert c. p. das beste Resultat.

Die Uebelstände bei grössern Versuchen lassen sich wohl durch eine passende Rührvorrichtung heben — in Gefässen, wo die Dämpfe wenig hoch zu steigen haben, überhaupt abziehen, ohne an viel glühender Fläche vorüberzustreichen. Cylindrische Retorten dürften bei tiefgelegtem und durchgehendem Abzug die passende Form haben. Man wird derart alles Cyannaphtalin schon durch mässiges Feuer und daher relativ rein ausbringen können. — Wir müssen noch erwähnen, dass das zu unsern Versuchen benutzte Cyankalium wenig über $\frac{1}{10}$ reine Verbindung enthielt; der Rest, hauptsächlich Kaliumcyanat, konnte, abgesehen von seiner Werthlosigkeit, nur schädlich wirken

wovon etwa $\frac{1}{3}$ Cyanbenzol. Das rothe Cyanür wurde durch Natronlauge, andererseits durch Destillation, wobei gegen und über 300° siedende Theile zurückblieben, von schwefelhaltigen Körpern befreit und schliesslich mit Wasserdämpfen destillirt. Es bildete nun ein wasserhelles und bei 192° übergehendes Liquidum. Die Benzoesäure daraus krystallisirt so elegant wie die beste Harnbenzoesäure.

und Nebenproducte veranlassen. Jedenfalls muss die Ausbeute an Cyanür erklecklich steigen, wenn man cyanatfreies Cyankalium nimmt, wie solches, nach Wöhler, durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Kohle erhalten wird.

Das rohe röthlichgelbe Cyannaphtalin aus Natrium-Sulfonaphtalat enthält 80, 90 und noch mehr Procent reines Cyanür. Es bleibt meistens sehr lange flüssig, secernirt aber nicht selten etwas Naphtalin. Verseift liefert es $\frac{1}{2}$ bis sein gleiches Gewicht Naphtoesäure.

Man kann das Cyanür geradezu verseifen oder zunächst rectificiren. Wird destillirt, so versiedet die grosse Hauptmenge um 300°.

Die ersten stark naphtalinhaltigen Partien erstarren rasch, als Hauptproduct folgt liquid bleibendes, etwa strohgelbes und lebhaft grün fluorescirendes Cyanür, endlich restiren ungemein hoch siedende Rückstände, welche dabei Schwefelwasserstoff austossen und, wenn erkaltet, zur obsidianartigen Masse erstarren. Die Masse enthält, wie das Verhalten zu Aetzlauge zeigt, u. a. auch ein Cyanür. Sie löst sich wenig in Weingeist, vollständig und leicht in Benzol. Ihre Lösungen fluoresciren lebhaft grün.

Das rectificirte Cyannaphtalin verliert bei wiederholter Destillation die Fluorescenz nicht, aber vollständig die Färbung. Besser destillirt man mit Wasserdämpfen, hierbei wird auch rohes Cyannaphtalin unmittelbar nahezu farblos erhalten. Mit siedendem Wasser verflüchtigt sich das Cyanür zwar spärlich; reichlich aber, wenn man es auf 150—170° erhitzt, dann Wasserdämpfe einleitet; noch beförderlicher wirkt jedenfalls gespannter Wasserdampf.

Wir haben Naphtoesäure aus rohem, wie rectificirtem Cyannaphtalin durch Kochen mit weingeistiger Aetzlauge dargestellt. Am Rückflusskühler erfolgt die Verseifung namentlich bei grossen Mengen langsam und ist häufig nach 2—3 Tagen nicht vollständig. Operirt man dagegen im Digestor, so genügen 5—6 Stunden. Als passende Mischung darf gelten: Cyannaphtalin und Aetznatron je 1 Theil auf 4—5 Theile Weingeist.

Die Zersetzung unter Verschluss hat auch den Vortheil, dass der Weingeist sich kaum färbt, während die sonst leicht gebildeten dunklen Producte der Naphtoesäure ungemein hartnäckig anhängen.

Ist sämtliches Cyanür zersetzt, so wird aller Weingeist verjagt, was zurückbleibt, in Wasser gelöst, eventuell Ungelöstes (Naphtalin) abfiltrirt — war reines Cyanür genommen worden, so übersättigt man ohneweiters mit Salzsäure, colirt die ausgefallene Naphtoesäure, wäscht sie aus, presst sie ab und trocknet sie. Sie bildet eine schön weisse Masse.

Säure aus rohem Cyanür, wie erwähnt dargestellt, ist missfarben grünlich. Man darf hier die alkalische Lösung nicht sofort fällen; sie wird zunächst blos neutralisirt, mit Thierkohle gekocht, dann filtrirt.

und kalt mit einer Permanganatlösung zersetzt. Das Permanganat reagirt sehr langsam in der Kälte, mässig rasch beim Erwärmen und verbrennt die färbenden Stoffe. Wird das Filtrat vom Manganniederschlag mit Salzsäure übersättigt, so fällt Naphtoesäure als schön weisses Präcipitat.

Um die Naphtoesäure zu krystallisiren, dient am besten verdünnter Weingeist oder Benzol, Wasser löst zu wenig auf. Bemerkenswerther Weise stechen die Krystalle oft ins Röthliche oder Bräunliche, wenn auch die ausgefällte oder getrocknete Säure ganz weiss war. Umkrystallisiren hilft wenig; löst man jedoch in Soda, wendet Permanganat an u. s. w., so gelingt es leicht, fast oder ganz farblose Krystalle zu erhalten. Sie zeigen starken Perlmutterglanz, bilden gewöhnlich lange breite Nadeln und gleichen täuschend den Krystallen der Benzoesäure. — Naphtoesäure aus rohem Cyannaphtalin krystallisirt nicht oder schwer, was jedenfalls an Beimengungen liegt. Die Säure gleicht auch hierin der Benzoesäure.

Wie erwartet, vermag Naphtoesäure die kostbilligere Benzoesäure in ihren Anwendungen zu ersetzen, so namentlich bei der Umwandlung des Rosanilins in Blau. Hier leistet nach Versuchen, welche wir Herrn A. Girard verdanken, die Naphtoesäure durchaus was Benzoesäure: Im gleichen Sinne theilt uns auch Herr Fabrikant A. Mylius in Basel gütigst mit, dass die Naphtoesäure mindestens ebenso schönes und feuriges Blau gebe wie Benzoesäure. Das Ergebniss dürfte noch günstiger sein, wenn statt der benutzten ziemlich rohen mit Permanganat gebleichte Säure genommen wird. — Berücksichtigt man die Kostenverhältnisse, so ist unzweifelhaft, dass der Ersatz der Benzoesäure durch Naphtoesäure erhebliche Vortheile bietet.

Zürich und Basel, Juni 1870.

203. J. Kachler: Notizen über das Curcumin.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

In dem 11. Hefte dieser Berichte (vom 27. Juni d. J.) sind von F. W. Daube (S. 609) und Iwanof-Gajewsky (S. 624) neue Untersuchungen über das Curcumin publicirt. Auch ich habe mich mit Versuchen über diesen Farbstoff beschäftigt, die ich jetzt, da schon zwei Chemiker in der gleichen Untersuchung begriffen sind, nicht weiter fortsetzen werde, deren Resultate aber als Beitrag zu den eben bekannt gewordenen doch vielleicht einer kurzen Mittheilung werth sind.

Die gemahlene Wurzel giebt einen gelben, trüben Absud, welcher sich nur durch Abseihen von der stark quellenden Faser trennen lässt. Er enthält ausser den gewöhnlichen extractiven Pflanzenbestandtheilen

etwas Farbstoff, und eine bemerkenswerthe Menge von saurem oxalsaurem Kali.

Die mit Wasser ausgezogene und wieder getrocknete Wurzel giebt zunächst an Schwefelkohlenstoff, mit welchem man sie in gläsernen Verdrängungsapparaten so lange auszieht, als sich derselbe noch färbt, eine beträchtliche Menge (ca. 8 pCt.) eines dunkelgelbroth gefärbten Oeles ab, welches beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes hinterbleibt.

Dasselbe ist fast dickflüssig, hat einen schwach aromatischen Geruch, wird von Ammoniak und alkalischen Laugen nicht sowohl gelöst, als in eine unfiltrirbare, orangerothe Milch verwandelt. Den Versuchen, es zu verseifen, widerstand es, obwohl es in seinem übrigen Verhalten sehr den fetten Oelen gleicht, und auch auf Papier einen bleibenden Fettfleck hinterlässt.

Im reinen Zustande wahrscheinlich ungefärbt, mag es seine Farbe einer gewissen Menge darin aufgelösten Farbstoffes verdanken, den davon zu trennen jedoch vergeblich versucht wurde. Mit Natriumamalgam unter Zusatz von etwas Wasser erhitzt, lässt es sich bis zum Strohgelben entfärben. Für sich destillirt, giebt es ein bräunlich gefärbtes, dünnflüssiges Oel und viel uncondensirbare Dämpfe, während sich ein anderer Theil zersetzt. Der stechende Geruch, welcher auf Glycerinverbindungen schliessen lässt, wurde nicht bemerkt. Mit Salpetersäure oxydirt, entstehen flüchtige Fettsäuren, die sich durch Destillation mit Wasserdämpfen gewinnen lassen; ein anderer Theil des Oels verwandelt sich in eine gelbe spröde, harzartige Masse, wobei auch viel Oxalsäure gebildet wird. Es enthält an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Mengen, die sich innerhalb der Grenzen bewegen, welche man für viele natürlich vorkommende Oele gefunden hat; nämlich 79.8 pCt. C, 9.6 pCt. H. Gajewsky fand C = 80.2, H = 10.0.

Nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und dem Verdunsten der letzten Antheile desselben, ist die Wurzel staubig trocken. Mit starkem Alkohol lässt sich jetzt aus ihr ein dunkelbraunrothes gefärbtes Harz ausziehen; dieses ist zum Theil in Aether löslich, und zwar wurde, auf die angewandte Menge der Wurzel bezogen, etwa 1½ pCt. in Alkohol löslicher, in Aether unlöslicher, und etwa 4½ pCt. in Alkohol und Aether löslicher Antheil erhalten. Der letztere Theil ist im Wesentlichen das, was man bis vor kurzem noch Curcumin nannte.

Dieses rohe Präparat wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die trübe Lösung mit Chlorcalcium gefällt, das herausfallende abfiltrirt und das gelbe Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene flockige Niederschlag wurde bis zum Aufhören der Chlorreaction ausgewaschen, und trocknete unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einem chromgelben, sehr elektrischen Pulver ein.

welches die Farbenreactionen gab, welche Daube ausführlicher beschreibt. Es enthielt in 100 Theilen:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 69.90 \quad 69.87 \\ \text{H} = 5.70 \quad 5.59. \end{array}$$

Wenn es sich bestätigt, dass die Formel des Curcumins ein Multipolum von $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ist, wie aus Gajewsky's Analysen zu folgen scheint, so war das von mir analysirte Präparat schon ziemlich rein, denn diese Formel verlangt $\text{C} = 70.5$, $\text{H} = 5.9$. Das Curcumin ist jedoch krystallisationsfähig. Gajewsky und Daube analysirten krystallirte Präparate, wenn gleich mit sehr verschiedenem Erfolg, denn Daube fand um 3 pCt. C weniger, als Gajewsky's Formel verlangt.

Nach den älteren Analysen des Curcumins, zusammengehalten mit seinen Farbenreactionen, hatte ich den Gedanken gefasst, dasselbe könne vielleicht nur eine Chrysophansäure sein. Von diesem Gedanken ausgehend, unternahm ich überhaupt meine Versuche, und wenn auch, weder durch meine, noch Daube's und Gajewsky's Angaben, diese Vermuthung bestätigt wurde, so halte ich doch einen nahen Zusammenhang zwischen diesen Körpern für sehr wahrscheinlich.*)

Da es für Chrysophansäure, wie man durch Gräbe und Liebermann weiss, charakteristisch ist, dass sie, mit Zinkstaub reducirt, Anthracen liefert, so unterwarf ich einen Theil meines (amorphen) Präparates dieser Behandlung, und erhielt als Hauptproduct ein dickliches, braunes, aromatisch riechendes Oel, und in dem kälteren Theil der Röhre, in welcher der Versuch vorgenommen wurde, ein mit diesem Oel getränktes krystallinisches, strohgelbes Sublimat, dessen Menge jedoch so gering war, dass ich mich auf einen mikroskopischen Vergleich mit dem Anthracen beschränken musste, der allerdings für eine Identität dieser Krystalle mit dem Anthracen sprach.

Löst man das rohe Curcumin in sehr verdünnter warmer Aetzlauge und kocht die dunkelrothbraune Lösung mit Natriumamalgam, so entfärbt sie sich nach einiger Zeit bis zum licht Weingelben. Wenn man dann mit der Vorsicht, die Luft vollkommen abzuhalten (weil sich bei Luftzutritt die Flüssigkeit wieder dunkel färbt), mit einer Säure sättigt, so fallen licht rethfarbige zu Klumpen sich ballende

| *) Chrysophansäure-Formeln | | Curcumin |
|-------------------------------------|--|--|
| neuere | ältere | nach Daube |
| $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ | $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ |
| C = 70.0 | 69.8 68.1 | 67.4 |
| H = 3.3 | 4.1 4.5 | 5.6 |
| | | nach Gajewsky |
| | | n ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) |
| | | 70.5 |
| | | 5.9. |

Flocken heraus, welche alle äusseren Eigenschaften eines Harzes besitzen (A).

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine, wenn auch sehr viel kleinere Menge eines zweiten Körpers, der sich mit Aether daraus ausziehen lässt, und nach dem Abdestilliren desselben als ein schwach bräunlich gefärbter Syrup hinterbleibt (B).

Das Harz (A) löst sich leicht in Weingeist, die filtrirte Lösung giebt auf Wasserzusatz eine Milch, die erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure den suspendirten Körper als flockige, schwach gefärbte Ausscheidung liefert. Nach dem Waschen und Trocknen hat man eine pulverige, licht fleischfarbige Masse, die bei 100° zusammenballt ohne zu schmelzen, und 73.77 Kohlenstoff und 7.67 Wasserstoff enthält.

Es hat dieses Harz nicht wie so manche andere schwach saure Eigenschaften, und giebt keine constanten, wenn auch amorphen Verbindungen.

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bei der Oxydation mit schmelzendem Kali liefert es, wie viele Harze, Protocatechusäure, indessen ist die Menge dieser so gebildeten Säure nicht gross, und es bedarf hierzu eines anhaltenden Schmelzens, wobei sich der grösste Theil in gasige und kohlige Producte umsetzt. Die Identität der so erhaltenen Protocatechusäure war leicht festzustellen.

Das vorerwähnte syrapartige Product der Reduction des Curcumins mit Natriumamalgam (B) enthält vornehmlich einen Körper, der schwach saure Eigenschaften besitzt und mit Basen Verbindungen eingeht.

Am leichtesten erhält man eine Barytverbindung, wenn man das Rohproduct mit Wasser auskocht und die Lösung mit kohlensaurem Baryt absättigt. Aus der ziemlich weit eingeeengten filtrirten Lösung schiessen allmählig warzige körnige Krystalle an, während die Mutterlauge rissig eintrocknet. Ich unterlass es, die bei der Analyse dieses Salzes, sowie der daraus abgeschiedenen öligen Säure, erhaltenen Zahlen anzugeben, weil sie zu keiner annehmbaren Formel führten, und ich nicht Material genug besass, ihre Darstellung zu wiederholen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

204. Julius Thomsen: Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Ausser den neueren Untersuchungen von Hrn. Schüller (Pogg. Ann. Bd. 126) über die specifische Wärme einiger Salzlösungen und den älteren Bestimmungen von Andrews (Pogg. Ann. Bd. 66) und Person (Ann. de chim. et de phys. [3] V. 33) giebt es nur sehr

wenige Untersuchungen dieser Art. Da aber die specifische Wärme wässriger Lösungen bei allen thermochemischen Versuchen auf nassem Wege eine bedeutende Rolle spielt, ist es von Wichtigkeit, eine genaue Kenntniss dieser Phänomene zu haben. Leider sind die eben genannten Untersuchungen nach einer Methode angestellt, die keine genaue Resultate zu geben vermag. Es wird nämlich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem dünnwandigen Gefässe auf eine bestimmte, ziemlich hohe Temperatur erhitzt und dann in Wasser getaucht, um die Wärme an dieses abzugeben, oder umgekehrt, Wasser im Gefässe erhitzt und dann in die zu untersuchenden Flüssigkeit getaucht. Die Ungenauigkeit dieser Methode liegt darin, dass erstens die Temperatur der erhitzten Flüssigkeit im Moment des Eintauchens nicht durch das Thermometer genau angegeben werden kann, wie es deutlich aus Untersuchungen hervorgeht, die ich vor einigen Jahren über die Empfindlichkeit der Thermometer angestellt habe, und zweitens, dass die Correctionen für die Wärmeabgabe an die Luft während des Versuches sich nicht genau berechnen lassen, wie ich in meiner in den *Annalen der Physik und Chemie* bald erscheinender Abhandlung zeigen werde.

Ich habe meine Untersuchungen, die jetzt etwa anderthalb Hundert Flüssigkeiten umfassen, nach einer neuen Methode ausgeführt, die genaue Resultate zu geben vermag. Meine Methode besteht darin, dass die zu untersuchende Flüssigkeit in einem etwa 1000 Cubiccentimeter fassenden Calorimeter durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens Wasserstoff entwickelte Wärme erhitzt wird. Die Disposition des ziemlich complicirten Apparats, dessen genaue Beschreibung nicht wohl ohne eine Abbildung verständlich sein wird, ist so, dass die Steigerung der Temperatur der zu erwärmenden Flüssigkeit der Zeit vollständig proportional wird, wodurch der Einfluss der Luft während der 5 Minuten dauernden Erwärmung vollständig compensirt werden kann.

Um diesen kurzen Bericht nicht mit allzu vielen Zahlen zu beschweren, werde ich hier beispielsweise nur die Resultate mittheilen, welche die Untersuchung der Säuren und Alkalien gegeben hat, indem ich bezüglich aller Grundlagen auf meine bald erscheinenden Abhandlung verweise, in welcher ich auch die Methode und den verwendeten Apparat in allen Einzelheiten beschreiben werde.

Die Genauigkeit der unten gegebenen Zahlen beträgt 2 pro Mille; ich gebe desshalb die specifische Wärme nur mit 3 Decimalen, weil die dritte Decimale um 2 Einheiten unsicher sein kann. Manche Experimentatoren geben ihre Resultate in vierziffrigen Zahlen; dadurch wird aber der Werth der Resultate ganz trügerisch. Mehrere französische Chemiker theilen die Werthe thermochemischer Versuche in

6—7 ziffrigen Zahlen mit, während ihre Methode kaum die zwei ersten mit Genauigkeit zu bestimmen vermag.

In der folgenden Tafel habe ich die spezifische Wärme der Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure zusammengestellt. Die Lösungen enthalten nun 5 bis 200 Moleküle Wasser gegen ein Säuremolekül.

Tafel 1. Spezifische Wärme der Säuren bei 18° C.

| α | Schwefelsäure $\text{SO}_3 + \alpha \text{H}_2\text{O}$ | Salpetersäure $\text{HN}\ominus_3 + \alpha \text{H}_2\ominus$ | Chlorwasser- stoffsäure $\text{HCl} + \alpha \text{H}_2\ominus$ | Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\ominus_6 + \alpha \text{H}_2\ominus$ |
|----------|--|--|---|---|
| 5 | 0,545 | — | — | — |
| 10 | 0,700 | 0,767 | 0,748 | 0,745 |
| 20 | 0,820 | 0,848 | 0,854 | 0,831 |
| 50 | 0,918 | 0,929 | 0,931 | 0,910 |
| 100 | 0,955 | 0,962 | 0,963 | 0,951 |
| 200 | 0,976 | 0,981 | 0,978 | 0,974 |

Für keine dieser Flüssigkeiten ist die spezifische Wärme früher bekannt gewesen; für die drei ersten Hydrate der Schwefelsäure mit 1, 2 und 3 Molekülen Wasser giebt es eine Bestimmung von Hrn. Pfaundler (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 101), worüber ich unten berichten werde.

Die gefundenen Zahlen bieten für sich allein nur wenig Interesse; multiplicirt man aber diese Zahlen mit dem Moleculargewicht der entsprechenden Lösung, dann resultiren Zahlen, welche eine sehr interessante Beziehung darbieten. Das Product des Moleculargewichts (oder mehr korrekt des der Formel entsprechenden Gewichts) mit der spezifischen Wärme ist nämlich die Molecularwärme der Lösung d. h. diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um das durch die Formel ausgedrückte Gewicht der Lösung um einen Grad zu erhöhen.

Tafel 2. Molecularwärme der Schwefelsäurelösungen.
 $\text{SO}_3 + \alpha \text{H}_2\ominus$

| α | Spezifische Wärme | Molecül | Molecular- wärme | $\alpha \text{H}_2\ominus$ | Differenz |
|----------|----------------------|----------|---------------------|----------------------------|-----------|
| 5 | 0,545 | 170 Grm. | 92,7 | 90 | + 2,7 |
| 10 | 0,700 | 260 | 182,0 | 180 | + 2,0 |
| 20 | 0,820 | 440 | 360,8 | 360 | + 0,8 |
| 50 | 0,918 | 980 | 899,6 | 900 | — 0,4 |
| 100 | 0,955 | 1880 | 1795 | 1800 | — 5 |
| 200 | 0,976 | 3680 | 3691 | 3600 | — 9 |

Die vierte Spalte enthält die Molecularwärme der Lösung; die fünfte Spalte die der Wassermenge derselben; die sechste Spalte enthält die Differenz dieser beiden Grössen. Ein erster Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass die genannten Grössen nur sehr wenig von einander abweichen, im ersten Falle 3 pCt., im letzten $2\frac{1}{2}$ pro Mille.

Es ist jedenfalls sehr auffallend, dass eine Lösung, die 80 Grm. wasserfreie Schwefelsäure in 90 Grm. Wasser enthält, nur 2,7 Wärmeinheiten mehr verlangt, als die in ihr enthaltene Wassermenge, um ihre Temperatur um einen Grad zu erhöhen. Ebenfalls ist es sehr merkwürdig, dass die Lösungen bei stärkerer Verdünnung weniger Wärme als die in ihnen enthaltene Wassermenge zur Erwärmung bedürfen.

Vergleichen wir mit diesen Zahlen die aus den oben genannten Versuchen des Hrn. Pfaundler für die drei ersten Hydrate folgenden Werthe, so erhalten wir:

| α | Specifiche Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha H_2 O$ | Differenz |
|----------|------------------|---------|----------------|----------------|-----------|
| 1 | 0,341 | 98 | 33,4 | 18 | + 15,4 |
| 2 | 0,448 | 116 | 52,0 | 36 | + 16,4 |
| 3 | 0,470 | 134 | 63,0 | 54 | + 9,0 |

Diese Versuche schliessen sich gewissermassen an obige an; da sie aber nach der oben genannten Methode bestimmt sind, kann man ihnen keine grosse Genauigkeit beilegen; wenigstens scheint es sehr unwahrscheinlich, dass der Werth für $\alpha=2$ richtig sein kann.

Für die Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erhalten wir folgende Zahlen.

Tafel 3. Molecularwärme der Salpetersäurelösung.
 $HNO_3 + \alpha H_2 O$.

| α | Specifiche Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha H_2 O$ | Differenz |
|----------|------------------|---------|----------------|----------------|-----------|
| 10 | 0,767 | 243 | 186,4 | 180 | + 6,4 |
| 20 | 0,848 | 423 | 358,7 | 360 | - 1,3 |
| 50 | 0,929 | 963 | 895 | 900 | - 5 |
| 100 | 0,962 | 1863 | 1792 | 1800 | - 8 |
| 200 | 0,981 | 3663 | 3592 | 3600 | - 8 |

Die Salpetersäure zeigt demnach ganz dasselbe Verhalten wie die Schwefelsäure. Etwas abweichend ist aber das Verhalten der Chlorwasserstofflösungen, wie es aus der folgenden Tafel hervorgeht.

Tafel 4. Molecularwärme der Chlorwasserstofflösung.
 $\text{HCl} + \alpha \text{H}_2\text{O}$

| α | Specifiche Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha \text{H}_2\text{O}$ | Differenz |
|----------|------------------|---------|----------------|-----------------------------|-----------|
| 10 | 0,748 | 216,5 | 162,0 | 180 | - 18,0 |
| 20 | 0,854 | 396,5 | 338,5 | 360 | - 21,5 |
| 50 | 0,931 | 936,5 | 872 | 900 | - 28 |
| 100 | 0,963 | 1836,5 | 1769 | 1800 | - 31 |
| 200 | 0,978 | 3635,5 | 3557 | 3600 | - 43 |

Eine Chlorwasserstofflösung bedarf demnach durchgehend eine geringere Wärmemenge zu ihrer Erwärmung als das in ihr enthaltene Wasser; die erste dieser Lösungen, welche etwa 17 pCt. Chlorwasserstoff enthält, bedarf gar 10 pCt. weniger Wärme als die in ihr enthaltene Wassermenge.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigt nun die Weinsäure, wie es aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

Tafel 5. Molecularwärme der Weinsäurelösung.
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \alpha \text{H}_2\text{O}$

| α | Specifiche Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha \text{H}_2\text{O}$ | Differenz |
|----------|------------------|---------|----------------|-----------------------------|-----------|
| 10 | 0,745 | 330 | 246,0 | 180 | + 66,0 |
| 20 | 0,831 | 510 | 423,9 | 360 | + 63,9 |
| 50 | 0,910 | 1050 | 955 | 900 | + 55 |
| 100 | 0,951 | 1950 | 1854 | 1800 | + 54 |
| 200 | 0,974 | 3750 | 3652 | 3600 | + 52 |

Hier ist demnach die Differenz durchgehend positiv; es bedarf die Lösung der Weinsäure einer beträchtlich grösseren Wärmemenge zur Erwärmung, als das in ihr enthaltene Wasser. Dieses hat nun seinen Grund darin, dass die Formel der Weinsäure die Bestandtheile von 3 Molecülen Wasser enthält, deren grosse spezifische Wärme sich geltend macht, obgleich in chemischer Verbindung mit den anderen Elementen; die 3 Molecüle Wasser wurden bei der Erwärmung zu 54° gefunden.

Die Untersuchungen über die Alkalien haben folgende Werthe gegeben, die ebenfalls alle hier zum ersten Male bestimmt worden sind.

Tafel 6. Spezifische Wärme der Alkalien bei 18° C.

| α | Kaliumhydrat $\text{KOH} + \alpha \text{H}_2\text{O}$ | Natriumhydrat $\text{NaOH} + \alpha \text{H}_2\text{O}$ | Ammoniumhydrat $\text{NH}_4\text{OH} + \alpha \text{H}_2\text{O}$ |
|----------|--|--|--|
| 7½ | — | 0,846 | — |
| 15 | — | 0,878 | — |
| 30 | 0,876 | 0,919 | 0,9965 |
| 50 | 0,915 | 0,942 | 0,9975 |
| 100 | 0,954 | 0,967 | 0,9984 |
| 200 | 0,974 | 0,982 | — |

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass das Ammoniumhydrat sich von den anderen Alkalien entfernt, denn seine spezifische Wärme ist sehr nahe gleich derjenigen des Wassers. Eine Berechnung der Molecularwärme dieser Lösungen zeigt deutlich die Ursache dieser Abweichung.

Tafel 7. Molecularwärme der Kaliumhydratlösung.
 $\text{KOH} + \alpha \text{H}_2\text{O}$

| α | Spezifische Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha \text{H}_2\text{O}$ | Differenz |
|----------|-------------------|---------|----------------|-----------------------------|-----------|
| 30 | 0,876 | 596 | 522 | 540 | — 18 |
| 50 | 0,915 | 956 | 875 | 900 | — 25 |
| 100 | 0,954 | 1856 | 1770 | 1800 | — 30 |
| 200 | 0,974 | 3656 | 3561 | 3600 | — 39 |

Tafel 8. Molecularwärme der Natriumhydratlösung.
 $\text{NaOH} + \alpha \text{H}_2\text{O}$

| α | Spezifische Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha \text{H}_2\text{O}$ | Differenz |
|----------|-------------------|---------|----------------|-----------------------------|-----------|
| 7½ | 0,846 | 175 | 148,0 | 135 | + 13,0 |
| 15 | 0,878 | 310 | 272,2 | 270 | + 2,2 |
| 30 | 0,919 | 580 | 533 | 540 | — 7 |
| 50 | 0,942 | 940 | 885 | 900 | — 15 |
| 100 | 0,967 | 1840 | 1779 | 1800 | — 21 |
| 200 | 0,982 | 3640 | 3575 | 3600 | — 25 |

Die Lösungen des Kalium- und Natriumhydrats zeigen demnach ein Verhalten, das ganz analog demjenigen der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ist; bei einem gewissen Verdünnungsgrad wird die Molecularwärme der Lösung geringer als die des in Lösung enthaltenen Wassers. Beim Kalium sind die Differen-

zen durchgehend grösser als beim Natriumhydrat. Das Ammoniumhydrat zeigt aber ein abweichendes Verhalten.

Tafel 9. Molecularwärme der Ammoniumhydratlösung.
 $\text{NH}_4\text{OH} + \alpha\text{H}_2\text{O}$

| α | Specifiche Wärme | Molecül | Molecularwärme | $\alpha\text{H}_2\text{O}$ | Differenz |
|----------|------------------|---------|----------------|----------------------------|-----------|
| 30 | 0,9965 | 575 | 573,0 | 540 | + 33,0 |
| 50 | 0,9975 | 935 | 932,7 | 900 | + 32,7 |
| 100 | 0,9984 | 1835 | 1832,1 | 1800 | + 32,1 |

Die Ammoniumhydratlösungen haben demnach eine Molecularwärme, die stets grösser ist, als diejenige des in der Lösung enthaltenen Wassers. Das Verhalten ist dasselbe wie das der Weinsäure, und wie in den Lösungen der Weinsäure, machen die Bestandtheile des Wassers, besonders der Wasserstoff, im Hydrat sich geltend durch grössere specifische Wärme. —

Die hier berührten Beispiele müssen genügen, um einen Begriff von dieser Untersuchung zu geben. Die grosse Anzahl anderer Lösungen, die ich untersucht habe, und bezüglich derer ich auf meine Abhandlung über diesen Gegenstand verweisen muss, zeigen alle ein mit diesen Beispielen übereinstimmendes Verhalten. Als ganz allgemeines Resultat aller dieser Bestimmungen geht hervor, dass,

wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, entsteht immer eine Flüssigkeit, deren Molecularwärme geringer ist, als die Summe der Molecularwärmen der sie bildenden Flüssigkeiten, gleichgültig ob die Mischung der Flüssigkeiten unter Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung stattfindet.

Ob dieses Gesetz bei allen Wärmegraden gültig ist, kann nur durch fernere Untersuchungen beantwortet werden; bei der Temperatur von 18°C ., für welche ich die specifische Wärme bestimmt habe, ist es allgemein gültig.

Aus diesem Gesetze folgt, dass bei der Mischung einer wässrigen Lösung mit Wasser stets Wärme entbunden wird; dass aber diese Wärmeentwicklung sich nicht als thermometrische Wärme zeigt, hat seinen Grund in der molecularen Umlagerung (innere Arbeit) der Flüssigkeiten.

Die specifische Wärme steht in genauem Zusammenhange mit dem specifischem Gewichte; der Umfang dieser Mittheilung erlaubt mir nicht weiter auf diese Relation einzugehen. Ich theile nur mit, dass für sämtliche Flüssigkeiten, deren specifische

Wärme ich bestimmt habe, ich auch das specifische Gewicht untersucht, habe, um ihr Molecularvolumen zu bestimmen, und dass aus dieser Untersuchung als allgemein gültiges Gesetz hervorgeht, dass,

wenn eine wässrige Lösung mit Wasser gemischt wird, entsteht immer eine Flüssigkeit, deren Molecularvolumen kleiner ist als die Summe der Volumina der sie bildenden Flüssigkeiten, es mag die Mischung unter Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung stattfinden; mit anderen Worten, es findet immer eine Contraction statt.

Diese Contraction steht in engem Zusammenhange mit der Verminderung der Molecularwärme; beide Phänomene werden eine Wärmeentwicklung zur Folge haben; wenn demungeachtet oft die Mischung einer Lösung mit Wasser von einer Wärmeabsorption begleitet ist, ist die Ursache in dem Verbrauch der entbundenen Arbeitsmenge für innere Zwecke, in der molecularen Umlagerung oder Zersetzung zu suchen.

Ich werde in einer späteren Mittheilung darüber näher berichten. Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Juli 1870.

205. E. Wittenstein: Ueber Cyanbenzidin.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LVII. Vorgetr. vom Verf.)

Hr. Prof. Hofmann hat vor einer Reihe von Jahren die Einwirkung des Cyangases auf einatomige aromatische Basen und zwar in erster Linie auf das Anilin untersucht *).

Aus seinen Versuchen erhellt, dass sich das Cyan direct an das Anilin anlegt. Die gewonnene Verbindung — $2C_6H_7N, 2CN$ — erhielt den Namen Cyananilin. — Bei der Einwirkung der Säuren auf das Cyananilin bildeten sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers zunächst Oxamid und seine phenylirten Derivate, schliesslich Oxalsäure und Anilin. —

Die Einwirkung des Cyans auf zweiatomige Basen war bisher noch nicht studirt worden, und habe ich deshalb auf Rath von Hrn. Hofmann die Producte untersucht, welche sich bei der Behandlung des Benzidins mit Cyan erzeugen.

Aus Azobenzol dargestelltes, durch Kochen mit Thierkohle entfärbtes und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirtes Benzidin wurde in Alkohol gelöst und in die kalt gesättigte alkoholische Lösung Cyangas eingeleitet, bis die Flüssigkeit ziemlich intensiven Cyan-Geruch zeigte. —

Nach zwölftägigem Stehen schied sich aus der jetzt nach Blau-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVI, 127.

säure riechenden Flüssigkeit ein roth gefärbtes Product ab, dessen Menge sich mit der Zeit beträchtlich vermehrte. —

Ogleich auf den ersten Blick krystallinisch erscheinend, erwies sich dasselbe unter dem Mikroskop gleichwohl als ein vollkommen amorpher Körper. Er ist in Wasser unlöslich und löst sich ebenfalls nur wenig in Alkohol, Aether, Benzol, am besten noch in dem leichter flüchtigen Theile des Steinöls. — Immerhin ist aber diese Löslichkeit so gering, dass man sie nicht benutzen kann, um das Product durch Auflösen und Ausscheidenlassen zu reinigen. —

Für die Analyse war es daher nur möglich, den aus ganz reinem Benzidin erhaltenen Körper durch Waschen mit Alkohol von anhängenden löslichen Stoffen zu befreien.

Die Elementar-Analyse einer so dargestellten Substanz lieferte folgendes Ergebniss:

| | |
|---------------------|--------|
| Kohlenstoff | 71.14 |
| Wasserstoff | 5.54 |
| Stickstoff | 24.13; |

diese Zahlen stimmen zu der Formel eines Körpers, in dem 1 Mol. Benzidin mit 1 Mol. Cyan verbunden ist. — Die Formel $C_{14}H_{12}N_4 = C_{12}H_{12}N_2, 2CN$ verlangt:

| | |
|---------------------|-------|
| Kohlenstoff | 71.2 |
| Wasserstoff | 5.08 |
| Stickstoff | 23.72 |

Durch Versuche habe ich mich überzeugt, dass die neue, hier beschriebene Verbindung, welche man mit dem Namen Cyanbenzidin bezeichnen könnte, wie das Cyananilin bei der Behandlung mit Säuren unter Assimilation der Elemente des Wassers sich in Oxalsäure und Benzidin verwandelt.

206. C. Rammelsberg: Ueber die Dimorphie des Zinns.

Unser auswärtiges Mitglied, Hr. Fritzsche in Petersburg, sprach in der Sitzung vom 22. März v. J. über eine eigenthümliche Structurveränderung, welche das Zinn durch die Einwirkung starker Kälte erfährt*), und zeigte Proben davon vor. Später hat Derselbe mittelst des Carré'schen Apparats beim Gefrierpunkte des Quecksilbers Zinn in eine theilweise krystallisirte Masse verwandelt, welche bei längerer Dauer der Kälte zu einem dunkelgrauen Pulver wird**).

Hr. Fritzsche hat neuerlich seine Erfahrungen über diesen eigenthümlichen Molecularzustand des Zinns zusammengestellt***). Er

*) Sitzungsberichte 1869. 112.

***) A. s. O. 540.

***) Mém. de l'Acad. Imp. de St. Petersburg (7) 15.

führt dabei an, dass nur das graue Banca-Zinn die Erscheinung zeigen soll, das weisse nicht; und dass jenes um so leichter sich verändere, je weicher das Metall sei. Die Behauptung aber, dass das zerfallene Zinn nach dem Schmelzen nie wieder zerfalle, fand er irrig.

Das stenglich gewordene Metall lässt nur hier und da eine Krystallfläche erkennen, muss also doch als krystallinisch betrachtet werden. Wird das zerfallene dunkelgraue Zinn unter Wasser erwärmt, so vermindert sich sein Volum und es wird heller, nimmt aber in starker Kälte seine früheren Eigenschaften wieder an.

Zinn von minderer Reinheit zerfällt in der Kälte nicht. Das Kornzinn (grain-tin), welches in Cornwall aus dem reinen Zinnstein der Seifenwerke gewonnen wird, und durch Ausgiessen in einer gewissen Höhe eine säulenförmige Structur erlangt, zerfällt dagegen gleich dem Banca-Zinn. Doch scheint ein Bleigehalt nicht hinderlich zu sein, wie die 3,7 pCt. Blei enthaltende veränderte Orgelpfeife beweist, welche Erdmann beschrieben hat.

Schliesslich bemerkt Fritzsche, er habe die Veränderung des Banca-Zinns schon bei Temperaturen von $-13^{\circ},8$ C. und höheren beobachtet.

Das Volumgewicht des zuvor geschmolzen gewesenen reinen Zinns ist gefunden

7,2905 Karsten,
7,291 Brisson, Kupffer,
7,293 Miller,
7,299 Brisson (das gewalzte).

W. H. Miller hat das durch galvanische Fällung abgesetzte Zinn näher untersucht. Es bildet viergliedrige Krystalle, oft Zwillinge, nicht reguläre, wie Fränkenheim angenommen hatte. Das Volumgewicht dieses krystallisirten Zinns fand er $= 7,178$, also weit geringer; nach dem Schmelzen wog es aber 7,293. Hiernach ist es nicht wahrscheinlich, dass die durch Schmelzung erhaltenen Krystalle mit jenen identisch seien.

Ich habe das Volumgewicht des aus Zinnchlorür durch einen schwachen Strom reducirten Zinns bestimmt, und dasselbe

7,143 — 7,166

gefunden.

Ferner gab ein Versuch das Volumgewicht des in der Kälte zerfallenen Zinns an einer Probe, welche ich Hrn. Fritzsche verdanke,

7,195.

Nach dem Einschmelzen wog es

7,310.

Hieraus ziehe ich den Schluss: das Zinn ist dimorph; nach dem Schmelzen hat es eine noch nicht bestimmte, vielleicht reguläre Form, und in dieser ein Volumgewicht von 7,29. Durch niedere Tempera-

tur geht diese Form in eine viergliedrige über, welche es auch bei seiner Reduction auf nassem Wege annimmt, und in dieser hat es ein Volumgewicht

$$7,14 - 7,18.$$

Die Volumverminderung des letzteren in der Wärme ist hierdurch erklärt.

Die Legirungen AuSn^n und FeSn^n sind viergliedrig, während CuSn^2 sechsgliedrig ist. Vielleicht ist die zweite Zinnform gleichfalls sechsgliedrig.

Das Verhältniss der Volumgewichte einiger dimorpher Körper in beiden Formen ist:

| | |
|---|---------------|
| Zinn, durch Schmelzen krystallisirt: viergliedrig | = 100 : 98,6, |
| Schwefel, zweigliedrig: zwei- und eingliedrig | = 100 : 96,8, |
| Aragonit: Kalkspath | = 100 : 93,1. |

207. E. Budde: Ueber die Naumann'sche Atomwärmelehre und Horstmann's Kritik derselben.

Im ersten Decemberheft dieser Berichte von 1869 hat Horstmann Einwürfe gegen die bekannte Naumann'sche Hypothese $\gamma = (n+3) \frac{\gamma^1 - \gamma}{2}$ gemacht, welche ich in Folgendem widerlegen will.

a) Die einschneidendste Behauptung Horstmann's ist die, dass (S. 725) Naumann's Zerlegung der lebendigen Kraft in 2 Componenten, von denen eine gleich gross und gleich gerichtet ist mit der lebendigen Kraft des Schwerpunktes des Molecüls, die andere sich auf die relative Bewegung der Atome gegen diesen Schwerpunkt bezieht, unstatthaft sei.

„Beide Theile, sagt Horstmann, sollen unabhängig von einander, proportional der Temperatur sein. Es wäre nun eine solche Unabhängigkeit schon für die Geschwindigkeiten schwer zu beweisen, für die lebendige Kraft ist aber die Zerlegung in dieser Weise gar nicht zulässig. Ist nämlich S die Geschwindigkeit des Schwerpunktes und V diejenige des Atoms im Molecül, so ist die gesammte lebendige Kraft des Atoms nicht gleich $\frac{1}{2} m (V^2 + S^2)$. Um deren wirkliche Grösse zu finden, müssen wir V zerlegen in eine Componente (=u) nach der Richtung von S und eine darauf senkrechte (=v), so dass $V^2 = u^2 + v^2$ ist. Die lebendige Kraft ist dann

$$\frac{1}{2} m [(u+S)^2 + v^2] = \frac{1}{2} m (V^2 + S^2 + 2uS).$$

Sie ist um $2uS$ grösser als der erste Ausdruck, und diese Grösse ($2uS$) verschwindet nur unter Voraussetzungen, die zu machen wir nicht berechtigt sind.“

Es ist richtig, dass im Allgemeinen für ein Atom 2uS nicht verschwindet; aber Naumann zerlegt auch nicht die lebendige Kraft eines Atoms in der angegebenen Weise, sondern die lebendige Kraft des ganzen Molecüls, und die Summe der sämtlichen 2uS, welche in dem so erhaltenen Ausdruck auftritt, ist, wie sich leicht nachweisen lässt, immer = 0.

Zum Beweise denken wir uns ein Molecül, bestehend aus n-Atomen mit den Massen $p_1 p_2 \dots p_n$, und legen durch den Punkt des Raumes, in welchem sein Schwerpunkt zur Zeit liegt, ein im Raume festes rechtwinkliges Coordinatensystem.

Vorläufig wollen wir die Annahme machen, dass die Atome keine Rotation besitzen, so dass die Betrachtung ihrer Schwerpunkte genügt. Ferner können wir uns auf die Betrachtung einer, der x-Componente beschränken, weil für die beiden andern dasselbe gilt, wie für diese. Es ist also im Nächstfolgenden, wo von Lage und Bewegung die Rede ist, überall das Wort „x-Coordinate der“ oder „x-Componente der etc.“ zu ergänzen. Endlich wolle man sich alle vorkommenden Summenzeichen Σ , mit den Grenzen $r = 1$ bis $r = n$ versehen denken.

Die Schwerpunkte der einzelnen Atome mögen zur Zeit die Lagen $x_1 x_2 \dots x_n$ haben. Nach einer unendlich kleinen Zeit dt beträgt die Verrückung derselben $dx_1 dx_2 \dots dx_n$, ihre Geschwindigkeiten

$$\frac{dx_1}{dt} \dots \frac{dx_n}{dt}$$

ihre lebendigen Kräfte

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 p_1 \dots \frac{1}{2} \left(\frac{dx_n}{dt} \right)^2 p_n$$

deren Summe

$$\frac{1}{2} \frac{\Sigma(p_r dx_r^2)}{dt^2} (= Fx).$$

Andererseits hat zur Zeit t der Schwerpunkt des ganzen Molecüls die Lage

$$\frac{\Sigma(x_r p_r)}{\Sigma p} = 0^*)$$

zur Zeit $t + dt$

$$\frac{\Sigma(x_r + dx_r) p_r}{\Sigma p} = \frac{\Sigma(p_r dx_r)}{\Sigma p},$$

seine Geschwindigkeit erhält man durch Division dieses Ausdruckes mit dt , und seine lebendige Kraft ist

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\Sigma(p_r dx_r)}{dt \Sigma p} \right)^2 \Sigma p (= M_v)$$

Ferner wird die relative Verrückung des ersten Atoms gegen den Gesamtschwerpunkt dargestellt durch die Differenz

*) = 0 wegen der Lage des Anfangspunktes.

$$dx_1 = \frac{\sum(p_r dx_r)}{\sum p}$$

seine lebendige Kraft durch

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx_1}{dt} - \frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 p_1$$

oder aufgelöst:

$$\frac{1}{2} \frac{dx_1^2}{dt^2} p_1 - \frac{dx_1 \sum(p_r dx_r)}{dt^2 \sum p} p_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 p_1$$

Dieselbe Grösse ist für das zweite Atom

$$\frac{1}{2} \frac{dx_2^2}{dt^2} p_2 - \frac{dx_2 \sum(p_r dx_r)}{dt^2 \sum p} p_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 p_2$$

Summa aller

$$\frac{1}{2} \frac{\sum(p_r dx_r^2)}{dt^2} - \frac{\sum(p_r dx_r) \cdot \sum(p_r dx_r)}{dt^2 \cdot \sum p} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 \sum p (= N_x)$$

Diese Summe stellt die lebendigen Kräfte aller relativen Bewegungen der Atome gegen den Gesamtschwerpunkt dar. Man sieht sofort, dass ihr erstes Glied = I_x , das zweite gleich dem doppelten des dritten und = $2M_x$ ist, also

$$I_x = M_x + N_x$$

Für die beiden anderen Componenten gilt dasselbe; versehen wir die Atome mit Rotationsbewegungen, so ergibt sich, wenn man statt ihrer Schwerpunkte ihre sämtlichen Punkte betrachtet, ein entsprechender Ausdruck, in dem an die Stelle der Summenzeichen Integrale treten; es ist also allgemein

$$I = M + N$$

d. h. Naumann's Zerlegung ist vollkommen richtig.

Daraus folgt ohne Weiteres, dass Horstmann's vorhergehende Betrachtung unrichtig ist. In der That ist $\frac{T^{\mu}}{A}$ (S. 724, letzte Alinea) bei der Horstmann'schen Voraussetzung nicht constant; denn, wie Horstmann selbst bemerkt, ist die Geschwindigkeit des Molecülschwerpunktes gleich einem Mittelwerthe aus den parallelen Geschwindigkeiten der Atome, seine lebendige Kraft also gleich einer Constanten multiplicirt mit der Masse des Molecüls, d. h. sie ist der Zahl der Atome resp. ihre Masse proportional, was den Principien der Wärmetheorie widerstreitet.

b) Weiter wendet Horstmann richtig ein, dass Naumann's Hypothese gegen den bekannten Satz von Clausius, dass die Anordnung der Bestandtheile auf den Wärme-Inhalt keinen Einfluss habe, verstosse. Ich halte aber diesen Satz trotz aller Hochachtung gegen die Autorität eines Clausius für unrichtig. Die Naumann'sche Zerlegung ist allein schon ein hinreichendes Argument gegen dieselben, und in einer gleichzeitig an Poggendorff's Annalen eingeschickten

Abhandlung habe ich den Beweis angetreten, dass in die Clausius'sche Ableitung Voraussetzungen aufgenommen sind, welche derselben ihre Beweiskraft rauben, und dass aus dem Satze „die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung thun kann, ist der betreffenden absoluten Temperatur proportional“ nichts Weiteres folgt, als der Satz:

„Wenn durch ein und dieselbe Aenderung der Molecularconstitution der wahre Wärme-Inhalt einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen geändert wird, so ist die jedesmalige Aenderung der zugehörigen absoluten Temperatur proportional“. Diesem Satze entspricht die Naumann'sche Hypothese vollkommen.

Will man, um den Clausius'schen Satz gegen die Erfahrung zu vertheidigen, die intramoleculare Arbeit zu Hülfe nehmen, so stösst man auf neue Unwahrscheinlichkeiten und Unsicherheiten. NH_3 z. B. müsste nach Clausius die Wärmecapacität 2 haben und hat 1,36. Um dies zu erklären, müsste man im einen Extrem dem Wasserstoff und Stickstoff die wahre Wärmecapacität $\frac{1,37}{2}$, also intramoleculare Arbeit im Betrage von 0,315 zuschreiben, wobei NH_3 arbeitsfrei bliebe, oder man müsste, um für NH_3 das viel wahrscheinlichere Resultat zu erhalten, dass bei ihm die innere Arbeit grösser sei, als bei H und N, zu dem anderen Extrem greifen und die wahre Wärmecapacität der einfachen Gase kleiner als 0,37 annehmen, ihre scheinbare specifische Wärme bei constantem Volumen also mit dem ungeheuren Quantum von mehr als 63% innere Arbeit belasten.

Dann wird freilich, wenn man die wahre Wärmecapacität der einfachen Gase = 1, ihre intramoleculare Arbeit, in thermischem Maass ausgedrückt = a setzt, die Capacität des Ammoniaks = $2 + (> a)$ aber dann ist die Benutzung der empirischen specifischen Wärme für theoretische Zwecke auch ziemlich zu Ende. Ueber die Existenz oder Nichtexistenz der intramolecularen Arbeit muss noch eine genauere Untersuchung geführt werden; nur kann man eine Ausbeutung derselben, welche zu solchen Schwierigkeiten führt, wohl jetzt schon als unstatthaft bezeichnen. Dass der Wasserstoff in festen Verbindungen eine kleinere specifische Wärme zeigt, denn als Gas, kann man so, wie Horstmann es thut, erklären, kann es aber auch einer möglichen Condensation zu mehratomigen Molecülen zuschreiben, die beim Festwerden der Verbindung Statt findet; ich halte das Letztere einstweilen für wahrscheinlicher.

Was nun die Naumann'sche Formel selbst betrifft, so ist allerdings zu bemerken, dass die empirischen Wärmecapacitäten der Gase nicht ganz wie gewöhnliche Beobachtungsergebnisse behandelt werden dürfen; denn die in ihnen enthaltenen Fehler sind nicht bloss gewöhnliche Beobachtungsfehler, welche sich in mittleren Werthen ausgleichen,

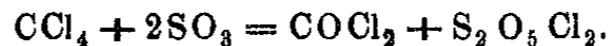
sondern sie kommen wahrscheinlich zum grössten Theil auf Rechnung innerer Arbeit, haben also sämmtlich die Tendenz, das wirkliche Resultat zu vergrössern. Desshalb ist es gewagt, ein Mittel aus ihnen direct als angenähert richtige Zahl zu benutzen, und man kann der Annahme Naumann's noch nicht unbedingt zustimmen. Ich habe aber auch weniger beabsichtigt, die Positionen Naumann's zu vertheidigen, als die Negationen hinwegzuräumen, welche einer unbefangenen Prüfung der Lage im Wege stehen. Jedenfalls wird man zugeben müssen, dass eine Formel für die Wärmecapacitäten der Gase existiren muss, welche, wie die Naumann'sche, bei Contraction der Verbindung eine Verringerung des wahren Wärme-Inhalts anzeigt, weil allein unter dieser Voraussetzung die Capacitäten von NH_3 , CH_4 u. a. m. sich mit der Theorie vereinigen lassen.

Correspondenzen.

208. R. Gerstl, aus London am 16. Juli 1870.

Die gelehrten Gesellschaften haben ihre Sitzungen bis auf den nächsten Herbst vertagt. Ueber die Chemical Society habe ich nun nichts zu berichten. In der Royal Society gab es in der letzten Sitzung ein reiches Programm chemischer Abhandlungen, allein der Mangel an Zeit gestattete kaum mehr als das Verlesen der bezüglichen Ueberschriften. Eine der Arbeiten vermag ich übrigens ausführlicher wiederzugeben. Hr. E. Armstrong hat die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexachlorbenzol, Perchloräthylenchlorid, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür untersucht. In allen Versuchen wurde der flüssige Bestandtheil mittelst einer Tropfpipette dem Schwefelsäureanhydrid zugesetzt.

Die Reaction des Schwefelsäureanhydrids und Tetrachlorkohlenstoffs beginnt sogleich, wenn diese beiden Körper zusammengebracht werden, und ist mit constanter Entwicklung von Gas verbunden. Das Gas wurde als Oxychlorkohlenstoff erkannt. Wird nach Beendigung der Operation die schwere, dunkelbraune Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht anfangs etwas CCl_4 über, dann aber zwischen 130° und 150° der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit. Nach wiederholtem Rectificiren erhält man eine bei 141° bis 145° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ führt. Die Reaction von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff verläuft demnach so:

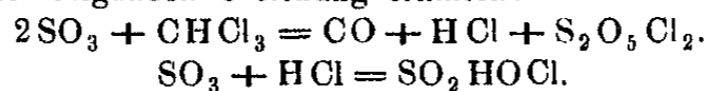


Dieser Körper, vom Verfasser Pyrosulphurylchlorid genannt, wurde von Rose entdeckt, welcher in der Beschreibung der Eigenschaften desselben darauf besonders aufmerksam macht, dass der Kör-

per durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zersetzt wird. Schützenberger aber, der sich auch mit dieser Verbindung beschäftigt hat*), giebt an, dass dieselbe mit Wasser augenblicklich sich zersetzt; auch wird von diesem Autor 130° als der Siedepunkt angegeben. Schützenberger sprach in seiner Abhandlung die Vermuthung aus, dass Rose wahrscheinlich ein unreines Präparat analysirt hätte. Armstrong erklärt nun die Rose'sche Arbeit für richtig.

Die directe Substitution von zwei Chloratomen durch ein Sauerstoffatom, wie dies im Tetrachlorkohlenstoff stattfindet, scheint das einzige Beispiel dieser Art bei organischen Verbindungen zu sein. Verfasser vermuthet, dass Tetrabromkohlenstoff durch Behandlung mit SO₃ Oxybromkohlenstoff giebt, aber dass kein Pyrosulphurylbromid entstehen würde.

Schwefelsäureanhydrid und Chloroform. Auch hier erfolgt die Einwirkung sogleich nach dem Zusammenbringen der Körper und ist von Kohlenoxyd- und Salzsäure-Entwickelung begleitet. Nach Destillation, Rectification u. s. w. erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 130°—140° siedet, sonst aber in allen andern Eigenschaften mit dem Pyrosulphurylchlorid übereinstimmt. Die Analyse ergab: S = 28.8, Cl = 32.4; nun erfordert Pyrosulphurylchlorid S = 29.7, Cl = 33.1, und Sulphurylhydroxylchlorid (SO₂HOCl) verlangt S = 27.5, Cl = 30.5. Die Vergleichung dieser Zahlen mit einander lässt vermuthen, dass die in diesem Versuche erhaltene Flüssigkeit eine Mischung der beiden letztgenannten sei. S₂O₅Cl₂ und SO₂HOCl werden daher aus Chloroform nach der folgenden Gleichung erhalten:



Schwefelsäureanhydrid und Hexachlorbenzol. Dieser Versuch wurde unternommen in der Hoffnung, Tetrachlorchinon zu gewinnen, welches, wie bekannt, von Graebe mittelst Phosphorchlorides in Hexachlorbenzol verwandelt wurde. Doch erfolgte keinerlei Reaction, nicht einmal in zugeschmolzenen Glasröhren, und beim Erhitzen bis auf 200°. Möglich, dass Tri- und Tetrachlorbenzol, die ersetzbaren Wasserstoff noch enthalten, bessere Resultate geben würden. Versuche wurden ferner mit Chlorobenzol und Dichlorhydrin angestellt; im ersteren Falle mochte die Bildung von Bittermandelöl erwartet werden, — eine Anschauung, die begünstigt wird durch den Umstand, dass Oppenheim**) bei Behandlung von Chlorobenzol mit concentrirter Schwefelsäure und nachher mit Wasser Benzaldehyd erhielt. Das Dichlorhydrin wurde vollständig verkohlt durch das Schwefel-

*) Compt. rend. LXIX, S. 350.

**) Diese Berichte II, S. 213.

säureanhydrid, und auch das Chlorbenzol wurde in eine braune harzartige Masse verwandelt. Es scheint daher, dass die Substitution von Cl_2 durch O nur in solchen Körpern möglich ist, welche die Einwirkung des in diesen Reactionen gebildeten Pyrosulphurylchlorides zu widerstehen vermögen.

Schwefelsäureanhydrid und Perchloräthylenchlorid. Unter Entwicklung von Oxychlorkohlenstoff und Schwefelsäure wird Pyrosulphurylchlorid gebildet. Ein weiteres Nebenproduct in diesem Prozesse war Trichloracetylchlorid. Die Reaktionsgleichung wäre somit die folgende: $\text{C}_2\text{Cl}_6 + 2\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

Bis hierher hat Armstrong die Substitution von O für Cl_2 studirt, gedenkt aber seine Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen. Er stellt die Frage, ob C_2Cl_4 und C_2HCl_3 , die Isologen von CCl_4 und CHCl_3 , Körper von der Constitution C_2OCl_2 und C_2O , welche isolog mit COCl_2 und CO bezüglich sind, zu bilden vermögen. Die Formation von solchen Körpern und von Säuren nach der Formel

$\left. \begin{array}{l} \text{COHO} \\ \text{C}_n \\ \text{COHO} \end{array} \right\}$ scheint theoretisch weder unmöglich noch unwahrscheinlich.

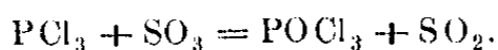
Ferner fragt er, ob Chlorpikrin mit SO_3 ein dem CCl_4 und CHCl_3 analoges Verhalten zeigen würde.

Die Bildung von Oxychlorsilicium aus Siliciumchlorid hält er für gewiss.

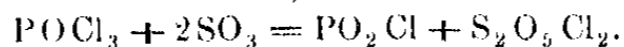
Schwefelsäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff. Die ausserordentlich leichte Beweglichkeit des einen Sauerstoffatoms in Schwefelsäureanhydrid, sichtlich gemacht in den oberwähnten Versuchen, liess vermuthen, dass in Schwefelverbindungen eine Substitution von Sauerstoff für Schwefel zu Stande gebracht, und so das interessante Gas Oxyschwefelkohlenstoff gebildet werden könnte. Die Vermuthung erwies sich als eine richtige. Beim gelinden Erwärmen von SO_3 und CS_2 entwickelt sich ein Gas, das nach Waschen in Wasser und nachherigem Durchleiten durch mit nichtvulkanisirtem Kautschuk gefüllte Röhren untersucht, und in allen Beziehungen mit Than's COS übereinstimmend gefunden wurde. Die einfache Gleichung $\text{CS}_2 + \text{SO}_3 = \text{COS} + \text{SO}_2 + \text{S}$ erklärt den Vorgang.

Schwefelsäureanhydrid und Phosphorchlorür. Dieser Versuch wurde unternommen, um zu sehen, ob PCl_3 , das prädisponirt ist, sich mit Sauerstoff zu verbinden, fähig sei, jenes leicht bewegliche Sauerstoffatom des SO_3 wegzunehmen. Die Einwirkung von PCl_3 auf SO_3 geht mit grosser Heftigkeit vor sich unter Freiwerden von schwefliger Säure. Durch fractionirtes Destilliren erhält man zwei Flüssigkeiten; die eine siedet bei $110^\circ - 114^\circ$, die andere zwischen 120° und 170° . Die erstere erwies sich als Phosphoroxychlorid, die letztere ist ein complizirtes Product bestehend aus Phosphor, Chlor

und Schwefel. Theilweise geht die Reaction daher folgendermassen von statten:



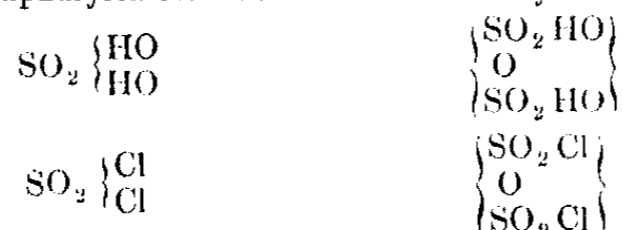
Es ist leicht möglich, dass sodann eine weitere Vertretung von Chlor durch Sauerstoff stattfindet, —



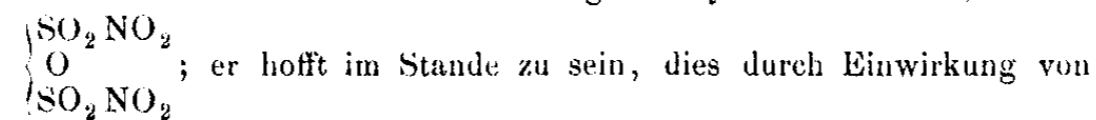
Dies PO_2Cl kann als Metaphosphorchlorid angesehen werden, das seiner Natur nach leicht zersetzlich sein muss.

Am Schlusse des längeren Vortrages fasst der Verfasser zusammen, was Rose, Rosenstiehl u. A. über Pyrosulphurylchlorid veröffentlicht haben, und erwähnt dann seine eigenen Beobachtungen.

Bezüglich der Constitution des Körpers $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, scheinen alle Umstände dahin zu deuten, dass es das Chlorid der Nordhäuser Schwefelsäure sei, dass es zu derselben in demselben Verhältnisse stehe, wie Sulphurylchlorid zum Schwefelsäurehydrate, —



Die merkwürdige krystallinische Verbindung, die solche bedeutende Rolle in der Schwefelsäure-Fabrication spielt, ist nach dem Verfasser wohl auch ein Abkömmling der Pyroschwefelsäure, so:



Schwefelsäureanhydrid auf $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ oder $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ zu beweisen.

A. H. Church hat aus den Blättern und Blüten der *Cyclopia Vogelii* eine neue Säure gewonnen, deren Lösungen sehr starke Fluorescenz zeigen. Analyse führte zur Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, doch dürfte es vielleicht nothwendig sein, die Zahlen zu verdoppeln.

Ich habe vor einiger Zeit in diesen Blättern erwähnt, Dr. Bastian hätte in Lösungen von organischen und unorganischen Körpern (Kohlensaures Natron + Phosphorsaures Ammoniak z. B.) lebendige Organismen erhalten, nachdem besagte Lösungen in zugeschmolzenen Röhren bis auf 150° erhitzt worden waren und jede nur erdenkbare Vorsicht angewendet worden, um den Zutritt der Luft zu verhindern. Der Verfasser hat nun in jüngster Zeit seine Experimente in mehreren Nummern von „Nature“ beschrieben. Die Abhandlung schliesst mit folgenden Worten:

„Auf Grund der *a priori* Wahrscheinlichkeit, und im Angesichte all der von mir angeführten Evidenz, denke ich mich berechtigt, zu glauben, dass lebendige Organismen entstehen können und wirklich entstehen *de novo*. Solch ein Glaube führt nothwendigerweise zur Verwerfung von Pasteur's „Theorie der Fäulniss“.

Nächste Sitzung: 25. Juli.

Berichtigungen.

In No. 11 Seite 628, Zeile 6 lies: Kohlenstoff-Atome statt Kohlenwasserstoff-Atome.
Zeile 12 lies: Gährungsbutylalkohol statt Gährungsbutylen-
Alkohol.
Seite 625, Zeile 27 lies: Muretow statt Mureton.
In No. 12 Seite 647, Zeile 9 lies: Salzsäure statt Schwefelsäure.

Sitzung vom 25. Juli.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Das Protokoll der Sitzung vom 11. Juli wird genehmigt. Es kommen zur Wahl:

1) als einheimische Mitglieder:

Die Herren

Bischoff, stud. chem. }
Krell, cand. pharm. } Berlin;
P. Rother, stud. phil. }

2) als auswärtige Mitglieder:

Die Herren

A. Bosse, Director der Zuckerfabrik Waghäusel, Baden.
Chandler Roberts, chemist to the R. Mint, London.

Mittheilungen.

209. A. Oppenheim: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf sauerstoffhaltige organische Chloride.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LIX. Vorgetr. vom Verf. am 11. Juli).

Indem ich früher mitgetheilte Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chloride weiter fortsetze, habe ich zunächst sauerstoffhaltige Verbindungen in Betracht gezogen und bei ihnen im Allgemeinen bestätigt gefunden, was sich bei sauerstofffreien Monochloriden ergeben hatte. Je nach der Sättigung der Substanz tritt dieselbe entweder direct mit H_2SO_4 zusammen oder es tritt Cl als HCl aus und der Rest HSO_4 an seine Stelle. Der letztere wird mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit durch Hydroxyl ersetzt.

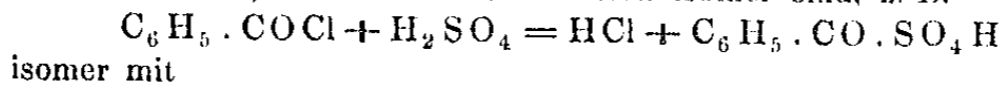
1. So verhält sich $C_2H_4.OH.Cl$ das Monochlorhydrin des Glycols dem Chloräthyl C_2H_5Cl völlig analog. Es bildet sich unter Austritt von HCl die conjugirte Säure $C_2H_4.OH.SO_4H$, welche früher von Maxwell Simpson aus Glycol und Schwefelsäure erhalten und unter dem Namen Sulfoglycolsäure beschrieben worden ist. Das von mir bereitete Barytsalz stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Simpson beschriebenen überein.

2. Da voraussichtlich die Chlorwasserstoffäther höherer Alkohole sich analog verhalten, wurden sie nicht näher untersucht. Dagegen schien das Epichlorhydrin des Glycerins zu weiteren Versuchen aufzufordern. Liesse sich auch in ihm das Chlor durch SO_4H und

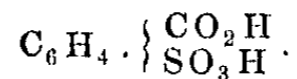
dieses durch OH ersetzen, so würde man eine neue Art alkoholartiger Verbindungen erhalten. Das Epichlorhydrin C_3H_5ClO verbindet sich jedoch ebenso wie das Chlorallyl C_3H_5Cl direct mit der Schwefelsäure. Wie aus diesem ein gemischter Aether des Propylglycols, so geht aus jenem der gemischte Aether des Glycerins $CH_2OH \cdot CHSO_4H \cdot CH_2Cl$ hervor.

Die Verbindung geht unter starker Erwärmung vor sich und bildet ein dickes Oel (aus welchem Kali die Schwefelsäure abspaltet).

3. Ein besonderes Interesse bieten die Säurechloride dar. Es liess sich erwarten, dass aus ihnen gepaarte Schwefelsäuren erhalten werden können, die mit den Sulfosäuren isomer sind, z. B.



isomer mit



Wenn man Benzoylchlorid mit Schwefelsäure in Berührung bringt, so tritt sofort eine viel heftigere Einwirkung als bei Zusatz von Wasser ein und Salzsäuregas tritt stromweise aus, ohne dass merkliche Erwärmung Statt hat.

Nimmt man einen Ueberschuss von Schwefelsäure, so krystallisirt die neue Verbindung beim Erkalten in Prismen aus der Lösung. Sofort mit Wasser in Berührung gebracht, schied die Substanz grosse Mengen von Benzoësäure aus. Ich versuchte sie nun von der überschüssigen Schwefelsäure dadurch zu befreien, dass ich sie auf ungebrannten Porcellanscherben im luftleeren Raum liegen liess. Hierbei veränderte sie ihr Ansehen, ward undurchsichtig, amorph und löste sich nunmehr in Wasser ohne Ausscheidung von Benzoësäure vollständig auf. Der Versuch wurde nunmehr so abgeändert, dass Schwefelsäure zu einem Ueberschuss von Benzoylchlorid gefügt, die Reaction unter Erwärmen vollendet und das überschüssige Benzoylchlorid im Kohlensäurestrom abdestillirt wurde.

Hierbei blieb eine geschmolzene, harte, hygroskopische Masse zurück, welche ebenso wie die zuletzt beschriebene, vollständig in Wasser löslich war. Die Lösung gab mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches, krystallinisches, weisses Salz, das analysirt ward.

Die vorausgesetzte Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot SO_4H$ ist einbasisch. Die Barytbestimmung des gewonnenen Salzes ergab, dass auf ein Molecül desselben nicht zwei sondern nur ein Molecül Säure kommen, d. h. dass die letztere nicht einbasisch, sondern zweibasisch ist. Das heisst mit anderen Worten, dass die gebildete Benzoylschwefelsäure durch längeres Liegen allmäblig, durch Erwärmen sofort, in die isomere Sulfobenzoësäure übergeht.

Der Formel des bekannten sulfobenzoësauren Baryums mit 3 Molecülen Wasser entspricht 100 Theilen: 35.04 Ba.

In dem bei 50° getrockneten Salze wurde gefunden 34.86 Ba.
Bei 100° getrocknet, verlor das Salz zwei Molecüle Wasser. Es
ergab jetzt bei der Analyse

| | 1 | 2 | Theorie |
|-----|-------|-------|---------|
| Ba | 37.63 | 37.96 | 38.59 |
| aq. | 4.48 | 4.85 | 5.07 |

Dem Salz der gesuchten Benzoylschwefelsäure $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{SO}_4)_2$
dagegen entspricht 24.95 Ba.

Als weiterer Beweis für die Bildung der Sulfobenzoësäure wurde
das saure Barytsalz dargestellt. Mit der genau nothwendigen Menge
Salzsäure versetzt, ward das neutrale in das saure Salz verwandelt,
welches 3 Molecüle Wasser enthält, wie es Fehling festgestellt hat.
Es ward in undeutlichen Krystallen erhalten. Die Analyse ergab

| | 1 | 2 | Theorie |
|----|-------|-------|---------|
| Ba | 22.53 | 22.67 | 23.10 |

Die so gewonnene Methode, ohne Anwendung von Schwefelsäure-
anhydrid Sulfobenzoësäure auf leichtem Wege darzustellen, giebt ein
reines Product und eine vortreffliche Ausbeute. 12 Gramm H_2SO_4
geben der Theorie nach 22 Gramm Sulphobenzoësäure und gaben
20 Gramm, während, um Schwefelsäure aus dem Product fern zu
halten, nur ein kleiner Ueberschuss von Benzoylchlorid angewandt
wurde.

Andere Säurechloride verhalten sich nicht völlig analog. Acetyl-
chlorid entwickelte mit Schwefelsäure ebenfalls Ströme von Salzsäure.
Destillirt man auch hier das überschüssige Acetylchlorid ab, so bleibt
ein dickflüssiges Oel, das keine Krystalle von Sulfacetsäure und keine
selbständige Salze bildet, sondern mit Wasser unter Erwärmung in
Essigsäure und Schwefelsäure zerfällt.

Auf ein Molecül Schwefelsäure tritt nur ein Molecül Acetylchlorid
in die Reaction ein, deren Product man füglich nicht anders als für
die leicht zersetzliche Acetylschwefelsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{SO}_4\text{H}$ ansehen
kann.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des Chlorids der Phtalsäure. Auf
ein Molecül desselben treten 2 Molecüle Schwefelsäure in die Reaction
ein. Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört, bleibt ein dick-
flüssiges, nicht erstarrendes Oel übrig. Der Destillation unterworfen,
geht bei 280° eine rasch erstarrende Krystallmasse über. Später steigt
die Temperatur weit über den Siedepunkt der Schwefelsäure und selbst
des Quecksilbers. Giesst man ohne zu destilliren das Reactionsproduct
in Wasser, so scheidet sich ein Krystallmehl aus.

Diese Krystalle und das krystallinische Product der Destillation
wurden beide aus Wasser wieder umkrystallisirt. Sie halten Schwefel-
säure und eine färbende Substanz hartnäckig zurück. Nach wieder-
holtem Umkrystallisiren erhält man schwach gelblich gefärbte tafelförmige

förmige Krystalle. Ihr Aussehn, ihr Schmelzpunkt und ihre Analyse liessen keinen Zweifel darüber, dass man es mit einer noch etwas verunreinigten Phtalsäure zu thun habe. Beim Schmelzen entwickelte sich im Capillarrohr Wasserdampf und der Schmelzpunkt ergab sich = 174--178° (statt 184° Lossen).

Die Analyse ergab:

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| C | 56.73 | statt | 57.83 |
| H | 4.83 | - | 3.62 |

Die gebildete Phthalylschwefelsäure $C_6H_4(CO SO_4 H)_2$ giebt bei der Destillation also Phthalsäureanhydrid, Schwefelsäure und hochsiedende, schlecht definirte Producte, während sie durch Wasser sofort in Phtalsäure und Schwefelsäure zerlegt wird.

Auffallend bleibt, dass, während die Benzoylschwefelsäure in Sulphobenzoësäure übergeht, die so ähnlich constituirte Sulphophtalsäure nicht auf analogem Wege erhalten werden konnte.

Ich glaube durch diese Versuche bewiesen zu haben, dass in der Schwefelsäure ein Atom Wasserstoff durch Säureradiale vertretbar ist dass aber die so entstehenden Säuren durch Wasser zersetzt werden und deshalb nicht wie die von Menschutkin untersuchten ähnlichen Derivate der pyrophosphorigen Säure, selbständige Salze zu bilden vermögen.

4. Endlich wurden noch solche sauerstoffhaltigen Chloride mit Schwefelsäure behandelt, welche das Chlor im Radical enthalten. So wie die Monochloressigsäure kann jedoch auch die Trichloressigsäure mit Schwefelsäure gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden.

210. Ador und Oppenheim: Zur Kenntniss der Sulfobenzoësäure.

(Vorgetragen am 11. Juli von Hrn. Oppenheim.)

Der Zweck der folgenden Untersuchung war, die in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte Sulfobenzoësäure mit derjenigen zu vergleichen, welche auf anderen Wegen dargestellt worden ist.

Es erschien eine solche Untersuchung geboten, weil Kämmerer und Carius (Ann. Chem. u. Pharm. CXXXI. 153) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Silbersulfat ein Sulfobenzoësäureanhydrid und daraus eine Säure erhalten haben, welche von der gewöhnlichen abweichende Eigenschaften haben soll. Die Chloride der beiden Säuren sollen sich beim Erhitzen mit Phosphorchlorid verschieden verhalten: während das schon früher bekannte Chlorid Chlorthionyl abspalte, soll die von Kämmerer und Carius bereitete Chlorsulfuryl liefern. Ein leichteres Unterscheidungsmittel soll aber in den sauren Barytsalzen der beiden Säuren existiren, von denen das neuere leichter löslich sein soll, als das früher von Fehling beschriebene.

Von dem letzteren soll ein Theil ungefähr 20 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu seiner Lösung bedürfen. Das in dem vorigen Aufsatz beschriebene saure Barytsalz ward mit einer unzureichenden Menge Wassers einige Zeit gekocht. Die filtrirte, auf 25° erkaltete Lösung ward eingedampft (zuletzt auf dem Wasserbade) und es ergab sich so, dass ein Theil des festen Rückstandes 21.5 Theile, also etwa die angegebene Menge, Wasser zu seiner Lösung bedarf. Bei längerem Stehen schied sich jedoch mehr Salz aus und nach einigen Stunden war das Verhältniss von Wasser zu Salz wie 38.4:1.

Die Lösung zeigt also die Erscheinung der Uebersättigung und die Löslichkeit ist keinesfalls grösser als die von Fehling angegebene, wie es dem von Kämmerer und Carius beschriebenen Salz entsprechen sollte.

Es drängt sich nun noch die Frage auf, ob in der von uns untersuchten Säure die Gruppen SO_3H und CO_2H dieselbe relative Stellung einnehmen wie die auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten.

Um dies zu entscheiden, ward ihr Kalisalz nach der von V. Meyer angegebenen Methode mit ameisensaurem Natron geschmolzen. Wir erhielten auf diese Weise eine reichliche Ausbeute an Isophthalsäure. Die Schwerschmelzbarkeit der Säure (dieselbe schmolz etwa bei 275°, also allerdings etwas niedriger als die reine Isophthalsäure, aber etwa 100° höher als Phthalsäure) und ihre Löslichkeit in Wasser (in welchem Terephtalsäure unlöslich ist) liessen über ihre Identität keinen Zweifel übrig.

Bekanntlich hat V. Meyer aus der auf gewöhnlichem Wege dargestellten Sulfobenzoësäure ebenfalls Isophthalsäure erhalten.

Auch gegen schmelzendes Kali verhielt sich die von uns untersuchte der gewöhnlichen Sulfobenzoësäure gleich. Es ward so Oxybenzoësäure erhalten, deren Schmelzpunkt 182° einer geringen Verunreinigung wegen gegen 8° unter dem angegebenen Schmelzpunkt lag, die aber mit Eisensalzen keine Farbenercheinung zeigte. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass die oben angegebene Darstellungsmethode die gewöhnliche Sulfobenzoësäure liefert.

211. O. Küchenmeister: Ueber Nitronaphtoësäure.

(Aus dem Laboratorium des Privatdocenten Wichelhaus; vorgef. vom Verf.)

Bei der Darstellung der isomeren Naphtalinderivate hat sich eine auffallende Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit derselben herausgestellt. Ein bei allen Derivaten festgestellter Unterschied ist zunächst der, dass die α Verbindungen sich mit grösserer Leichtigkeit und in kürzerer Frist als die β Verbindungen darstellen lassen. In einzelnen Fällen kann sich dieser allgemeine Unterschied dann so weit steigern, dass

die β Verbindung vollkommen unfähig ist, der α Verbindung entsprechende Reactionen einzugehen. Dieses tritt vor allem deutlich hervor im Verhalten der von Hrn. Schäffer getrennt dargestellten Naphtole gegen Salpetersäure. Während nämlich α Naphtol mit grösster Leichtigkeit in Binitronaphtol übergeht, gelingt es, wie die HH. Darmstädler und Wichelhaus*) gezeigt haben, in keiner Weise, das β Naphtol zu nitriren. Durch weitere Versuche derselben Chemiker wurde die Reactionsunfähigkeit des letzteren bestätigt (l. c.). Daher schien es mir von Interesse, andere Naphtalinderivate analogen Reactionen auszusetzen, und ich wählte dazu die in zwei isomeren Modificationen vorliegende Naphtoësäure.

Die HH. Merz und Mühlhäuser**) haben vor Kurzem darauf hingewiesen, dass man diese Säuren wird im Grossen darstellen können. In der That ist der erste Schritt dazu bereits gethan: ich konnte Naphtalinsulfosäure, die zum Zwecke der Binitronaphtolbereitung fabrikmässig (bei Kunheim & Co., Berlin) dargestellt wird und sich als eine α Säure erwies, zu meinen Zwecken benutzen. Eine bessere Ausbeute von Naphtalincyanür versuche ich zu erlangen durch Eintragen von naphtalinsulfosaurem Natrium in schmelzendes Cyankalium, sowie durch fortgesetztes Umrühren des innigen Gemenges der genannten Substanzen während des Destillirens. Es wird so nach Möglichkeit das Verkohlen der organischen Substanz verhindert. Im Allgemeinen habe ich die Angaben der HH. Merz und Mühlhäuser bei der weiteren Darstellung der Säuren vollkommen bestätigt gefunden; zumal die auffallend lange andauernde Ammoniakentwicklung beim Kochen des Cyanürs mit Kalilauge, selbst wenn man, wie Hr. A. W. Hofmann, der Entdecker dieser Säure empfiehlt, in eisernen Gefässen operirt.

Es hat sich nun zunächst herausgestellt, dass sich α und β Naphtoësäure beide mit Leichtigkeit nitriren***) lassen, und zwar scheint bei der β Säure das Product, wenn man mit Salpeter und Schwefelsäure arbeitet, bloss Mononitrosäure zu sein, während bei der α Verbindung die Nitrirung leicht weiter zu gehen pflegt. Indem ich die eingehendere Beschreibung einer künftigen Mittheilung überlasse, gebe ich hier nur ganz kurze Andeutungen.

Nitrosäure aus α Naphtoësäure. Trägt man das innige Gemenge von Naphtoësäure und Salpeter unter Umrühren in Schwefelsäure ein, so erkennt man aus der charakteristischen gelben Farbe alsbald die stattfindende Reaction, und diese kann man zuletzt noch

*) Ann. Chem. u. Pharm. CLII, S. 300.

**) Diese Berichte, Jahrg. III, S. 709.

***) Hr. Hofmann hat eine ganz kurze Angabe über Entstehen einer Nitrosäure aus α Säure gemacht, aber eine weitere Charakteristik nicht angegeben (Jahresberichte für Chemie, 1868, S. 638).

durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen. Die auf diese Weise dargestellte Säure wurde durch Sublimation in gewünschter Reinheit erhalten und zwar schießt sie in ganz feinen, schwach gelblich gefärbten, glänzenden und strahligen Büscheln an. Der Schmelzpunkt wurde bei 194° beobachtet und die Analysen liessen keinen Zweifel, dass ich Mononitrosäure unter den Händen hatte.

Nitrosäure aus β Naphtoessäure. Diese Säure wurde auf ganz dieselbe Weise dargestellt wie oben genannte α Nitrosäure, nur stellte sich der Unterschied heraus, dass man zuletzt zur Vollendung der Reaction auf freiem Feuer erhitzen konnte, ohne dass ich wie bei der α Nitrosäure eine weiter gehende Nitrirung zu constatiren Gelegenheit hatte. Den Kohlenstoffgehalt des so erhaltenen Productes fand ich zu 61,1 pCt., während der theoretisch berechnete Kohlenstoffgehalt der Mononitrosäure 60,82 ist. Die Säure lässt sich genau in derselben Farbe und Form wie die α Nitrosäure als Sublimat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 228° liegt.

Wie diese beiden isomeren Mononitronaphtoessäuren, wie schon erwähnt, in Farbe und sonstigem Verhalten sich vollkommen gleichen, so sind auch ihre Salze einander ganz ähnlich. Von den Säuren ist noch zu erwähnen, dass sie sich aus Alkohol umkrystallisiren und in siedendem Wasser in geringer Menge auflösen lassen, die dann beim Erkalten wieder herausfällt. Die Alkalisalze der Säure, die ich in gelber bis orangerother Färbung erhalten habe, sind in Wasser leicht löslich; die Baryt- und Silbersalze sind schwach gelblich gefärbte flockige Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer, aber in heissem Wasser leichter löslich sind. Die Blei- und Kupfersalze sind bald zu Boden fallende, erstere gelblich, letztere bläulich gefärbte, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Diese Nitrosäuren beabsichtige ich nun zu reduciren und wemöglich aus den Amidosäuren die entsprechenden Oxysäuren zu erhalten.

Die letzteren versprechen interessante Aufschlüsse über die Constitution der Naphtalinderivate im Allgemeinen zu geben, auf Grund ihrer Identität oder Verschiedenheit von der Carbonaphtolsäure, welche Hr. Eller, ausgehend von α Naphtol, erhalten hat.

Man erinnert sich, dass Hr. Wichelhaus die Stellung des Hydroxyls in den isomeren Naphtolen aus dem Verhalten derselben ableiten konnte*), und sieht leicht, wie aus der erwähnten Vergleichung mit der auf dem angedeuteten Wege zu erhaltenden Oxysäure auch die Stellung der Carboxylgruppe sich wird bestimmen lassen. Ich ziehe vor, auf diesen Gegenstand erst später, wenn mir bezügliche Thatsachen zur Seite stehen, einzugehen.

*) Ann. Chem. u. Pharm., CLII. S. 311.

212. C. Gräbe und C. Liebermann: Ueber die hochsiedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers.

II. Ueber Pyren (von C. Gräbe).

(Mitgetheilt von Hrn. Liebermann.)

Liebermann und ich haben vor einiger Zeit*) ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe beschrieben, die aus dem Steinkohlentheer stammen und höher wie Anthracen sieden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff liess sich einer der Bestandtheile, der in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist, von den übrigen trennen. Derselbe wurde von Liebermann untersucht und als Chrysen $C_{18}H_{12}$ erkannt. Ich habe die Bearbeitung des leicht löslichen Antheils übernommen, und es ist mir nach einigen vergeblichen Versuchen gelungen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{10}$ zu isoliren.

Nach dem Abdestilliren des vom Chrysen abfiltrirten Schwefelkohlenstoffs bleibt eine braune feste Masse, die nur wenig ölige Beimengungen enthält und unter 100° schmilzt, zurück. Durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Alkohol, dessen Menge zum Lösen der ganzen Masse jedes Mal ungenügend war, wurden verschiedene Krystallisationen von Kohlenwasserstoffen erhalten, deren Schmelzpunkt von $80-160^{\circ}$ variirte.

Nach einer Reihe von Krystallisationsversuchen überzeugte ich mich, dass auf diesem Wege kein Körper von constantem Schmelzpunkt zu erhalten sei; fractionirte Destillation führte ebensowenig zum Ziel. Ich benutzte daher zum Isoliren eines der Bestandtheile die Beobachtung, dass durch Pikrinsäure eine sehr beständige und gut krystallisirende Verbindung entsteht. Die schon einige Male aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffe wurden in siedendem Alkohol gelöst und die gleiche Gewichtsmenge in Alkohol gelöster Pikrinsäure hinzugefügt. Es schied sich sofort eine rothe Krystallmasse aus, die sich beim Erkalten noch vermehrte. Dieselbe wurde aus kochendem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt des aus einer Probe ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs nicht mehr änderte. Dann wurde die Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak zerlegt und so der bei 142° schmelzende Kohlenwasserstoff erhalten.

Ich gebe demselben den Namen Pyren, den Laurent**) schon einem in Aether leichter wie Chrysen löslichen Begleiter des letzteren beilegte. Nach der Art der Gewinnung hat Laurent zweifellos ein Gemenge unter Händen gehabt, welches neben Chrysen und anderen Körpern, den von mir in reinem Zustand isolirten Kohlenwasserstoff als Hauptbestandtheil enthielt. Der von Laurent ausgeführten Ana-

*) Diese Berichte III, S. 170.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 66. 136.

lyse, aus der er die Formel $C_{15}H_{12}$ ableitet, ist kein Werth beizulegen, da er für Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen nur 98 pCt. erhielt. Ausserdem sind seine Angaben zu wenig genau, um es zu rechtfertigen, dass der von ihm beschriebene Körper als eine bestimmte chemische Verbindung angesehen werde. Ich halte es daher für zweckmässig, wenn ich den Namen Pyren für den nach obiger Methode erhaltenen Kohlenwasserstoff wähle. Es verschwindet dadurch aus der chemischen Literatur eine Substanz, die in Bezug auf Formel und Eigenschaften unsicher war und ihre Stelle wird von einer genauer erforschten eingenommen, während die ursprüngliche Zusammengehörigkeit der Namen Pyren und Chrysen erhalten bleibt.

Der von mir als Pyren bezeichnete Körper wird aus Alkohol in Blättchen erhalten, die grosse Aehnlichkeit mit dem Anthracen haben; wie diesem haftet ihnen häufig eine gelbliche Färbung energisch an; ganz rein sind sie aber farblos. In kaltem Alkohol löst sich das Pyren wenig, ziemlich reichlich in heissem Alkohol und sehr leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 142° und destillirt bei einer höheren Temperatur wie Anthracen. Sehr charakteristisch ist für das Pyren seine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung. Sie ist ausser dem entsprechenden Derivat des Naphthalins die einzige Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure, die sich sofort beim Zusammengiessen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösungen beider Bestandtheile bildet.

Die Analyse des Pyrens führt zur Formel $C_{16}H_{10}$, die durch die Zusammensetzung der im folgenden beschriebenen Derivate bestätigt wird.

Pyren-Pikrinsäure wird aus seinen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol u. s. w.) in langen rothen Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, reichlicher in heissem Alkohol, ziemlich gut in Aether und Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Benzol. Sie ist viel beständiger wie die entsprechenden Verbindungen von Anthracen und Chrysen, und ist auch in dieser Beziehung derjenigen des Naphthalins an die Seite zu stellen. Beim Kochen mit 90procentigen Alkohol wird sie nicht verändert; heisses Wasser dagegen zerlegt sie langsam in ihre beiden Bestandtheile. Durch Alkalien oder Ammoniak wird diese Zersetzung rasch bewirkt.

Die Analyse führt zur Formel: $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Zu derselben gelangt man auch durch Zerlegung der Pyren-Pikrinsäure mittelst Ammoniak und Wägen des ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffs und des gebildeten pikrinsauren Ammoniaks.

Verhalten des Pyrens. Salpetersäure verwandelt das Pyren sehr leicht in Nitrosubstitutionsprodukte. Schon von einer Salpetersäure von 1, 2 spec. Gew., die mit ihrem sechsfachen Volumen Was-

ser verdünnt ist, wird das Pyren leicht angegriffen und in Nitropyren verwandelt. Bei Anwendung concentrirter Säure entstehen ausserdem höher nitrirte Derivate. Bisher konnte ich die Bildung einer Säure bei dieser Reaction niemals nachweisen. Gegen Chromsäure ist das Pyren beständiger wie Anthracen; seine Lösung in Eisessig wird beim Kochen mit diesem Oxydationsmittel nur sehr schwierig angegriffen. Erwärmt man dagegen fein zerriebenes Pyren mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so verwandelt es sich in Pyrenchinon.

Durch Brom entstehen zwei verschiedene Derivate, je nachdem dasselbe auf trockenes oder auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren wirkt, und zwar im ersten Fall Dibrompyrenbibromid, im zweiten Tribrompyren.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° nimmt Pyren Wasserstoff auf und haben die Analysen zu den Formeln $C_{16}H_{12}$ und $C_{16}H_{14}$ geführt. Doch kann ich bis jetzt wegen der geringen Menge Material, die mir zu Gebote stand, nicht entscheiden, ob ich es mit Gemengen oder reinen Verbindungen zu thun hatte.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Pyren beim Erwärmen in eine Sulfosäure.

Von den angeführten Derivaten habe ich bisher folgende rein erhalten und ihre Zusammensetzung durch gut stimmende Analysen festgestellt. Ich theile ihre Eigenschaft kurz mit, indem ich mir das nähere Eingehen auf Details für eine ausführliche Abhandlung vorbehalte.

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$ ist eine in Alkohol und Aether wenig, in heissem Eisessig ziemlich und in Benzol leicht lösliche Verbindung, die je nach der Natur des Lösungsmittels in gelben Nadeln oder in dicken säulenförmigen Krystallen erhalten wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grössten Theil und nur eine kleine Menge sublimirt unverändert.

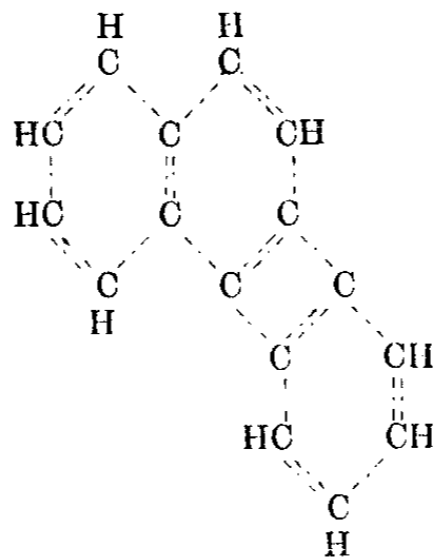
Pyrenchinon (Pyrochinon) $C_{16}H_8(O_2)$ erhält man durch Einwirkung von Chromsäure, wie oben angegeben, als rothes Pulver, welches in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig, ziemlich leicht in heisser Essigsäure und sehr leicht in Nitrobenzol löslich ist. Aus Eisessig mit Wasser gefällt ist es ziegelroth, beim Auskrystallisiren ist die Farbe dunkler. Es sublimirt in rothen Nadeln, aber der grösste Theil wird dabei zersetzt. Im Aussehen ist es dem Chrysochinon sehr ähnlich, färbt sich aber mit kalter Schwefelsäure nicht blau wie dieses, sondern braun. Durch Zinkstaub wird es wieder zu Pyren reducirt; beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung, und scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft wieder aus. Die aus dem

Pyren erhaltene Verbindung schliesst sich also vollkommen dem Anthrachinon und Chrysochinon in Bezug auf Verhalten und Eigenschaften an.

Bibrompyrenbibromid. Pyren wurde mit Brom so lange unter einer Glocke stehen gelassen, als davon aufgenommen wurde. Die erhaltene Masse aus Nitrobenzol umkrystallisirt, schied sich in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, deren Analyse zur Formel $C_{16}H_8Br_2, Br_2$ führte.

Tribrompyren, $C_{16}H_7Br_3$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff so lange Brom zutropfen lässt, als es noch verschwindet. Die in Alkohol und Aether fast unlösliche und auch in Benzol nur wenig lösliche Verbindung krystallisirt man am besten aus Nitrobenzol und erhält sie in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grossen Theil; nur eine geringe Menge geht unverändert über.

Constitution des Pyrens. Obwohl ich bisher wegen der mühsamen und langwierigen Reindarstellung des Pyrens sein Verhalten nicht ausführlicher studiren konnte, so glaube ich doch schon jetzt, gestützt auf die mitgetheilten Beobachtungen, eine Ansicht über die Structur desselben aussprechen zu dürfen. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel, das Auftreten eines Chinons, spricht vor Allem dafür, dass das Pyren ähnlich constituirt ist wie Anthracen und Chrysen. Da keine Säure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure nachzuweisen war, so verliert die Annahme, das Pyren enthalte Seitenketten, an Wahrscheinlichkeit, und ist damit eine sehr nahe liegende Ansicht, dass es Acetylanthracen, $C_{14}H_9 \cdot C \equiv CH$, sei, unvereinbar. Ich halte es dagegen für wahrscheinlich, was ich aber vorläufig nur als Vermuthung ausspreche, dass das Pyren als Phenylennaphthalin anzusehen ist und dass vielleicht folgende Formel seine Constitution richtig ausdrückt.



Ich werde, nachdem ich mehr experimentelles Material gesammelt

habe, näher auf die Frage eingehen, ob diese Formel wahrscheinlich ist oder nicht.

Hier will ich nur noch darauf hinweisen, dass das Pyren, wie aus den Eigenschaften hervorgeht, verschieden von dem gleich zusammengesetzten Diacetylenphenyl, $C_6H_5 \cdot C \equiv C - C \equiv C \cdot C_6H_5$, von Glasow*) ist.

Königsberg, i. Pr., 23. Juli 1870.

213. C. Graebe und H. Caro: Ueber Acridin.

(Verlesen von Hrn. Liebermann.)

Bei der Reinigung des Anthracens im Grossen zeigte es sich, dass als Begleiter des rohen Kohlenwasserstoffs in geringer Menge Körper von basischen Eigenschaften vorkommen. Dem Einen von uns ist es geglückt, einen derselben zu isoliren. Wir haben uns nun vereinigt, um die Zusammensetzung und die chemische Natur desselben festzustellen, und theilen in dieser vorläufigen Notiz einige unserer Beobachtungen mit. Sowie wir uns grössere Mengen der Base verschafft haben, werden wir das Wenige, welches wir jetzt anführen können, vervollständigen.

Rohes, noch nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Anthracen wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat mit saurem, chromsaurem Kali versetzt. Es bildet sich sofort ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich in einer grossen Menge kochenden Wassers löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man ein in schönen orangegelben Nadeln oder Säulen krystallisirendes Salz, aus dem mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt und durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist, vom chromsauren Ammoniak befreit wird. Man kann dieselbe durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht reinigen. Da hierzu sehr grosse Mengen Lösungsmittel nöthig sind, so wollen wir noch durch neue Versuche feststellen, ob die Anwendung verdünnten Alkohols statt Wasser, oder das Umkrystallisiren eines Salzes ebenso sicher zu der reinen Base führt.

Wir geben derselben den Namen Acridin wegen der scharfen und beissenden Wirkung, die sie auf die Haut ausübt.

Das reine Acridin ist farblos, krystallisirt in Blättchen, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, schmilzt bei $107^{\circ} C.$ und beginnt bei derselben Temperatur in Blättchen zu sublimiren; über 360° erhitzt destillirt es unverändert. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher in kochendem Wasser, und leicht in Alkohol und

*) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 154, S. 159.

Aether löslich. In seinem Verhalten gegen chemische Agentien zeichnet es sich durch grosse Beständigkeit aus.

Die freie Base wie die Salze wirken in den verdünntesten Lösungen heftig brennend auf die empfindlicheren Theile der Haut; besonders die Schleimhäute werden stark angegriffen. Der Staub derselben in geringster Menge eingeathmet, verursacht einen starken Reiz zum Niesen.

Die Analyse der Base führt zur Formel $C_{12}H_9N$.

Wahrscheinlich muss dieselbe aber verdoppelt oder verdreifacht werden da die Zusammensetzung der Salze zeigt, dass verschiedene Reihen derselben, die sich durch den relativen Gehalt an Säure und Base unterscheiden, bestehen.

Die Salze des Acridins sind alle gelb oder orange gelb, während die vollkommen reine Base, wie schon angeführt, farblos ist. Sie besitzen alle ein grosses Krystallisationsvermögen. Die sehr verdünnten, im durchgehenden Lichte farblos erscheinenden Lösungen zeigen im reflectirten Lichte eine prachtvoll blaue Färbung, welche um so mehr in eine grüne übergeht, je concentrirter die Lösung wird, bis sie bei stark gelb gefärbter Flüssigkeit fast vollständig verschwindet. Obwohl die Salze sehr schön krystalliren, haben wir bei einer Reihe von Analysen keine vollkommen constanten Zahlen erhalten. Das salzsaure Salz enthält, wenn bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur getrocknet, wobei die orange gelbe Färbung in eine rein gelbe übergeht, weniger Salzsäure als der Formel $C_{12}H_9N, HCl$ entspricht. Das schwefelsaure Salz dagegen giebt einen grösseren Schwefelsäuregehalt, wie ihn die Zusammensetzung $(C_{12}H_9N)_2, H_2SO_4$ verlangt.

Da die geringe Menge Material, die uns bisher zu Gebote stand, es uns unmöglich macht, für diese Beobachtung eine genügende Erklärung zu geben, so behalten wir uns vor, hierauf in einer späteren Publication zurückzukommen.

214. W. Hoffmeister: Ueber Phenyläther und Diphenylenoxyd.

(Mitgetheilt von Hrn. C. Liebermann.)

Auf Anregung des Hrn. C. Clemm habe ich die Einwirkung des Phenols auf schwefelsaures Diazobenzol verfolgt und theile hier einige Resultate meiner Versuche mit.

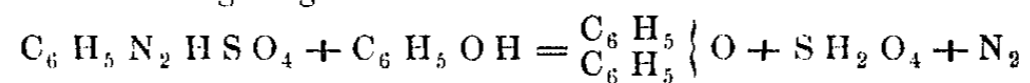
Wie bereits in einer vorläufigen Notiz*) erwähnt, entweicht aus einem Gemisch von Phenol und schwefelsaurem Diazobenzol schon in der Kälte, leichter bei gelindem Erwärmen Stickgas, und es resultirt eine dickölige Flüssigkeit, die einen angenehm aromatisch riechenden Körper enthält. Behandelt man das Gemenge mit überschüssiger

*) Journ. f. pract. Chem. N. F. B. 1. S. 143.

Natronlauge und destillirt das darin unlösliche aus einer Retorte mit eingeleiteten Wasserdämpfen, so geht ein hellgelbes in Wasser unter-sinkendes Oel über, das durch wiederholte Destillation gereinigt den constanten Siedepunkt bei 248° zeigt und in einer Kältemischung unter Bildung von langen farblosen Nadeln vollständig erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 28° . Die Analyse ergab genau die Zusammenstellung des Phenyläthers.

Bei öfters wiederholter Darstellung dieses Körpers habe ich gefunden, dass es nicht nöthig ist, oder wenigstens kein Gewinn zu sein scheint, das schwefelsaure Diazobenzol rein darzustellen. Um letzteres in grösserer Quantität zu erhalten, sind ganz bedeutende Mengen von wasserfreiem Alkohol und Aether zur Fällung nothwendig, und auch trockenes Gemisch von Phenol und schwefelsaurem Diabenzol liefert kaum mehr Ausbeute an Phenyläther, als die folgende Darstellung.

Schwefelsaures Anilin wurde mit Wasser zu einem Brei gemischt, in der Kälte ein rascher Strom von salpetriger Säure eingeleitet, bis eine dünnflüssige Lösung erhalten wurde und diese direct mit Phenol gemengt. Während der nun eintretenden Reaction zersetzt sich der bei weitem grösste Theil des schwefelsauren Diazobenzols, ohne mit dem Phenol in Beziehung zu treten, und ich bin noch damit beschäftigt, die geeignetste Darstellung der neuen Verbindung finden. Folgende Gleichung möge den Verlauf der Reaction verdeutlichen:



Soweit die immer äusserst geringe Ausbeute erlaubte, habe ich den Phenyläther weiter untersucht und Folgendes gefunden.

Der Phenyläther stellt eine farblose feste Masse von angenehm aromatischen Geruch dar, die bei 28° schmilzt und bei 248° siedet. Die geringste Beimengung einer fremden Substanz verhindert das Erstarren. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und mischt sich mit Aether in jedem Verhältniss.

Erwärmt man den Phenyläther mit Fünffachchlorphosphor in einer Retorte mit aufsteigendem Halse und destillirt dann ab, so gehen Beide unverändert über. Dagegen wirkte Fünffachchlorphosphor ein, als er nach einem Zusatz von Phosphoroxchlorid mit dem Phenyläther 10 Stunden auf 220° in einer geschlossenen Röhre erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Chlorwasserstoffgas, bei der Destillation ging eine grosse Menge von Dreifachchlorphosphor über, dann folgte das zugesetzte Phosphoroxchlorid und zuletzt zwischen $260-280^{\circ}$ ein farbloses chlorhaltiges Oel. Monochlorbenzol, das durch Ersetzen des Sauerstoffs durch Chlor hätte entstehen können, war nicht vorhanden. Fünffachchlorphosphor wirkt hiernach chlorirend auf den Phenyläther.

Leitet man letzteren in einer Verbrennungsröhre über glühenden

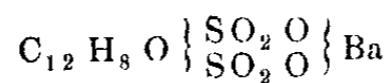
Zinkstaub nach der Baeyer'schen Methode, so wird er nicht reducirt; es entsteht weder Benzol noch Diphenyl. Er zeigt gegen dieses Reagens dieselbe Beständigkeit wie das Anisol, das, wie C. Gräbe angibt, sich ebenfalls nicht bei dieser Behandlung verändert.

Dagegen unterscheidet er sich wesentlich von letzterem durch sein Verhalten gegen Jodwasserstoff; denn selbst während eines zehnstündigen Erhitzens des Phenyläthers mit Jodwasserstoff auf 250° wird er nicht verändert.

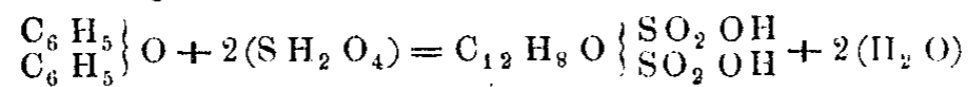
Auch Chromsäure zeigte nach längerem Erhitzen eines Gemisches derselben mit Phenyläther und Eisessig keine Einwirkung.

Phenylxydbisulfosäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf den Phenyläther. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst er sich allmählig auf, und durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine vollkommen klare Lösung. Hieraus wurde auf die gewöhnliche Art das Barytsalz dargestellt, das aus seiner Lösung in kleinen warzenförmigen Krystallaggregaten erscheint. Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und der Analyse unterworfen, ergaben sowohl die Bestimmung des Baryums als auch die Verbrennung folgende Formel für das vollkommen getrocknete Salz



Die Bildung der Phenylxydbisulfosäure vollzieht sich also nach der Gleichung:



Das Barytsalz dieser Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Bleisalz derselben durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Säure auf dem Wasserbade concentrirt. Auf diese Weise wurde eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, die nach längerem Stehen im Exsiccator ziemlich grosse, harte farblose Krystalle abschied. Letztere zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol, sind unlöslich in Aether.

Nach dem, was ich bis jetzt über das Verhalten des Phenyläthers erkannt, ist derselbe eine äusserst beständige Verbindung, was nach unserer Kenntniss der aromatischen Körper im Allgemeinen, so wie des Anisols und analog constituirter aromatischer Aether im Besondern zu erwarten war.

Diphenylenoxyd.

Da es nach dem Mitgetheilten wohl als zweifellos angesehen werden kann, dass der von mir dargestellte Körper als der echte

Phenyläther zu betrachten ist, war es wichtig, ihn mit den früher als Phenyläther beschriebenen Substanzen zu vergleichen. Ich wählte zunächst das Verfahren von Lesimple, um zu dem von ihm beschriebenen Körper zu gelangen. Indem ich nach seiner Angabe*) verfuhr, erhielt ich in der That ein festes Destillationsproduct, das auf die ebenfalls dort angegebene Weise gereinigt wurde. Es krystallisirt leicht aus Alkohol in schönen, farblosen, angenehm aromatisch riechenden Blättchen. Diese stimmten in ihren äussern Eigenschaften vollständig mit denen des von Lesimple beschriebenen Körpers überein; der Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei $80-81^{\circ}$ gefunden.

Auch gelang es, eine hinreichende Menge zu destilliren, um den Siedepunkt bei 273° zu bestimmen.

Die Unveränderlichkeit des Schmelz- und Siedepunktes liessen den Körper als rein erkennen.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

| Substanz | H ₂ O | CO ₂ |
|--------------|------------------|-----------------|
| 0,2047 gaben | 0,0048 | und 0,6436 |
| 0,2069 - | 0,0899 - | 0,6476 |
| 0,2790 - | 0,1224 - | 0,8756 |

Hieraus berechnet sich die Formel C₁₂H₈O und nicht die des Phenyläthers C₁₂H₁₀O.

| Berechnet für C ₁₂ H ₈ O | Gefunden | | | Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O |
|---|-----------|-----------|-----------|--|
| | I | II | III | |
| C ₁₂ (144) = 85,71 | C = 85,74 | C = 85,37 | C = 85,59 | C ₁₂ (144) = 84,70 |
| H ₈ (8) = 4,76 | H = 5,14 | H = 4,82 | H = 4,87 | H ₁₀ (10) = 5,82 |
| O (16) = 9,53 | | | | O (16) = 0,48 |
| 168 100,0 | | | | 170 100,0 |

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den von Lesimple angegebenen, der nur eine Analyse anführt, so findet sich eine hinreichende Uebereinstimmung im Wasserstoffgehalt. Lesimple fand 5,1 also zu wenig für den berechneten Wasserstoffgehalt des Phenyläthers. Nicht übereinstimmend mit Lesimple's Angaben (C = 84,7) zeigt sich der von mir gefundene Kohlenstoffgehalt. Da aber alle Eigenschaften den von mir untersuchten Körper als rein documentirten, da sie auch mit den von Lesimple angegebenen übereinstimmten, da ferner drei Verbrennungen mir hinreichend genaue Zahlen gaben, so kann ich nur vermuthen, dass Lesimple nicht vollständig verbrannt hat, was bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz, die äusserst leicht unzersetzt durch das glühende Kupferoxyd streicht, leicht möglich ist.

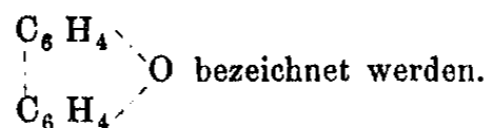
Die Verbindung zeichnet sich durch eine ungewöhliche Beständigkeit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 138, S. 375

aus. Ueber rothglühenden Zinkstaub geleitet, bleibt sie ebenfalls unangegriffen.

Auch Fünffachchlorphosphor wirkt beim Erwärmen in offenen Gefässen nicht ein; wohl aber bei zehnstündigem Erhitzen auf 220° in geschlossener Röhre. Es wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ein bei 92° schmelzender chlorhaltiger Theil isolirt, den ich aber weder als hinreichend rein hinstellen, noch seiner geringen Menge halber analysiren konnte.

Das Verhalten der Lesimple'schen Verbindung, besonders die Unlöslichkeit in Kalilauge, so wie ihre sonstigen Eigenschaften lassen den Körper nicht als ein Phenol, sondern als einen wahren aromatischen Aether erscheinen und stellen ihn neben den Phenyläther, mit dem er viel Aehnlichkeit hat. Er lässt sich sicherlich am ungezwungensten als Diphenyl auffassen, in dem zwei Atome Wasserstoff und zwar in jedem Benzolkern eines durch ein Sauerstoffatom vertreten sind, und kann als Diphenylenoxyd



Ich beabsichtige ein weiteres Studium dieser Körper und ihrer Derivate so wie einen Vergleich der von List und Limpricht*) aus benzoesaurem Kupfer dargestellten und von Limpricht**) als Phenyläther aufgeführten Verbindung mit der von mir erhaltenen und behalte mir vor, weitere Resultate in einer ausführlicheren Abhandlung zu veröffentlichen.

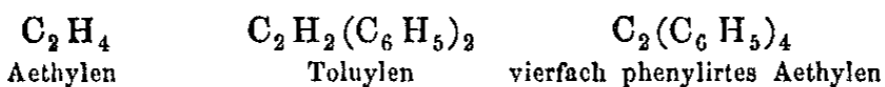
Laboratorium der Universität zu Königsberg, Juli 1870.

215. Arno Behr: Vierfach phenylirtes Aethylen, ein Abkömmling des Benzophenons.

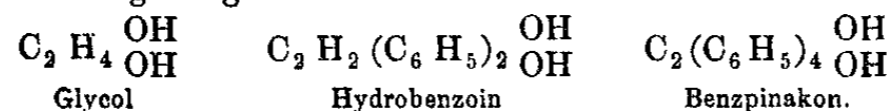
(Vorgetragen vom Verf.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Benzophenons von Neuem aufgenommen und bin dabei zu einem Kohlenwasserstoff gelangt, der sich seiner Bildung und Zusammensetzung nach als vierfach phenylirtes Aethylen darstellt.

Wir haben:



und die dazu gehörigen Alkohole:

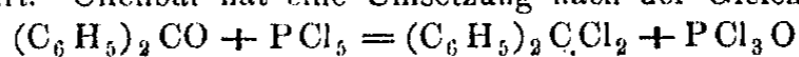


*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 210.

**) Lehrbuch, S. 713.

Zur Darstellung des Benzophenons wurde bis jetzt allgemein empfohlen, dem trocknen benzoesauren Kalk vor der Destillation $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an Aetzkalk zuzumischen, und man erhielt demgemäss stets als Nebenprodukt nicht unbedeutende Mengen von Benzol. Dieses wird aber offenbar nur auf Kosten des Benzophenons gebildet. Ich liess daher den Aetzkalk ganz weg und erhielt auf diese Weise eine doppelt so grosse Ausbeute als Linnemann, der zuletzt nach jener Vorschrift gearbeitet hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXIII, 1), nämlich gegen 40 pCt. der aus der angewandten Benzoesäure sich berechnenden Menge. Benzol war nur in sehr geringer Menge gebildet.

Ein Chlorid des Benzophenons, in dem der Sauerstoff desselben durch 2Cl ersetzt ist, war noch nicht bekannt. Auch mir ist es bis jetzt nicht gelungen, es in reinem Zustande darzustellen. Es bildet sich zwar leicht, wenn man Benzophenon mit einem Ueberschuss von PCl_5 12—18 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Die Röhren öffnen sich dann ohne Druck und enthalten eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten der überschüssige PCl_5 auskrystallisirt. Offenbar hat eine Umsetzung nach der Gleichung



stattgefunden. Versucht man aber die Flüssigkeit zu destilliren, so fängt sie, sobald PCl_3O übergegangen ist, an sich zu bräunen und HCl zu entwickeln. Das Thermometer steigt fast bis zum Siedepunkte des Benzophenons, während nur wenig chlorhaltiges Oel übergeht und in der Retorte eine braune schmierige Masse sich bildet, die beim weiteren Erhitzen verkohlt. Ich versuchte daher die Chlorstufen des Phosphors durch Wasser zu entfernen. Hierbei besteht jedoch der Uebelstand, dass das Oel dieselben nur sehr langsam an das Wasser abgibt, während andererseits das Chlorid des Benzophenons selbst durch kaltes Wasser allmählig in Benzophenon zurückverwandelt wird. Ich habe daher nur mit einem Gemenge des Chlorides mit Benzophenon arbeiten können. Es ist ungemein reaktionsfähig, indem es sofort auf alkoholisches Ammoniak, trocknes Ammoniak, in Eisessig gelöstes essigsaures Silber u. s. w. wirkt.

Fein vertheiltes Silber, durch Reduktion von frisch gefälltem AgCl mit Zink erhalten, entzieht ihm das Chlor vollständig. Man muss die Einwirkung durch Abkühlen mässigen, weil sich sonst das Chlorid zersetzt und HCl verliert. Lässt man die Reaktion sich unter 200° vollziehen, so geht sie glatt und ohne Zersetzung vor sich. Destillirt man nun aus einer kleinen Retorte von schwer schmelzbarem Glase, so geht zuerst Benzophenon über, dann bei sehr hoher Temperatur der Kohlenwasserstoff, der im Retortenhals krystallinisch erstarrt. Derselbe löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol, woraus er beim Erkalten in spiessigen Krystallen an-

schießt. Zur Reinigung habe ich ihn aus der gesättigten Benzol-lösung mit viel Alkohol gefällt. Er stellt so ein weisses, mehr oder weniger grob krystallinisches Pulver dar. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{26}H_{20}$. Er schmilzt nach vorherigem Zusammenschmelzen bei 221° uncorr.

Das von Linnemann aus Benzophenon mit Zink und Salzsäure dargestellte Benzpinakon (a. a. O.) kann als das Glycol dieses Kohlenwasserstoffes betrachtet werden.

Ich versuchte dem Kohlenwasserstoff Brom zuzugaddiren, doch erhielt ich ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{26}H_{17}Br_5$, von dessen Reinheit ich mich aber nicht habe überzeugen können. Mit conc. Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure giebt er ebenfalls Substitutionsprodukte, die ich aus Mangel an Material noch nicht habe untersuchen können.

216. Victor Meyer: Ueber das Dibrombenzol.

(Vorläufige Mittheilung; vorgetragen vom Verfasser.)

In der Absicht, die Frage nach der Stellung der Bromatome im Dibrombenzol auf experimentellem Wege zu entscheiden, habe ich versucht, die in demselben von dem Brom eingenommenen Plätze durch Methylgruppen auszufüllen; es schien dies auch in anderer Hinsicht von Interesse, da nämlich die schöne synthetische Methode Fittig's bisher nur bei Monobromiden angewandt worden war, und es daher noch unentschieden blieb, ob dieselbe auch die gleichzeitige Einführung zweier Methylgruppen in das Benzol gestatte. Zu diesem Zwecke wurde Dibrombenzol, welches durch anhaltendes Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von jeder Spur seines flüssigen Isomeren*) befreit worden war, genau nach Fittig's Vorschrift in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium behandelt. Die Reaction trat erst nach mehrstündigem Stehen ein, nachdem das den Kolben umgebende Eis geschmolzen war, verlief aber ausnehmend glatt und lieferte reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der der Hauptmenge nach bei 135° bis 140° siedete. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte derselbe Terephtalsäure, welche, wie ich mich durch genaue Untersuchung (mit Hilfe des Barytsalzes**) überzeugte, keine Spur der isomeren Isophtalsäure enthielt.***) Auch als eine Portion des Kohlenwasserstoffes bis zu Ende oxydirt wurde, in der Art, dass jedesmal nach etwa 8 bis 10-stündigem Kochen der unangegriffene

*) Riase, Diese Berichte 1869, 61.

***) cf. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 153, S. 269.

***) Phtalsäure wird bekanntlich durch das Oxydationsgemisch verbrannt. (Fittig u. Bieber.)

Kohlenwasserstoff abdestillirt und von Neuem oxydirt wurde, enthielt die in reichlicher Menge erhaltene Terephtalsäure keine Spur von Isophtalsäure. Demnach ist die Stellung der Bromatome in dem krystallisirten Dibrombenzol = 1,4.

Die Erklärung dieser Thatsache bietet Schwierigkeiten und scheint mit den vorliegenden Arbeiten von Körner*) und August Mayer**) kaum vereinbar. Nach den Untersuchungen dieser Chemiker scheint nämlich das Dibrombenzol in dieselbe Reihe wie die Oxybenzoësäure zu gehören, da das Monobromphenol, welches nach Körner bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium Oxybenzoësäure liefert, nach Aug. Mayer bei der Behandlung mit PBr_5 in das gewöhnliche, krystallisirte Dibrombenzol übergeht. Nun ist es aber nach den übereinstimmenden Resultaten der Arbeiten von Kekulé, Fittig, Hübner, Ladenburg u. Fitz, A. W. Hofmann, Körner, Hübner u. Petermann, u. A. unzweifelhaft, dass die Terephtalsäure in dieselbe Reihe gehört wie die Paraoxybenzoësäure, und es müsste daher, da nach dem oben mitgetheilten Versuch das Dibrombenzol der Terephtalsäure entspricht, das Monobromphenol bei der Behandlung mit Kohlensäure und Natrium nicht Oxybenzoësäure, sondern Paraoxybenzoësäure liefern.

Diese scheinbar unvereinbaren Thatsachen werden nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass das Monobromphenol ein Gemisch von 2 isomeren Verbindungen ist, von denen die Eine in die Reihe der Oxybenzoësäure, die Andere in die der Paraoxybenzoësäure gehört. Diese Annahme wird nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn man bedenkt, dass bei den übrigen Substitutionen des Phenols, bei der Einführung von Jod, SO_3H , NO_2 und, wie es nach den neueren Beobachtungen von Bähr-Predari***) scheint, auch von Chlor, stets gleichzeitig 2 isomere Phenol-Derivate erzeugt werden. Die Eigenschaften des Monobromphenols widerlegen diese Annahme nicht, da dasselbe keine krystallisirte Substanz von wohl charakterisirter äusserer Erscheinung, sondern vielmehr ein Oel ist, das nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirt werden kann.

Ist diese Annahme richtig, so erhielt Aug. Mayer bei der Behandlung des Bromphenols mit PBr_5 auch zwei isomere Dibrombenzole, von denen das Eine vielleicht das β -Dibrombenzol von Riese, also eine mit Alkohol mischbare Flüssigkeit†) ist, welche bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol nothwendig in der Mutterlauge bleiben musste. Weniger leicht zu erklären ist es, warum Körner bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf den Methyläther des

*) Zeitschr. Ch. 1868, S. 327.

**) Ann. Ch. Ph. 137, S. 221.

***) Diese Berichte II, 694.

†) Dissertation, Zürich, 1869.

Bromphenols nur Methoxybenzoesäure anstatt Methylparaoxybenzoesäure (Anissäure) erhielt. Doch ist auch dies unter obiger Annahme erklärlich, da es wohl möglich ist, dass das eine der beiden gebromten Anisole leichter und schneller von Kohlensäure und Natrium angegriffen wird, als das Andere, oder dass selbst beim Aetherificiren der gebromten Phenole und Rectificiren des Produktes nur das Eine der beiden Bromanisole isolirt und der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium ausgesetzt wurde.

Dieser Versuch einer Erklärung möchte vielleicht für Manchen etwas Unwahrscheinliches haben; allein er wird diesen Schein verlieren, wenn man sich erinnert, dass genau in derselben Weise das eine Zeit lang völlig unverständliche Verhalten des Xylols aus Steinkohlentheer aufgeklärt worden ist. Dieser Kohlenwasserstoff gab bei der Oxydation Derivate des 1,4 Xylols, während er bei der Substitution solche des 1,3 (Iso) Xylols lieferte. Dies Verhalten war völlig unerklärlich, bis Fittig*) zeigte, dass das Xylol ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe ist und dass durch die Art, wie die Versuche angestellt wurden und die angewandten Reinigungsmethoden nothwendig bei der Oxydation die Derivate des Isoxylols, bei der Substitution dagegen die des Methyltoluols übersehen werden mussten.

Es versteht sich von selbst, dass nur weitere experimentelle Untersuchungen über den Werth der von mir gegebenen Erklärung entscheiden können.

217. **A. W. Hofmann: Fragmentarische Untersuchungen aus dem Berliner Universitätslaboratorium.**

(Mittheilung LX; vorgetragen vom Verfasser.)

Die chemische Gesellschaft hält heute ihre letzte Sitzung vor dem Anfange der Ferien, aber auch vor dem Ausbruche des fluchwürdigen Krieges, welchen uns frevelnder Uebermuth aufgezwungen hat. Angesichts der grossen Opfer, welche die Abwehr des Feindes dem Vaterlande auflegt, wer wollte es leugnen, dass die Erfolge auf dem Gebiete der Wissenschaft, welche sonst unser ungetheiltes Interesse in Anspruch nehmen, bereits einen grossen Theil ihrer Anziehungskraft verloren haben? Das Gefühl, dem wir uns in der heutigen Sitzung nicht verschliessen können, hat sich in allen Kreisen wissenschaftlicher Thätigkeit geltend gemacht; die Reihen der Zuhörer in den Vorlesungen lichten sich mit jedem Tage, die Laboratorien sind verödet. Ein grosser Theil der academischen Jugend steht bereits unter den Waffen oder ist in anderer Weise für die Vertheidigung des Vaterlandes thätig, und selbst diejenigen, welchen bis jetzt

*) Ann. Ch. Ph. 153, S. 265.

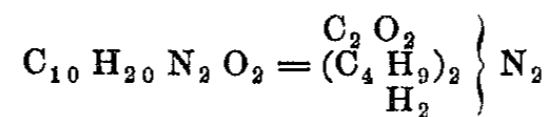
die directe Betheiligung an diesem Dienste versagt ist, haben nicht mehr die Ruhe und Freiheit des Geistes, welche die erspriessliche Pflege der Wissenschaft verlangt.

So sind denn auch in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium die Arbeiten nachgerade zu vollständigem Stillstande gekommen, und eine Reihe kleiner Untersuchungen, welche der Friede mit dem Schlusse des Semesters zur Reife gebracht haben würde, sind in dieser drangvollen Zeit unterbrochen worden. Es sei mir gestattet, der Gesellschaft in wenigen Worten einige Ergebnisse mitzutheilen, welche diese Versuche bereits festgestellt haben, und die Hoffnung auszusprechen, dass es uns bald vergönnt sein möge, die Ergänzung der hier gebotenen Fragmente zu liefern.

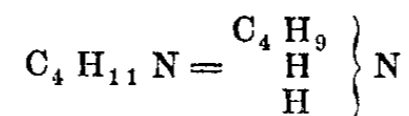
1) Ueber einige Derivate des Isobutylalkohols
von K. Reimer.

Der zu den Versuchen verwendete Isobutylalkohol war nach dem von den HH. Krämer und Pinner*) angegebenen Verfahren aus dem sogenannten Vorlauf des Fuselöls dargestellt worden. Besser als mit Kalk liess sich der grösste Theil des in dem Rohmaterial enthaltenen Wassers durch Schütteln mit Kochsalz entfernen. Die im Scheidetrichter abgehobene alkoholische Schicht wurde mit Pottasche getrocknet und alsdann der Butylalkohol durch Fractioniren gewonnen. Der so erhaltene Alkohol siedet bei 108°. Das aus derselben mittelst Brom und Phosphor bereitete Brombutyl (C₄H₉Br) siedet bei 87°—88°; die Ausbeute beträgt, da sehr viel Butylen und Bromwasserstoffsäure entstehen, nur etwa 50—55 pCt.

Beim Einschliessen von Brombutyl mit alkoholischem Ammoniak und Erhitzen auf 150° entstanden gleichzeitig die drei Butylamine, welche sich nur schwer von einander trennen liessen. Annähernd durch Fractioniren gereinigt, gab der niedrigst siedende Antheil beim Zusammengiessen mit Oxaläther sogleich das schön krystallisirende und leicht zu reinigende Dibutyloxamid



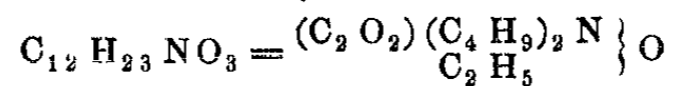
aus dem durch Kochen mit Kaliumhydrat das bei 62—65° siedende Monobutylamin,



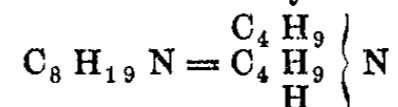
erhalten wurde. Wurtz giebt den Siedepunkt dieses Körpers, den er aus dem Butylecyanat dargestellt hat, etwas höher, nämlich zu 70° an.

*) Krämer und Pinner, diese Berichte II., 402.

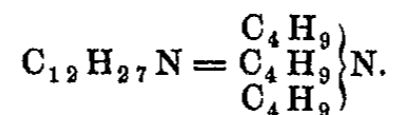
Die zwischen 110 und 130° siedende Fraction der rohen Butylbasen wurde mehrere Tage lang mit Oxaläther digerirt, und auf diese Weise der Dibutyloxaminsäureäthyläther



erhalten, der beim Kochen mit Kaliumhydrat reines Dibutylamin

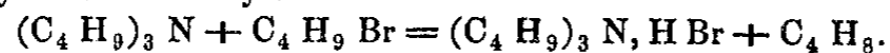


vom Siedepunkte 120—122° lieferte. Die höchst siedende Fraction der rohen Butylbasen wurde schliesslich so lange mit Brombutyl digerirt, bis die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base zwischen 177 und 180° siedete. Dieses Product besteht fast nur aus Tributylamin

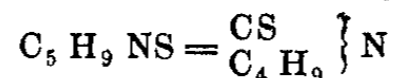


Alle diese Butylamine liefern ausgezeichnet schöne Platinsalze, welche sämmtlich mit sehr gutem Erfolge analysirt wurden.

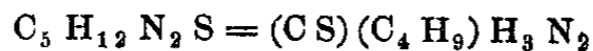
Auffallend ist es, dass alle Versuche, eine Tetrabutylammonium-Verbindung darzustellen, gescheitert sind. Bei der Digestion von Tributylamin mit Brombutyl unter Druck entsteht bromwasserstoffsäures Tributylamin und Butylen



Das aus dem Butylamin dargestellte Butylsenföls**)

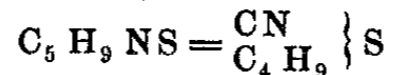


siedet zwischen 161—163° und bildet mit Ammoniak einen schön kry stallisirenden geschwefelten Harnstoff



vom Schmelzpunkte 90—91.

Das isomere Rhodanbutyl



welches aus butylsulfosauren Salzen und Rhodankalium dargestellt wurde, siedet bei 174—176°.

Schliesslich hat Hr. Reimer gefunden, dass sich auch bei der Digestion von butylsulfosauren Salzen mit Ammoniak Butylamin bildet. $2C_4H_9K, SO_4 + 4H_3N = K_2SO_4 + (H_4N)_2SO_4 + 2C_4H_{11}N$. Die Ausbeute ist aber weit von der theoretischen entfernt und die Reaction für die Darstellung des Butylamins nicht zu empfehlen.

***) Vergl. auch diese Berichte, Jahrg. II., 102.

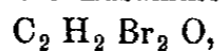
2) Ueber Isobutylbenzol und Isobutylanisol.

Von Johannes Riess.

Die Leichtigkeit, mit der man sich jetzt nach den Untersuchungen der HH. Krämer und Pinner den Isobutylalkohol verschaffen kann, hat auch Hrn. Riess veranlasst, sich mit den Abkömmlingen dieses bisher noch verhältnissmässig wenig studirten Alkohols zu beschäftigen. Durch Einführung des Isobutylradicals in das Benzol und Phenol, hat er das Isobutylbenzol $C_{10}H_{14} = C_6H_5, C_4H_9$ und das Isobutylphenol $C_{10}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_9 \end{matrix} O$, sowie eine Reihe von Abkömmlingen dieser Körper dargestellt, über deren Eigenschaften der Verfasser, da seine Versuche nahezu vollendet sind, der Gesellschaft in allernächster Zeit Bericht erstatten wird. Vergl. diese Berichte laufend. Jahrg. S. 779.

3) Ueber die Einwirkung des Broms auf den Aldehyd der Aethylreihe. Von Wilh. Haarmann.

Die interessanten Ergebnisse, welche der Einwirkung des Chlors auf das Aldehyd in den Händen der HH. Krämer und Pinner geliefert hat, ist Veranlassung gewesen, das Verhalten dieses Körpers auch gegen das Brom zu studiren. Hr. Haarmann, der sich mit diesen Versuchen beschäftigt, hat gefunden, dass das Brom mit grosser Heftigkeit auf den Aldehyd einwirkt und dass die Producte je nach den Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt wird, wechseln. Bei geeignet gemässiger Einwirkung bildet sich eine in langen Nadeln von vollendeter Schönheit krystallisirende Substanz, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Dieser Körper, welcher einen durchdringenden thränenreizenden Geruch besitzt, hat nach den bis jetzt angestellten Analysen die Zusammensetzung



muss mithin als ein dibromirter Aldehyd, als Zwischenglied zwischen dem Bromacetyl und Bromal aufgefasst werden. Sein aldehydartiger Charakter ist in dem Verhalten des Körpers zum Silbernitrat, welches alsbald zu Metall reducirt wird, unzweideutig ausgesprochen. Die oben aufgestellte Formel für den fraglichen Körper findet ferner in dem Umstande eine Stütze, dass sich unter nur wenig veränderten Umständen durch die Einwirkung des Broms aus dem Aldehyd Dibromessigsäure erzeugt, welche Hr. Haarmann sowohl durch die Analyse der Säure als auch des Silbersalzes identificirt hat.

4) Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure. Von E. W. Judson.

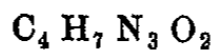
Seit das Chloral ein weit verbreiteter Handelsartikel geworden ist, kann man sich leicht in jeder Menge die Trichloressigsäure verschaffen.

Dieser Umstand hat Hrn. E. W. Judson veranlasst, einige Salze dieser merkwürdigen Säure — Bleisalz und Kupfersalz — einige Aether, unter andern den Aether des Isobutylalkohols, endlich einige substituirte Amide, zumal das phenylirte und toluylirte Trichloracetamid darzustellen und genauer zu untersuchen.

Während diese Versuche im Gange waren, wurde das Crotonchloral und die Trichlorcrotonsäure von den HH. Krämer und Pinner*) entdeckt, und Hr. Judson hat daher, zunächst von Hrn. Dr. Krämer veranlasst, seine Untersuchungen auch auf die der Trichloressigsäure so nahe stehende Trichlorcrotonsäure ausgedehnt. Die Analyse einer Reihe von Salzen — Kalium, Ammonium, Blei und Silbersalz — und des Aethyläthers der Trichlorcrotonsäure, sowie des aus der Zersetzung der Trichlorcrotonsäure hervorgehenden Trichlorallylens und schliesslich des durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral gebildeten Tetrachlorcrotonylens haben neue Thatsachen für die Beurtheilung dieser merkwürdigen Reihe von Verbindungen geliefert. Da sich die Arbeit des Hrn. Judson ihrem Abschlusse nähert, so unterlasse ich es, Einzelheiten über die genannten Verbindungen anzuführen (vergl. laufenden Jahrg. dieser Berichte S. 782).

5) Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf das Acrolein.
Von F. Melms.

Bekanntlich bildet sich nach den Versuchen von Liebig und Wöhler bei der Einwirkung von Cyansäure auf das Aldehyd eine eigenthümliche Säure, welcher die Entdecker den Namen Trigensäure gegeben haben. Sie hat die Zusammensetzung



und entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd und 3 Mol. Cyansäure unter Ausscheidung von 1 Mol. Kohlensäure. Eine homologe Verbindung ist später von Hrn. Baeyer aus dem Valeraldehyd dargestellt worden.

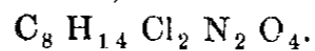
Hr. Melms hat die hier vorliegende Reaction auf andere Reihen angewendet und zunächst die Einwirkung der Cyansäure auf das Acrolein studirt. Das Acrolein absorbirt die Cyansäure mit grosser Energie und es zeigen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem Versuche mit Aethylaldehyd beobachtet. Behandelt man den Rückstand der Operation mit heisser Salzsäure, so krystallisirt nach dem Erkalten die Trigensäure der Allylreihe in farblosen, kammförmig vereinigten Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das Ammoniumsalz der Säure liefert auf Zusatz von Silbernitrat

*) Krämer und Pinner, diese Berichte, Jahrg. III. S. 383.

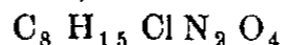
einen weissen amorphen Niederschlag. Eine Analyse der Säure ist bis jetzt nicht ausgeführt worden.

6) Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Blausäure in alkoholischer Lösung. Von C. Bischoff.

Vor dreissig Jahren hat Stenhouse*) durch längeres Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung so wohl von Quecksilbercyanid als auch von Blausäure und Zusatz von Wasser zu der chlogesättigten Flüssigkeit eine weisse krystallinische Verbindung erhalten, welche unter dem Namen des Stenhouse'schen Körpers bekannt ist. Diese Verbindung, welche bei 120° schmilzt, hat die Zusammensetzung



Bei einer Wiederholung der Versuche von Stenhouse fand Hr. C. Bischoff, dass sich in der That bei Anwendung von Cyanquecksilber stets die eben angeführte Substanz bildet, dass man aber bei Anwendung von alkoholischer Blausäure, in der Mehrzahl von Fällen eine andere Verbindung erhält, welche die Zusammensetzung



besitzt, sich also von dem Stenhouse'schen Körper nur durch den Mehrgehalt eines Wasserstoffatoms und den Mindergehalt eines Chloratoms unterscheidet.

Die Eigenschaften des neuen Körpers sind denen der bekannten Verbindung sehr ähnlich. Er krystallisirt in prachtvollen, weissen, seidglänzenden Nadeln, die bedeutend weicher sind als die Krystalle des Stenhouse'schen Körpers; der Schmelzpunkt ist 147°, er ist leicht in Aether und Alkohol löslich, ebenso in erwärmter Salpetersäure, aus welcher Lösung er durch Wasser wieder gefällt wird. Salzsäure löst ihn nicht. Schwefelsäure löst ihn unter Erwärmung zu einer gelben Lösung auf. Beim Erhitzen dieser Lösung wird Alkohol und Kohlensäure aus der Verbindung abgespalten unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und schwefliger Säure. Natronlauge und Barytwasser zersetzen den Körper ebenfalls in Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Mit Salzsäure in Röhren eingeschlossen, giebt er Kohlensäure, Chloräthyl und Salmiak. Sämmtliche Zersetzungen gehen unter theilweiser Verkohlung vor sich. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht eine zähe, gelblichbraune aus der Luft Kohlensäure anziehende Base, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Der Verfasser behält sich vor, durch weitere Untersuchungen die Constitution dieses Körpers festzustellen

*) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm., XXX., 93.

218. A. W. Hofmann: Beobachtungen vermischten Inhalts.

(Aus dem Berl. Universitätslaboratorium LXI; vorgelegt vom Verfasser.)

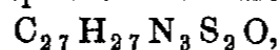
1) Zur Kenntniss des Aldehydgrüns.

Die Aufschlüsse, welche die mit Hrn. Ch. Girard gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung*) über die Natur des Jodgrüns gegeben hatte, mussten den Wunsch rege machen, auch die Zusammensetzung des Aldehydgrüns zu ermitteln. Durch die Güte des Hrn. Dr. H. Buff in Crefeld war ich im Besitz einer grösseren Menge dieses merkwürdigen Körpers, und habe mich in den letzten Monaten vielfach bemüht, die Zusammensetzung desselben festzustellen.

Das breiartige Rohproduct enthält noch Natriumsulfat und Natriumacetat; durch Waschen mit warmem Wasser wurde es von diesen beiden, sowie allen übrigen Mineralbestandtheilen befreit, so dass eine Probe auf dem Platinblech verbrannt keinen feuerbeständigen Rückstand hinterliess. Es sind viele Versuche angestellt worden, die so gereinigte Substanz zu krystallisiren oder in eine krystallisirte Verbindung überzuführen, alle ohne Erfolg. Es blieb nichts anderes übrig, als das ausgewaschene Grün in Alkohol zu lösen und die Lösung mit Aether zu fällen. Diese Operation wurde zur Sicherung eines möglichst reinen Präparates mehrfach wiederholt. Die schön grüne amorphe Substanz erwies sich schwefelhaltig; *in vacuo* getrocknet lieferte sie folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. |
|------------------|-------|-------|-------|
| Kohle | 63.71 | 63.61 | 63.89 |
| Wasserstoff . . | 6.83 | 6.67 | 6.43 |
| Schwefel | 14.99 | 14.66 | 14.85 |

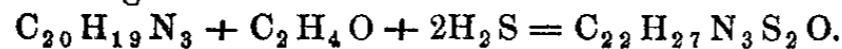
Diesen Procenten entspricht sehr nahe die Formel



welche folgende Werthe verlangt:

| | Theorie | |
|----------|---------|--------|
| C_{27} | 264 | 63.93 |
| H_{27} | 27 | 6.54 |
| N_3 | 42 | 10.17 |
| S_2 | 64 | 15.49 |
| O | 16 | 3.87 |
| | 413 | 100.00 |

Man könnte sich das Aldehydgrün gebildet denken durch das Zusammentreten von 1 Mol. Rosanilin, 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Schwefelwasserstoff, welche bei der Darstellung — Einwirkung von Aldehyd auf ein Rosanilinsalz in Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium — möglicherweise zusammentreffen können



*) Hofmann und Girard, diese Berichte Jahrg. II. 446.

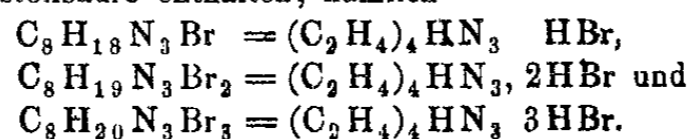
Ich bin indessen weit entfernt, die angeführte Formel als den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung des Aldehydgrüns zu betrachten. Weder in der Bildungsweise noch in den Metamorphosen dieses Körpers habe ich bisher die nöthigen Garantien für die Richtigkeit der gegebenen Formel finden können, und ich würde diese unfertigen Resultate nicht veröffentlicht haben, wenn nicht die Zeitverhältnisse mich wahrscheinlich während einer längeren Periode verhindern werden, diese Untersuchung weiter zu verfolgen.

Schliesslich mag nur noch die Richtung angedeutet werden, in welcher ich den Schlüssel zur Erkenntniss des Aldehydgrüns zu finden hoffe. Die Rosanilinsalze werden auch ohne Gegenwart von Aldehyd durch Behandlung mit Natriumhyposulfit in eine schwefelhaltige Substanz umgewandelt, deren offenbar weit einfachere Zusammensetzung — so darf man annehmen — sich dem Versuche zugänglicher erweisen wird. Auf die Kenntniss analoger Vorgänge gestützt, wird man alsdann leichter die bei der Analyse des Aldehydgrüns aufgefundenen Zahlen richtig interpretiren können.

2) Zur Geschichte der Aethylenbasen.

Behufs der Darstellung einer grösseren Menge Aethylendiamins, dessen ich für das Studium des Cyanäthylens und des Aethylensenföls bedurfte, waren mehrere Kilogramme Bromäthylen mit alkoholischem Ammoniak gemischt stehen geblieben. Nach Verlauf einiger Monate hatten sich aus dieser Mischung reichliche Mengen einer weissen Substanz abgesetzt, welche, von der Flüssigkeit getrennt, sich bei der Behandlung mit Wasser als ein Gemenge von Bromammonium mit einem amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslichen Körper erwies. Bei erneuten Operationen wurde die sonderbare Substanz stets wiedererhalten, zumal, wenn das Bromäthylen im Ueberschusse angewendet wurde. Der Analyse stellten sich ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegen, da sich der Körper nicht reinigen liess und bei verschiedenen Versuchen Producte von ähnlicher Beschaffenheit, aber verschiedener Zusammensetzung entstanden.

Durch vielfach wiederholte Analysen zahlreicher Producte verschiedener Darstellungen, wurden diese eigenthümlichen Substanzen als Verbindungen eines und desselben Aethylenderivats des Ammoniaks mit mehr oder weniger Bromwasserstoffsäure erkannt. Nach den bis jetzt angestellten Versuchen lassen sie sich betrachten als die bromwasserstoffsäuren Salze eines Tetraaethylentriamins, welche 1, 2 oder 3 Mol. Bromwasserstoffsäure enthalten, nämlich

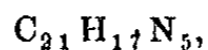


Durch längere Digestion mit Ammoniak lässt sich die Bromwasserstoffsäure entfernen, indem entsprechende Hydroxylverbindungen entstehen, welche eben so wenig krystallinisch und löslich sind als die Salze. Aus den Hydroxylverbindungen lassen sich die übrigen Salze dieser merkwürdigen Base erhalten.

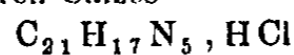
Die obenangegebenen Formeln drücken nur die einfachsten Atomverhältnisse aus. Man kann aber kaum bezweifeln, dass diese Salze weit entfernt sind, Triaminsalze zu sein, dass sie sich im Gegentheil als Salze von Polyaminen der höchsten Ordnung erweisen werden.

3) Ueber die Einwirkung des Cyans auf das Anilin.

Neben dem Cyananilin, dem Hauptproducte dieser Reaction, bildet sich, wie ich bereits vor 22 Jahren gefunden habe *), eine rothe krystallinische Materie, welche ich in letzter Zeit einer eingehenden Prüfung unterworfen habe. In geeigneter Weise gereinigt lieferte dieses Pulver schöne morgenrothe, violetschillernde Krystalle einer wohl krystallisirten einsäurigen Base von der Formel

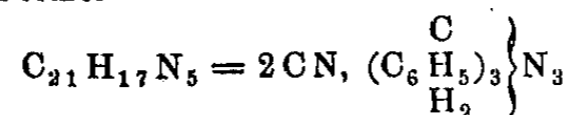


welche sowohl für sich als auch in Form eines in Nadeln krystallisirten chlorwasserstoffsäuren Salzes



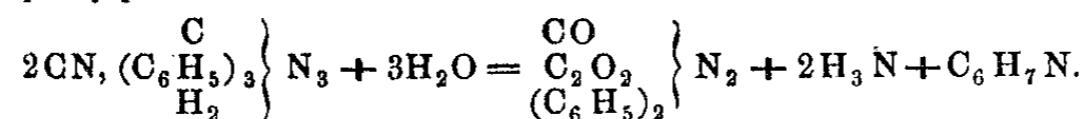
analysirt worden ist.

Man kann annehmen, dass dieser Körper ein durch Cyananlageung verändertes Triphenylguanidin sei, und in diesem Sinne die Base durch die Formel

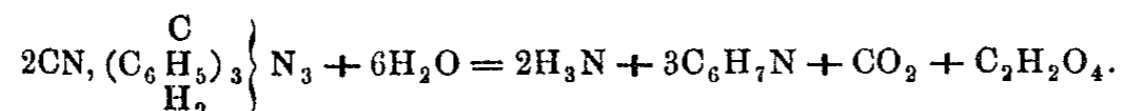


darstellen.

Uebereinstimmend mit dieser Auffassung sind die Umbildungen der Base. Längere Zeit mit verdünntem Alkohol erhitzt (am besten unter Druck geht sie unter Ammoniak- und Anilinabspaltung in Diphenylparabansäure über



Kocht man die alkoholische Lösung der Base längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt auch die Diphenylparabansäure, und man erhält schliesslich nur Ammoniak, Anilin, Kohlensäure und Oxalsäure

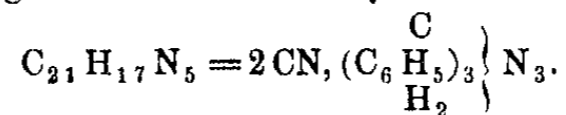


*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVI, 127.

4) Einwirkung des Cyans auf das Triphenylguanidin.

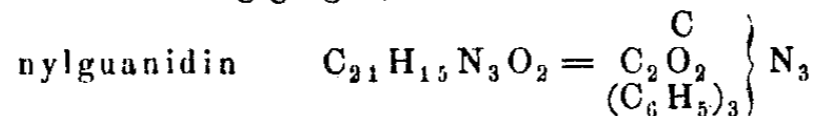
Nachdem die Zusammensetzung der in dem vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Verbindung festgestellt worden war, lag der Gedanke nahe, die Darstellung derselben durch die Einwirkung des Cyans auf das Triphenylguanidin zu versuchen.

Eine alkoholische Lösung des triphenylirten Guanidins absorbiert in der That reichliche Mengen von Cyangas, und nach längerem Stehen setzt die gesättigte Lösung gelblich weisse Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Dieser Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie der neben dem Cyananilin entstehende, nämlich

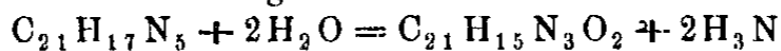


Und nicht nur in der Zusammensetzung stimmt er mit diesem Nebenproducte, auch in seiner Constitution muss er demselben sehr nahe stehen. Nichtsdestoweniger genügt eine einfache Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen, um zu zeigen, dass hier nur Isomerie, nicht Identität statt hat. Hinsichtlich der Farbe, Krystallform und Löslichkeit geben sich die grössten Unterschiede zu erkennen, besonders scharf aber zeigt sich die Verschiedenheit im Verhalten zu den Säuren.

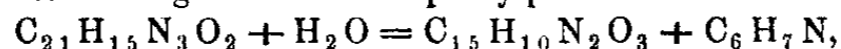
Der aus dem Triphenylguanidin entstehende Cyankörper nimmt in Berührung mit Salzsäure eine tiefe gelbrothe Farbe an, offenbar in Folge der Bildung eines Salzes; allein vergeblich bemüht man sich, dieses Salz zu fixiren. Schon nach einigen Augenblicken ist der rothe Körper unter Ammoniakabspaltung in eine schön krystallisirte gelbe Substanz übergegangen, welche nichts anderes als Oxalyltriphenylguanidin



ist und nach der Gleichung



entsteht. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht liefert dieses Product unter Ausscheidung von Anilin Diphenylparabansäure



welche letztere schliesslich in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure zerfällt.

Man sieht auch die Zersetzungsproducte der beiden Isomeren sind dieselben, die Erscheinungen aber, unter denen sie sich bilden, charakterisiren nicht minder die Verschiedenheit beider Substanzen.

Erwägt man, wie leicht die beiden isomeren Dicyanverbindungen des Triphenylguanidins, sowie auch nach meinen früheren Untersuchungen *) des Diphenylguanidins in Diphenylparabansäure übergehen,

*) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI. 275 und Monatsber. der Berl. Akad. 1870. 171.

so liegt der Gedanke nahe, die Bildung der normalen Parabansäure durch Behandlung des normalen Guanidins mit Cyan anzustreben. Diese Aufgabe verfolgende Versuche werden im Augenblick im hiesigen Laboratorium angestellt.

5) Ueber eine neue Classe von Cyansäureäthern.

Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass sich die gewöhnlichen Cyansäureäther bei der Berührung mit Triäthylphosphin polymerisiren*). Diese Beobachtung wurde zunächst beim Phenylcyanat angestellt. Ich sprach damals die aus dem Phenylcyanat entstehende schön krystallirte Verbindung als Phenylcyanurat an. Diese Annahme schien vollkommen berechtigt, da die starre Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie das flüssige Cyanat besitzt, von letzterem aber in ihren Eigenschaften zumal aber durch einen ungleichen höheren Siedepunkt abweicht. Seitdem bin ich den phenylirten Cyanursäureverbindungen auf anderen Wegen begegnet dem Phenylcyanurat unter den Zersetzungsproducten des Triphenylmelamins**), dem Isocyanurat bei der Untersuchung der Einwirkung des Cyanchlorids auf Phenol***). Die Entdeckung einer einfachen Methode, das Phenylcyanat aus dem Phenylurethan darzustellen†), war mir desshalb von besonderem Werthe, weil sie mir die Entscheidung der Frage erlaubte, ob das durch Polymerisation aus dem Cyanat entstehende Product mit einem der auf andere Weise gewonnenen Cyanurate identisch sei.

Einer eingehenden Prüfung des mittelst Phosphorbase aus dem Phenylcyanat erhaltenen Körpers hat mich nun gelehrt, dass diese Substanz weder mit dem Phenylcyanurat noch mit dem Phenylisocyanurat identisch ist. Der Schmelzpunkt, des aus dem Triphenylmelamin entstehenden Cyanurats liegt bei 260, der des dem Phenol entstammenden Isocyanurats bei 224; die durch Polymerisation entstandene Verbindung schmilzt schon bei 175°. Auch in ihren übrigen Eigenschaften weicht diese Verbindung von den bereits bekannten Cyanuraten ab.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie diejenigen, welche man bei der Einwirkung der Phosphorbase auf das Phenylcyanat beobachtet, zeigen sich bei der Behandlung des Aethyl- und Methylcyanats mit dem Phosphorkörper. Das Aethylcyanat geht unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei der Temperatur des siedenden Wassers unter Druck in eine zähe Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Methylcyanat verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 57.

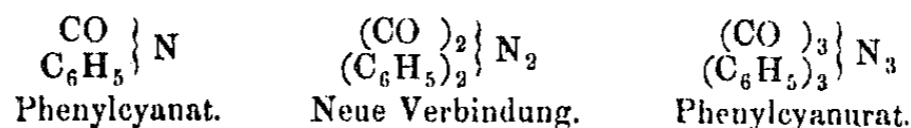
**) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III 268.

***) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III 278.

†) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III 653.

augenblicklich und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in eine schöne Krystallmasse. Die unter Mitwirkung der Wärme aus dem Aethylcyanat entstehende Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 95° , ist also wohl mit dem bekannten Aethylcyanurat identisch. Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Methylcyanurats liegt bei 175° ; das erst jüngst von mir entdeckte Methylisocyanurat schmilzt bei 132° ; die neue durch Polymerisation entstandene Verbindung schmilzt schon bei 98° .

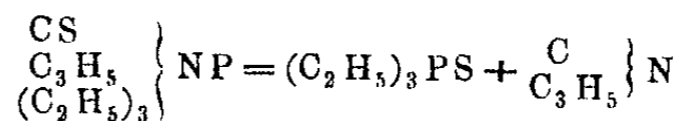
Die neuen Isomeren der Cyansäure- und Cyanursäureäther liefern, zumal in der aromatischen Reihe, interessante Umbildungen, welche ich eingehend zu untersuchen gedenke. Schon jetzt aber mag es mir gestattet sein, die Ansicht auszusprechen, dass die neu entdeckten Verbindungen in der Mitte zwischen den Cyansäure- und Cyanursäureäthern liegen



Weitere Untersuchungen müssen feststellen, ob diese Auffassung die richtige ist.

6) Neue Bildungsweise der Isonitrile.

Die merkwürdige Umwandlung, welche die Cyansäure-Aether durch die Einwirkung des Triäthylphosphins erleiden, liess es wünschenswerth erscheinen, das Verhalten der Phosphorbase auch gegen die Senföle von Neuem zu studiren. Schon früher habe ich gezeigt, dass das Senföl *par excellence*, sowie das Phenylsenföl^{*)}, 1 Mol. Triäthylphosphin fixiren, indem substituirte Harnstoffe entstehen, welche gleichzeitig Stickstoff und Phosphor enthalten. In der citirten Abhandlung findet sich bereits die Angabe, dass sich diese Harnstoffe bei höherer Temperatur in Triäthylphosphinsulfid und flüssige Körper von durchdringend unangenehmem Charakter verwandeln, deren Natur damals unergründet blieb. Bei einer Wiederholung dieser Versuche ergab es sich, dass als complementäres Product des Triäthylphosphinsulfids das Isonitril der Reihe auftritt



Auch die seit jener Zeit entdeckten Senföle der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe zeigen ein vollkommen analoges Verhalten. Beim Zusammentreffen von Phosphorbase mit den genannten Senfölen wird Wärme frei, der Geruch verschwindet offenbar in Folge der Bildung von den genannten Harnstoffen analogen Phosphor-Stickstoffverbindungen. Wird nunmehr die Mischung unter Druck erhitzt, so schei-

^{*)} Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 57.

den sich beim Erkalten die prachvollen Krystalle des Triäthylphosphinsulfids ab, während sich gleichzeitig das Isonitril der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe durch ihren furchtbaren Geruch zu erkennen geben.

7) Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine.

Zur Unterscheidung der drei Klassen substituierter Ammoniake ist man bisher fast nur auf eine Methode hingewiesen gewesen, welche sich aus meinen Untersuchungen über die Darstellung der Alkohol-Derivate des Ammoniaks*) ergeben hat. Dieses seither vielfach, besonders bei der Erforschung der Pflanzenbasen angewendete Verfahren besteht in der Feststellung der Anzahl von Methyl- oder Aethylgruppen, welche das in Frage stehende Amin zu fixiren im Stande ist, insofern die Aufnahme einer Methylgruppe das tertiäre, die zweier das secundäre, die dreier Methylgruppen endlich das primäre Amin charakterisirt.

Diese Methode liefert, wo immer man es mit nur einigermaßen wohl definirten basischen Ammoniakderivaten zu thun hat, vollkommen zuverlässige Resultate. Sie hat aber den Nachtheil, dass man stets mit grösseren Mengen arbeiten muss, und schliesslich einer quantitativen Analyse bedarf, die sich allerdings in den meisten Fällen auf eine einfache Platinbestimmung beschränkt.

Ich habe mich, zur Erreichung desselben Zieles, in letzter Zeit zum Oefteren einer einfachen qualitativen Methode bedient, welche sich auf die bei der Untersuchung der Isonitrile und der Senföle gesammelten Erfahrungen gründet.

Nach den bereits veröffentlichten Resultaten, welche durch vielfache Versuche in jüngster Zeit allgemeine Bestätigung gefunden haben, sind es nur die primären Amine, welche mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge Isonitrile zu liefern im Stande sind. Da diese Reaction von ausserordentlicher Empfindlichkeit ist, und der Geruch des Isonitrils, obwohl je nach der Natur der Kohlenstoffgruppe, welche die Base enthält, verschieden, dennoch ein ganz unverkennbarer ist, so kann man alsbald ohne die geringste Schwierigkeit entscheiden, ob man es mit einer primären Base zu thun hat.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so braucht man nicht mehr als einige Centigramme der Base in Alkohol zu lösen, die Lösung in einer Proberöhre mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu vermischen und alsdann nach Zusatz einiger Tropfen Chloroform gelinde zu erwärmen; alsbald entwickeln sich unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit, die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt.

Ist bei dem Versuche mit alkoholischem Kali und Chloroform der

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXII. 159.

charakteristische Geruch eines Isonitrils nicht aufgetreten, so hat man jetzt noch die Frage zu beantworten, ob das zu untersuchende Amin ein secundäres oder ein tertiäres ist. Hier wird die Senfölbildung mit grossem Vortheil verwerthet. Durch Versuche ist festgestellt, dass sowohl die primären als auch die secundären Amine Senföle liefern*). Man hat also, um die Gegenwart einer secundären Base zu erkennen, nur noch festzustellen, ob das untersuchte Amin sich in ein Senföl verwandeln lässt. Die Senföle besitzen gleichfalls, je nach der Reihe, in der man arbeitet, einen verschiedenen Geruch, allein der allgemeine Charakter des Geruchs und zumal die heftige Einwirkung auf die Schleimhaut der Nase sind allen Senfölen gemeinschaftlich. Man wird daher diesen Geruch unter allen Umständen leicht erkennen.

Was die Ausführung des Versuches anlangt, so löst man einige Centigramme der Base in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff, und verdampft einen Theil des Alkohols. Alsdann erhitzt man die rückständige Flüssigkeit, welche die sulfocarbaminsaure Base enthält, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid. Augenblicklich entsteht, falls eine primäre oder secundäre Base vorliegt, der heftige Geruch des Senföls der Reihe.

Leider ist diese Reaction, welche an Präcision und Schnelligkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt, doch nicht eine ganz allgemeine.

Der Nachweis, ob man es mit einer primären Base zu thun hat, gelingt in allen Fällen, ganz einerlei, ob man in der fetten oder aromatischen Reihe arbeitet, oder Körper untersucht, die beiden Reihen angehören. Nicht so, wenn es sich um eine secundäre Base handelt. In diesem Falle tritt die Senfölbildung unter den angegebenen Bedingungen nur dann ein, wenn das Amin entweder ein Glied der fetten Reihe oder aber ein Mischling ist, in welchem sich die Amidirung in der fetten Hälfte der Verbindung vollendet hat**).

Würde bei der Untersuchung einer aromatischen Verbindung die Senfölbildung ausbleiben, so müsste man zur Entscheidung der Frage, ob ein secundäres oder ein tertiäres Amin vorliegt, auf die alte Methode, Behandlung mit Jodmethyl etc., zurückfallen. Wäre andererseits Senfölbildung eingetreten, so hätte man nicht nur die Substitutionsstufe desamins ermittelt, sondern auch gleichzeitig eine bestimmte Auffassung über die Stellung des Ammoniakfragments gewonnen.

*) Hofmann, diese Berichte I. 171.

***) Hofmann, diese Berichte Jahrg. I. 201.

8) Reaction auf Chloroform.

Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Chloroform nachzuweisen, zumal in Gegenwart anderer, dem Chloroform nahestehender Verbindungen, deren Eigenschaften denen des Chloroforms gleichen, so kann man sich mit grossem Vortheil seines Verhaltens zu den Monaminen in Gegenwart von Alkohol und Natriumhydrat bedienen. Der Geruch des entstehenden Isonitrils ist ein unfehlbares Merkmal der Anwesenheit des Chloroforms.

Man stellt den Versuch einfach in der Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin — jedes andere primäre Monamin, fett oder aromatisch, leistet denselben Dienst — und alkoholischem Natriumhydrat eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen heftige Reaction unter Entwicklung des charakteristisch riechenden Isonitrils.

Ich habe eine grosse Anzahl von dem Chloroform ähnlichen Körpern der angeführten Reaction unterworfen — aber keinen gefunden, welcher im Stande war, Körper von dem eigenthümlichen Geruch der Isonitrile zu entwickeln.

Es versteht sich von selbst, dass Bromoform und Jodoform genau dasselbe Verhalten zeigen wie Chloroform; auch beobachtet man die Reaction mit sämmtlichen, bei Einwirkung des Alkalis, Chloroform, Bromoform und Jodoform liefernden Körpern. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Chloral in Anilin mit alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich sofort mit grosser Heftigkeit der Dampf des Isonitrils.

In neuester Zeit hat man für anästhetische Zwecke statt des Chloroforms das Chloräthyliden vorgeschlagen. Beide Substanzen sind sowohl hinsichtlich des Geruchs, als auch hinsichtlich der Siedepunkte (Chloroform 61° , Chloräthyliden 60°) nur schwierig von einander zu unterscheiden. Nichts ist aber leichter, als in einem solchen Falle das Chloroform alsbald zu charakterisiren. Das Chloräthyliden liefert mit alkoholischem Natriumhydrat und Anilin kein Isonitril.

Die hier empfohlene Reaction ist so empfindlich, dass sich 1 Th. Chloroform in 5000 bis 6000 Th. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt.

9) Reaction auf Cyanursäure.

Wenn die Cyanursäure als solche und in nur irgend erheblicher Menge vorliegt, so wird man um sie zu erkennen, kaum einen anderen Weg einschlagen, als die Säure scharf zu trocknen und alsdann in einer kurzen engen Röhre zu erhitzen. Der Geruch des entwickelten Cyansäuredampfes ist so charakteristisch, dass man über die Gegenwart oder Abwesenheit der Säure nicht leicht im Zweifel bleiben kann.

Hat man es dagegen mit einer Lösung von Cyanursäure zu thun, und ist die Säure in ausserordentlich geringer Menge vorhanden, so

kann man sich mit grossem Vortheil der Schwerlöslichkeit des Natriumcyanurats in heisser concentrirter Natronlauge zur Charakterisirung der Säure bedienen.

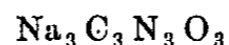
Zu dem Ende wird die Lösung, zweckmässig auf einem Uhrglase, mit concentrirter Natronlauge versetzt und die Flüssigkeit alsdann einige Augenblicke über einem Spitzbrenner erwärmt. Alsbald erscheinen von dem Punkte aus, wo die Flamme auftrifft, prächtige feine Nadeln des cyansauren Salzes, welche, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, beim Erkalten wieder verschwinden.

Ich war begierig, die Zusammensetzung dieses schönen Salzes zu erfahren. Zur Ermittlung desselben wurde eine grössere Menge der Krystalle aus siedender Natronlauge gefällt und noch heiss auf einen Trichter gebracht, dessen Rohr durch eine Glaskugel geschlossen war. Um das freie Alkali zu entfernen, muss mit Alkohol gewaschen werden, da sich das Salz in Wasser löst; so kommt es, dass der Verbindung leicht eine Spur Natriumcarbonat anhängt.

In dem bei 100° getrockneten Salze wurde das Natrium als Sulfat bestimmt. 0,392 Grm. Salz lieferten 0,4389 Natriumsulfat = 0.142 Grm. = 36.2 pCt. Natrium.

Das bei der Verbrennung mit Natronkalk erhaltene Ammoniak wurde als Salmiak gesammelt, und in diesem das Chlor volumetrisch bestimmt. Aus dem Chlor berechnet, ergaben sich 21.6 pCt. Stickstoff.

Diese Zahlen zeigen, dass die beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge entstehenden Krystalle, wie zu erwarten war, das trimetallische Salz



darstellen. Dieses Salz enthält 35.4 pCt. Natrium und 21.5 Stickstoff.

10) Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf das Phenylsenföf.

Beim Durchblättern meiner Tagebücher am Schlusse des Semesters finde ich noch einen Versuch, den ich eigentlich schon in meinen früheren Mittheilungen über die Senföle hätte anführen sollen. Derselbe mag, da ich nicht weiss ob es mir vergönnt sein wird auf diese Untersuchungen zurückzukommen, hier eine Stelle finden.

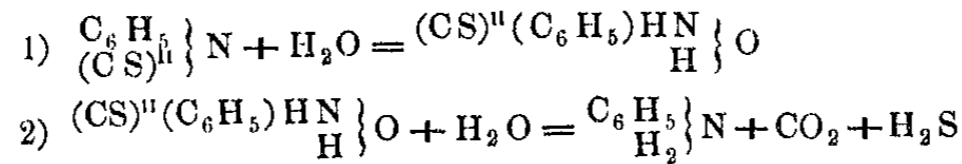
Ich habe bereits gezeigt,^{*)} dass sich das Aethylsenföf unter dem Einflusse des Wasser in letzter Instanz in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Bei dem Phenylsenföf werden genau dieselben Erscheinungen beobachtet. Unter Mitwirkung der Elemente von 2. Mol. Wasser entsteht Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

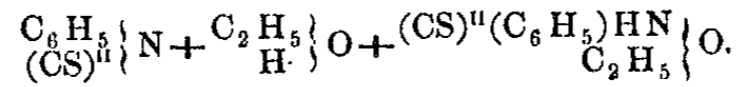
Wahrscheinlich geht indessen, indem zu Anfang der Reaction nur

^{*)} Hofmann, Diese Berichte Jahrg. I, 180.

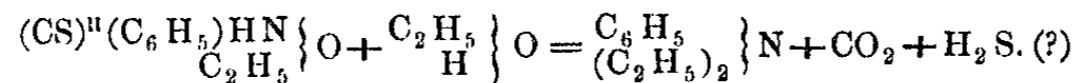
1 Mol. Wasser fixirt wird, dieser Umsetzung die Bildung einer wenig stabilen Sulfo-carbaminsäure voraus, so dass der Process in zwei Phasen verlaufen würde



Lässt man statt des Wassers Alkohol einwirken, so bleibt die Reaction in der That auf halbem Wege stehen, indem sich zunächst halbgeschwefeltes Phenylurethan*) erzeugt

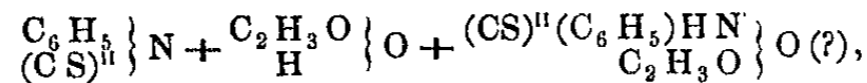


Es bleibt noch zu versuchen, ob sich bei höherer Temperatur das halbgeschwefelte Phenylurethan in Diäthylanilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verwandelt,

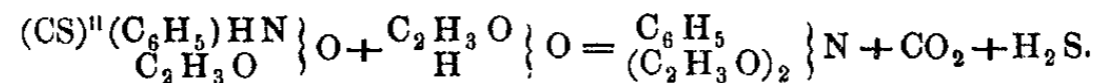


Im Hinblick auf das Verhalten des Phenylsenföls zum Wasser und zum Alkohol schien es von Interesse, auch die Einwirkung der Essigsäure auf das Senföl zu studiren.

Hier konnte wiederum unter Mitwirkung der Elemente von 1 Mol. Essigsäure die Acetylverbindung der Phenylsulfo-carbaminsäure entstehen



welche mit einem zweiten Mol. Essigsäure Phenyl-diacetamid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff liefern musste.



Die Reaction verläuft in der That im Sinne der zweiten Gleichung. Lässt man ein Gemenge von Anilin und Essigsäurehydrat einige Stunden lang unter Druck bei 130–140° auf einander einwirken, so entwickeln sich beim Oeffnen der Röhre Ströme von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit erstarrt beim Ausgiessen zu einer prachtvollen Krystallmasse, die man nur einmal aus Weingeist umzukrystallisiren braucht, um sie alsbald im Zustande vollkommener Reinheit zu haben. Das phenylirte Diacetamid gleicht dem Acetanilid in seinen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 111°. Mit den Alkalien erhitzt liefert das Phenyl-diacetamid, wie zu erwarten war, Anilin und essigsäures Salz.

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. II, 120.

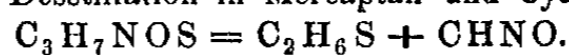
Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, meinen Assistenten, den HH. K. Sarnow, R. Bensemann und F. Hobrecker, für die ebenso unermüdliche wie umsichtige Hilfe zu danken, welche sie mir, wie bei so vielen anderen Gelegenheiten, auch bei Feststellung der im Vorhergehenden beschriebenen Thatsachen haben leisten wollen.

219. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Phenylxanthogenamids.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXII; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor Kurzem habe ich der Gesellschaft eine einfache Methode mitgetheilt, die aromatischen Cyanate darzustellen,*) welche darin besteht, die substituirten Urethane mit Phosphorsäureanhydrid zu behandeln. Unter Entwicklung von ölbildendem Gase destilliren die reinen Cyanate. Diese einfache Methode wurde, wie dies gewöhnlich zu geschehen pflegt, erst aufgefunden, nachdem viele andere vergeblich versucht worden waren. Unter diesen Versuchen will ich hier einen erwähnen, da er zu einigen Beobachtungen Veranlassung gegeben hat, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

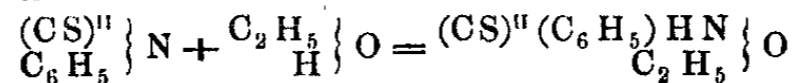
Bekanntlich zerlegt sich das Xanthogenamid oder halb geschwefelte Urethan bei der Desstillation in Mercaptan und Cyansäure



Der Gedanke lag nahe ein phenylirtes Xanthogenamid darzustellen und die eben angeführte Reaction für die Gewinnung des Phenylcyanats zu verwerthen.

Allerdings hatte ich bereits bei meinen Untersuchungen über die Senföle einen Körper von der Zusammensetzung des Phenylxanthogenamids oder halbgeschwefelten Phenylurethans erhalten,**) dessen Verhalten in der Wärme den hier angedeuteten Erwartungen keineswegs entspricht.

Der in Frage stehende Körper bildet sich beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Alkohol auf 110 bis 115°

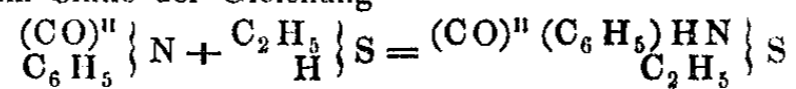


und zerlegt sich bei der Destillation wieder in seine Bestandtheile, denen stets je nach den Umständen mehr oder weniger Sulfocarbanilid oder Diphenylharnstoff beigemengt ist. Wahrscheinlich wird während der Destillation etwas Alkohol zersetzt, und das Sulfocarbanilid würde als secundäres Product der Einwirkung des von dem Alkohol gelieferten Wassers auf das Phenylsenföl auftreten.

*) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. III, S. 653.

***) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. II., S. 120.

Neben dem hier als halbgeschwefeltes Phenylurethan bezeichneten Körper muss ein zweiter von derselben Zusammensetzung existieren, von dem ersten nur durch die relative Stellung der Sauerstoff- und Schwefelatome verschieden. Man wird, im Hinblick auf die in der Aethylreihe bereits vorliegenden Beobachtungen,*) erwarten dürfen, den isomeren Körper durch die Einwirkung des Phenylcyanats auf das Aethylmercaptan zu erhalten. Bildung und Zersetzung des Körpers würde im Sinne der Gleichung



erfolgen.

Ich habe nicht versucht, den hier angedeuteten Körper aus seinen Componenten zusammenzusetzen, da seine Darstellung auf diesem Wege für die Lösung der Aufgabe, welche ich anstrebte, ohne Interesse gewesen wäre. Wohl aber war es bei der Leichtigkeit, mit welcher in dieser Körpergruppe Sauerstoff und Schwefel ihren Platz wechseln, zu versuchen, ob sich ein bei der Destillation in Aethylmercaptan und Phenylcyanat zerfallender Körper nicht in einem der Processe bilden könne, in denen sich das normale Xanthogenamid erzeugt.

Von den verschiedenen Methoden, mittelst deren man das Xanthogenamid erhalten hat, schien die, von Hrn. Debus**) entdeckte, aus dem sogenannten Aethyldisulfocarbonylsulfid (Aethylbioxysulfocarbonat) am schnellsten zum Ziele zu führen. Bei der Darstellung dieser letzteren Verbindung wurde genau das von Hrn. Debus***) angegebene elegante Verfahren eingehalten, welches ich bestens empfehlen kann. Eine starke alkoholische Kalilösung wurde mit dem berechneten Gewicht Schwefelkohlenstoff versetzt und sich selbst überlassen bis sie zu einer Masse schöner Krystallnadeln von xanthogensaurem Kalium erstarrt war. Diese Masse wurde alsdann in dem doppelten Volum Wasser gelöst und durch die Flüssigkeit, welche mit einer kleinen Menge Jodkalium versetzt worden war, ein starker Chlorstrom geleitet. Die Ausscheidung von Jod deutet den Zeitpunkt an, wenn das Chlor nicht mehr von dem Metall des xanthogensauren Salzes fixirt wird. Für den Zweck, den ich im Auge hatte, war es hinreichend, die chlorgesättigte Flüssigkeit stehen zu lassen, bis sich das Aethyldisulfocarbonylsulfid als ölige Schicht abgeschieden, und diese nach dem Waschen mit Wasser und Abheben im Scheidetrichter direct mit Anilin zu behandeln.

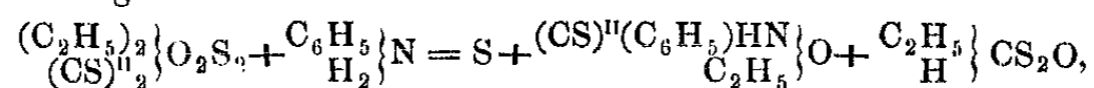
Die Reaction ist eine sehr lebhaft und erfolgt gerade so wie man nach den Versuchen des Hrn. Debus über die Wirkung des

*) Hofmann, diese Berichte, Jahrg. II, S. 120.

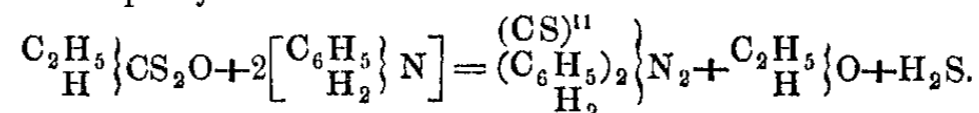
**) Debus, Ann. Chem. Pharm. LXXII. 8.

***) Debus, Loc. cit. LXXXII. 261.

Ammoniaks erwarten durfte. Unter gleichzeitiger Schwefelausscheidung spaltet sich das Aethyldisulfocarbonylsulfid bei der Behandlung mit Anilin in Phenylxanthogenamid (halbgeschwefeltes Phenylurethan) und Xanthogensäure



ein Theil der letzteren geht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Austreten von Alkohol in diphenylirten Schwefelharnstoff über



Die gleichzeitige Bildung von Diphenylsulfoharnstoff erschwert die Reindarstellung des Phenylxanthogenamids, allein durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, in dem der Harnstoff ungleich weniger löslich ist, gelingt es schliesslich das Phenylxanthogenamid von dem Diphenylsulfoharnstoff zu trennen.

In Folge dieser grossen Schwierigkeit, den Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten, bin ich längere Zeit der Meinung gewesen, dass die aus dem Aethyldisulfocarbonylsulfid dargestellte Verbindung verschieden sei von der bei der Einwirkung von Alkohol auf Phenylsenföls erhaltenen.

Bei einer sorgfältigen Vergleichung der physikalischen Eigenschaften und namentlich des chemischen Verhaltens der nach beiden Verfahrungsweisen gewonnenen Substanzen habe ich indessen, wie dies auch bereits in der oben gegebenen Formel angedeutet ist, keinen Unterschied auffinden können.

Die eingehende krystallographische Untersuchung des Phenylxanthogenamids, dessen alkoholische Lösung beim langsamen Verdunsten sehr schöne Krystalle liefert, führen zu demselben Schlusse. Hr. Dr. Groth fand die Krystallform dieselbe, ob die Verbindung auf die eine oder die andere Weise dargestellt worden war.

Folgendes sind die Details der krystallographischen Untersuchung, welche mir Hr. Groth freundlichst mittheilen wollen.

Krystallsystem triklinisch.

Axenverhältniss (Brachydiag. : Makrodiag. : Verticalaxe) :

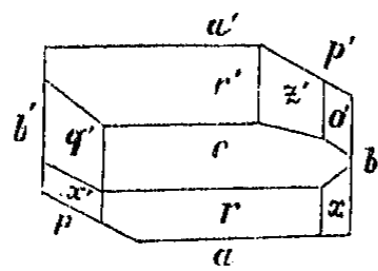
$$a : b : c = 0,6027 : 1 : 0,6539$$

Winkel der Axenebenen und der Axen:

$$\begin{array}{ll} A = 94^\circ 55' & \alpha = 94^\circ 10' \\ B = 102 \quad 35 & \beta = 102 \quad 18 \\ C = 93 \quad 54 & \gamma = 92 \quad 54 \end{array}$$

Die Krystalle sind säulenförmige Combinationen der Flächenpaare a und b, des linken Hemiprisma p, der nach vorn geneigten Endfläche c, dem vordern (r) und hintern (r') makrodiagonalen, sowie dem linken

brachydiagonalen Hemidoma o' , endlich den Octäederflächenpaaren o' , x , x' und z' .



Die Figur stellt eine gerade Projection auf die Horizontalebene dar. Die Zeichen der Flächen (nach Naumann und Weiss) sind folgende, wobei der hintere Theil der Axe a mit a' , der links gelegene Theil von b mit b' bezeichnet ist:

$$\begin{aligned}
 a &= \infty \bar{P} \infty = a : \infty b : \infty c \\
 b &= \infty \check{P} \infty = \infty a : b : \infty c \\
 c &= o P = \infty a : \infty b : c \\
 p &= \infty 'P = a : b' : \infty c \\
 r &= ' \bar{P}' \infty = a : \infty b : c \\
 r' &= \bar{P} \infty = a' : \infty b : c \\
 q' &= ' \check{P}' \infty = \infty a : b' : c \\
 o' &= , P = a' : b : c \\
 x &= \bar{P}' \frac{1}{2} = a : \frac{1}{2} b : c \\
 x' &= ' \bar{P}' \frac{1}{2} = a : \frac{1}{2} b' : c \\
 z' &= , P \frac{1}{2} = a' : \frac{1}{2} b : c
 \end{aligned}$$

Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

| | berechnet: | beobachtet: |
|--------------------------|------------|-------------------|
| $a : b =$ | | $*93^{\circ} 54'$ |
| $a : p =$ | | $*148 \quad 5$ |
| $b : p = 118^{\circ} 1'$ | | $118 \quad 1$ |
| $a : c =$ | | $*102 \quad 35$ |
| $b : c =$ | | $*94 \quad 55$ |
| $a : r = 143 \quad 3$ | | $143 \quad 51$ |
| $c : r = 139 \quad 32$ | | $138 \quad 55$ |
| $b : c = 95 \quad 40$ | | $94 \quad 46$ |
| $a : r' =$ | | $*131 \quad 35$ |
| $b : r' = 90 \quad 29$ | | $90 \quad 11$ |
| $q' : b' = 119 \quad 5$ | | $119 \quad 32$ |

Spaltbarkeit vollkommen nach $b = \infty \check{P} \infty$.

Zwillinge haben dieselben Flächen b gemein und liegen umgekehrt.

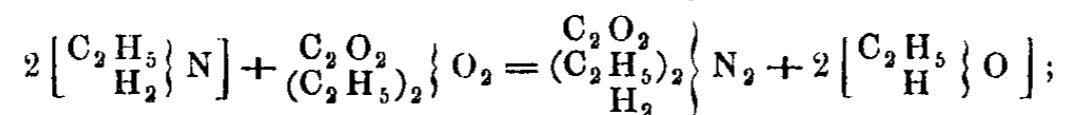
220. A. W. Hofmann: Ueber die Trennung der Aethylbasen
mittelst Oxalsäureäther.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXIII. Eingegangen am 1. Aug.)

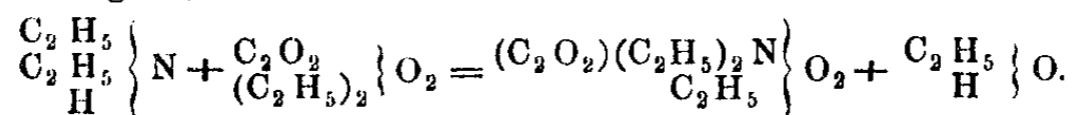
Im Anfang dieses Jahres habe ich*) der Gesellschaft Mittheilung gemacht über die Darstellung der Aethylbasen aus den bei der Fabrication des Chlorals gewonnenen Nebenproducten. Ich war bei diesen Untersuchungen, bei denen mir Kilogramme der Aethylbasen zu Gebote standen, wiederum zu der Ueberzeugung gelangt, dass man eine Trennung der verschiedenen Amine durch Destillation zu bewerkstelligen nicht hoffen darf. Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, eine neue einfache expeditiv Methode der Trennung aufzufinden; diese Versuche sind ohne Erfolg geblieben und ich habe mich schliesslich genöthigt gesehen, auf das schon vor mehreren Jahren*) von mir beschriebene Scheidungsverfahren mittelst Oxalsäureäthyläthers zurückzukommen.

Bei Ausführung dieser Operation hatte ich Gelegenheit, die früher beschriebenen Erscheinungen von Neuem, und weil im grossen Maassstabe gearbeitet wurde, mit erhöhter Sicherheit zu beobachten. Die bei dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen glaube ich um so mehr mittheilen zu müssen, als gegen die Trennung der Aethylbasen mittelst Oxaläthers von Seiten eines ausgezeichneten Experimentators Einwände erhoben worden sind, deren Gewicht untersucht zu werden verdient.

Die Trennungsmethode besteht bekanntlich in der Behandlung des wasserfreien Gemisches der drei Amine mit wasserfreiem Oxaläther. Das Aethylamin geht in das schönkrystallisirende in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Diäthylloxamid über



Aus dem Diäthylamin entsteht diäthylloxaminsaurer Aethyläther, eine in Wasser unlösliche bei 250 – 254° siedende Flüssigkeit,



Das Triäthylamin wird bei der Behandlung mit Oxalsäureäther nicht verändert.

Nachdem man den Alkohol und das Triäthylamin abdestillirt hat, wird der Rückstand von Diäthylloxamid und Diäthylloxaminsäureäther

*) Hofmann, diese Berichte Jahrg. III. 109.

**) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. XI. 66.

auf 0° abgekühlt und durch Filtration geschieden. Durch Behandlung mit Natriumhydrat erhält man schliesslich aus dem starren Diäthyl-oxamid Aethylamin, aus dem flüssigen Diäthyl-oxaminsäureäther Diäthylamin.

Dies ist die Methode, wie ich sie ursprünglich beschrieben habe, und nach diesem Verfahren wurde denn auch bei den in letzter Zeit mit grossen Mengen Substanz angestellten Versuchen gearbeitet. Die Trennung gelang jedesmal. Mit grosser Leichtigkeit wurde Diäthyl-oxamid und Diäthyl-oxaminsäureäther im Zustande der Reinheit erhalten, und wenn sich jetzt eine Schwierigkeit zeigte, die ich früher nicht beobachtet hatte, so war es die, dass sich der letzte Antheil von Diäthylamin nur langsam in Diäthyl-oxaminsäureäther verwandelt, dem im Wasserbade überdestillirenden Triäthylamin also leicht eine kleine Menge Diäthylamin beigemischt bleibt.

Gegen die Methode der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxal-säureäther sind, wie bereits bemerkt ist, Einwände erhoben worden. Bei Versuchen, diese Trennung zu bewerkstelligen, hat Hr. Heintz*) keine Schwierigkeit gefunden, das Aethylamin in der Form von Diäthyl-oxamid und das Triäthylamin rein zu erhalten, dagegen wollte es ihm nicht gelingen, des Diäthyl-oxaminsäureäthers habhaft zu werden, statt dessen er stets Diäthyl-oxaminsäure fand. Der Grund dieser Abweichung ist einfach der, dass Hr. Heintz nicht nach dem oben beschriebenen Verfahren, sondern nach einer Modification desselben gearbeitet hat, die ich ebenfalls zum Oefteren angewendet habe, und welche unter gewissen Umständen und für gewisse Zwecke sehr empfehlenswerth ist, unter Umständen aber auch, wie dies die Versuche des Hrn. Heintz sehr klar darthun, den Erfolg der Scheidung beeinträchtigen kann. Statt die Trennung des Diäthyl-oxamids von dem Diäthyl-oxaminsäureäther durch Abkühlen und Filtriren zu bewerkstelligen, kann man auch das Gemenge der beiden Substanzen sofort mit siedendem Wasser behandeln, wobei sich das Diäthyl-oxamid auflöst und der Diäthyl-oxaminsäureäther als ölige Schicht auf der heissen Flüssigkeit ansammelt, welche im Scheidetrichter abgehoben werden kann.***) Der Vortheil dieser Modification ist der, dass bei der grossen Löslichkeit des Diäthyl-oxamids in heissem Wasser, der Diäthyl-oxaminsäureäther alsbald sehr rein erhalten wird, der Nachtheil, dass der diäthylirte Oxaminsäureäther sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Säure zersetzt, man also, zumal wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, einen nicht unerheblichen Verlust erleiden würde, wollte man diese Löslichkeit unberücksichtigt lassen. Es ist das Verdienst des Hrn. Heintz, auf diese leichte Zer-

*) Heintz, Ann. Chem. Pharm. CVII, 43.

**) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI, 526 Note.

setzbarkeit des Aethers durch siedendes Wasser zuerst aufmerksam gemacht zu haben, denn in diesem Sinne sind offenbar seine Versuche zu interpretiren. Wenn ihm bei seinen Operationen der Diäthylloxaminsäureäther entgangen ist, so rührt dies nicht davon her, dass sich der Aether nicht gebildet hatte, sondern daher, dass der gebildete Aether durch das Kochen mit Wasser wieder zersetzt wurde. Man braucht in der That nur einen Blick auf die oben für die Bildung des Oxaminsäureäthers gegebene Gleichung zu werfen, um alsbald zu sehen, dass bei Anwendung von wasserfreiem Diäthylamin und wasserfreiem Oxaläther die Bildung der Diäthylloxaminsäure gar nicht möglich ist.

Schliesslich noch ein Wort über die einfache Form, welche die Ausführung der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäthers in zahlreichen Versuchen im Grossen angenommen hat.

Die Einführung der über Chlorcalcium getrockneten reinen Oxalsäureäthers in das Gemenge der mittelst Kaliumhydrat scharf entwässerten Aethylbasen geschieht durch einen Hahntrichter. Selbst wenn man sehr langsam eintropfen lässt, erwärmt sich das Gemenge sehr stark, und man würde viel Base verlieren, wenn nicht das Glasgefäss, in welchem die Mischung erfolgt, mit einem guten Rückflusskühler verbunden wäre. Was die Menge des Oxaläthers anlangt, so muss man kein Bedenken tragen, einen tüchtigen Ueberschuss anzuwenden. 10 Gewichtstheile Aethylamin brauchen zur Diäthylamidbildung 162 Th. Oxaläther, 100 Th. Diäthylamin zur Umwandlung in Diäthylloxaminsäureäther 200 Th. Oxaläther. Man wird daher, da die Mischung stets eine nicht unbedeutende Menge Triäthylamin enthält, in der Regel vollkommen ausreichen, wenn man auf 100 Theile des Gemenges 150 Theile Oxaläther anwendet.

Die heiss gewordene Mischung, welche beim Erkalten zu einer weichen Krystallmasse erstarren würde, wird noch warm in einen emaillirten Autoclaven gebracht und dieser mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Ist auf diese Weise die Reaction vollendet, so lässt man erkalten, öffnet die Schlusschraube des Autoclaven, verbindet denselben mit einem guten Kühlapparat und destillirt im Kochsalzbade, bis Alkohol und Triäthylamin nicht länger übergehen. Das Destillat mit Salzsäure versetzt und auf dem Sandbade eingedampft, bis sich aus der geschmolzenen Masse kein brennbares Gas (Alkoholdampf) mehr entwickelt, liefert eine faserige, nicht zerfliessliche Krystallmasse von chlorwasserstoffsauerm Triäthylamin.

Der nach dem Abdestilliren des Triäthylamins in der Retorte bleibende Rückstand, welcher beim Erkalten eine halb starre, halb flüssige Masse bildet, wird nun in eine Kältemischung gestellt und alsdann auf ein Leinwandfilter geworfen und nach dem Abtropfen gepresst.

Der gepresste Krystallkuchen liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Diäthyloxamid, welches als solches aufbewahrt wird, um jeder Zeit durch Destillation mit Kaliumhydrat schnell reines Aethylamin zu liefern.

Die von dem Diäthyloxamid abgepresste Flüssigkeit besteht fast ganz aus diäthyloxaminsaurem Aethyläther, welchem noch kleine Mengen von Alkohol, Triäthylamin, ferner Spuren von Diäthyloxamid und schliesslich überschüssiger Oxalsäureäther beigemischt sein können. Man rectificirt diese Flüssigkeit; die erste Fraction enthält Alkohol, Triäthylamin und kleine Mengen von Diäthyloxamid, die letzte Fraction Oxalsäureäther. Eine mittlere zwischen 250° und 254° siedende Fraction besteht aus reinem Diäthyloxaminsäureäther, welcher als Rohmaterial für die Darstellung von reinem Diäthylamin aufbewahrt wird. Bei den eben besprochenen Versuchen wurden mehrere Kilogramme reinen Dyaethylloxaminsäureäthers gewonnen.

Die Nebenproducte welche bei der Operation abfallen, dürfen nicht unverwerthet bleiben. Die bei dem Umkrystallisiren des Diäthyloxamids bleibende Mutterlauge liefert bei der Destillation mit Kalilauge ein Gemenge von Aethylamin und Diäthylamin, welches ganz passend für Vorlesungszwecke verwendbar ist. Die bei der Darstellung des diäthyloxaminsauren Aethers besonders aufgesammelte erste und letzte Fraction wird am Besten für eine neue Darstellung im Grossen aufgehoben.

Noch sei bemerkt, dass ich früher angegeben habe, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das als Nebenproduct bei der Fabrication des Chlorals auftretende rohe Chloräthyl bildeten sich die drei Aethylbasen in nahezu gleicher Menge. Jetzt, nachdem die Trennung mehrfach bewerkstelligt worden ist, zeigt es sich, dass das Diäthylamin stets wesentlich vorwaltet.

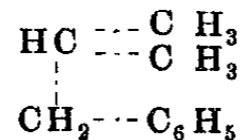
Ich kann nicht schliessen, ohne dankend der vortrefflichen Hülfe zu gedenken, welche mir Hr. F. Hobrecker, wie früher bei der Darstellung, so jetzt bei der Trennung der Aethylbasen geleistet hat.

221. Joh. Riess: Ueber das Isobutylbenzol und Isobutylanisol.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXIV.)

(Eingegangen am 2. August.)

1) Das Isobutylbenzol, von der Constitutionsformel



bildet sich bei weitem schwieriger, als die übrigen bisher synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, und zwar ist dies eine Folge der ungemein leichten Zersetzbarkeit des Isobutylradicals in Butylen und Wasserstoff. Nur eine starke Abkühlung vermittelt Eis und Kochsalz, sowie ein ganz allmähliges Eintragen des Natriums in das mit vielem Aether verdünnte Gemisch der Bromide liess mich aus einem sehr bedeutenden Material eine kleine Quantität einer wasserhellen, äusserst angenehm und penetrant riechenden Flüssigkeit vom Siedepunkt $159-161^{\circ}$ gewinnen, die nach Analyse und Dampfdichtebestimmung sich als Isobutylbenzol erwies. Sein specifisches Gewicht ist 0,8577 bei 16° . An charakteristischen, krystallinischen Derivaten hat das Isobutylbenzol noch mehr Mangel, als die isomeren Cymole: die Brom- und Nitroverbindungen sind mehr oder weniger angenehm riechende, undestillirbare, nicht erstarrende Oele; auch das aus dem Mononitroisobutylbenzol dargestellte Amidoderivat bildet weder ein krystallisirbares salzsaures Salz, noch ein solches Platindoppelsalz. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren das Isobutylbenzol, wie zu erwarten war, zu Benzoësäure. Nur das Bariumsalz der Sulfosäure, welches auf gewöhnliche Weise dargestellt wurde, bildet schöne weisse Krystallplättchen, die in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht löslich sind, schwer dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Auch die freie Sulfosäure bildet schöne, wasserhelle, rhomboëdrische Nadeln.

2) Das Isobutylanisol oder der Isobutyläther des Phenols $C_4H_9-O-C_6H_5$ bildet sich leicht bei mehrstündigem Digeriren äquivalenter Mengen von Phenol, Isobutylbromid und Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung, und wird als ein penetrant anisolartig riechendes, wasserklares, mit der Zeit etwas gelblich werdendes Oel vom Siedepunkt 198° und vom spec. Gewicht 0,9388 bei 16° erhalten. Seine Reinheit wurde durch Analyse und Dampfdichtebestimmung festgestellt. Das Bariumsalz der Sulfosäure konnte nur durch Ausfällen der wässerigen Lösung mittelst Alkohol als weisses Pulver erhalten werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt selbst bei starker Abkühlung äusserst heftig und unter Verkohlung auf das Anisol ein.

3) Das Para- und Orthonitroisobutylanisol stellte ich mir nach vielen anderweitigen Versuchen am Vortheilhaftesten durch Erhitzen der trockenen Kalisalze der Nitrophenole mit überschüssigem Isobutylbromid auf 180° dar; gereinigt wurden sie durch Ueberdestilliren im Wasserdampfstrome. Der Parakörper ist ein gelbes, allmählich röthlich werdendes Oel von penetrantem, nicht unangenehmen Geruche, bei $275-280^{\circ}$ fast unzersetzt destillirbar, vom spec. Gew. 1,1361 bei 20° ; der Orthokörper dagegen ein dunkelbraunes Oel von äusserst charakteristischem, angenehm süsslichen Geruch und süssem,

brennenden Geschmack, bei 285—290° nur unter starker Zersetzung und unter Auftreten eines äusserst unangenehmen Geruches destillirbar, vom spec. Gew. 1,1046 bei 20°. Bei —20° werden beide Körper noch nicht fest, was für den Orthokörper eine bemerkenswerthe Ausnahme von den bisherigen Beobachtungen bildet. Weder wässerige noch alkoholische Kalilauge bewirken eine Zersetzung. Zinn und Salzsäure führen beide Körper in alkoholischer Lösung leicht in Amido-derivate über, von denen das salzsaure Salz des Parakörpers durch seine schöne Krystallform in weissen, zweigförmig verwachsenen Nadeln, seine schon bei 100° erfolgende Sublimirbarkeit in dendriten-ähnlichen, weissen Flocken, sein gut, in braunrothen Prismen krystallisirendes Platinsalz sich auszeichnet, während der betreffende Orthokörper ein kaum krystallinisches, beim Erhitzen sich vollständig zersetzendes salzsaures Salz und ein ungemein leicht lösliches, schlecht krystallisirendes, hellgelbes Platinsalz bildet.

Die freien Amidobasen, in Form weisser Flocken ausfallend, zersetzen sich beide leicht, jedoch die Orthobase bei weitem schneller. Rauchende Salpetersäure verwandelt beide Mononitroanisole in ein und dasselbe Binitroanisol, ein braunes, schweres, geruchloses Oel, welches durch alkoholische Kalilösung leicht zersetzt wird. Ich habe mich durch eingehende Untersuchung und Vergleichung der so gewonnenen Binitrophenole überzeugt, dass sie nicht allein unter sich, sondern auch mit dem aus Paranitrophenol ebenso wie aus Ortho-nitrophenol dargestellten identisch sind, und habe dadurch eine Bestätigung der Körner'schen Angabe*), dass nämlich beide bekannten Mononitrophenole ein und dasselbe Binitrophenol liefern, erhalten. Es ergänzen sich also jene zu diesem.

4) Ferner kommt jedoch Körner in der eben citirten Abhandlung in Folge verschiedener Derivate des Phenols, welche gleichzeitig mit der Nitrogruppe Salzbilder enthalten, zu der Schlussfolgerung: „*Il appert déjà, que dans le nitrophenol volatil le groupe NO² et l'hydroxyle n'occupent pas des positions diamétralement opposées ou séparées entre elles par les places de deux atomes d'hydrogene. En d'autres termes le groupe NO² s'y trouve par rapport a l'hydroxyle dans une position telle qu'il doit y en avoir une autre exactement correspondante.*“ Er schliesst also für das flüchtige Nitrophenol die Stellung 1,4 der Kekulé'schen Benzolgruppe geradezu aus. Indessen abgesehen davon, dass eine solche Behauptung in obiger Abhandlung nicht genügend motivirt erscheint, hat Cahours**) schon im Jahre 1849 durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anisylsäure d. h.

*) Körner, Bulletin de l'Acad. Royale de Belgique 1867 p. 166 ff. Vergl. auch Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 322.

**) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 236.

Methylparaoxybenzoësäure, welcher Säure nach den Arbeiten von Gräbe*) die Stellung 1,4 zukommt, Binitrophenol dargestellt. Dabei, glaube ich doch, muss man naturgemäss annehmen, dass die eine Nitrogruppe an den Platz der Carboxylgruppe tritt. Berücksichtigt man ferner, dass das Orthonitrophenol, welches Körner**) durch Oxydation in Chinon verwandelt hat, demgemäss nach Gräbe***) die Stellung 1,2 haben muss, und dass dasselbe Binitrophenol liefert, so haben wir für letzteres die Stellung 1, 2, 4, woraus sich dann mit Nothwendigkeit für das flüchtige Nitrophenol, welches sich ja mit dem Orthonitrophenol zu Binitrophenol ergänzt, die Stellung 1,4 und der rechtmässige Anspruch auf den Namen Paranitrophenol ergibt. Interessant wäre es übrigens noch, wenn es gelänge, aus der Salicylsäure oder Methoxybenzoësäure mit der Stellung 1,2 nach V. Meyer****) dasselbe Binitrophenol darzustellen (was allerdings Cahours†) beim Gaultheriaöl d. h. dem Methyläther der Salicylsäure vergeblich versucht hat), nicht dagegen aus der Orthoxybenzoësäure mit der Stellung 1,3.

222. W. E. Judson: Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXV.; eingegangen am 10. August.)

Trichloressigsäure.

Die Trichloressigsäure wurde im Jahre 1838 von Dumas††) entdeckt und als Chloressigsäure (acide chloracétique) beschrieben. Er erhielt sie durch Einwirkung des Chlors auf Essigsäure im Sonnenlichte.

Die Säure wurde später (1844) weiter erforscht von Kolbe†††) dem wir die Kenntniss ihrer Darstellung aus Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4) durch gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Wasser im Sonnenlichte aus Trichloracetylchlorid, und endlich durch Oxydation des Chlorals verdanken.

Für die in Folgendem beschriebenen Versuche wurde die Säure ausschliesslich aus Chloral gewonnen.

Man hat bisher für die Darstellung der Trichloressigsäure stets der starren Modification des Chlorals den Vorzug gegeben. Ich

*) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. CXLIX. 27.

**) Körner, Bull. Acad. R. Belg. 1867, 171.

***) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. CXLVI. 61.

****) V. Meyer, Diese Berichte, Jahrg. III. 114—116.

†) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 230.

††) Dumas, Ann. Chem. Pharm., XXXII, 101.

†††) Kolbe, Ann. Chem. Pharm., XLIX 841, LIV 145.

finde, dass das flüssige Chloral ebenso gut, wenn nicht besser diesem Zwecke dient. In der That habe ich mich bei der Darstellung grösserer Mengen stets des flüssigen Chlorals bedient. Es löst sich in rauchender Salpersäure ohne irgend welche Reaction auf; lässt man die Mischung 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die Umwandlung in Trichloressigsäure vollendet. Beim Erwärmen erfolgt die Oxydation in wenigen Augenblicken. Auch will ich bemerken, dass, obwohl genaue Versuche nicht vorliegen, die Ausbeute an Trichloressigsäure aus flüssigem Chloral grösser zu sein scheint als aus starrem.

Was die Reinigung der Trichloressigsäure anlangt, so gelingt sie einfach, wenn man nach dem Abdestilliren der Salpetersäure, die Flüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler längere Zeit zu einer dem Siedepunkt nahe gelegenen Temperatur erhitzt. Der Siedepunkt der Trichloressigsäure liegt nach meinen mit grossen Mengen angestellten Versuchen bei 195° .

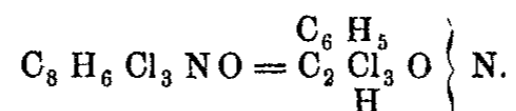
Bleisalz $\text{Pb}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Von allen Salzen, die ich darzustellen versucht habe, das schönste und charakteristischste. Grosse rhombische Prismen, welche leicht löslich in Wasser sind, sich aber nur schwierig in Alkohol und noch schwieriger in Aether lösen. Das Salz wurde durch Neutralisiren einer concentrirten Lösung von Trichloressigsäure mit Bleicarbonat dargestellt. Für die Bleibestimmung wurde das Salz bei 100° getrocknet.

| | Theorie. | Versuch. |
|----------------|----------|----------|
| Krystallwasser | 3.28 | 3.30 |
| Blei | 38.90 | 38.66 |

Kupfersalz $\text{Cu}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Wohlausgebildete dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle, welche man durch sorgfältiges Neutralisiren von Trichloressigsäure mit Kupfercarbonat erhält; ein Ueberschuss von Kupfercarbonat muss vermieden werden, da er die Säure unter Chloroformentwicklung zersetzt. Das Salz verliert das Wasser über Schwefelsäure und selbst schon an der Luft; es wurden daher die aus der Lösung genommenen Krystalle für die Analyse einfach zwischen Fliesspapier getrocknet.

| | Theorie. | Versuch. |
|--------|----------|----------|
| Kupfer | 11.9 | 11.60 |
| Chlor | 40.01 | 40.20 |

Trichloracetanilid.



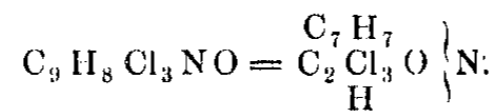
Die zur Bildung der Verbindung erforderlichen abgewogenen Mengen Anilin und Trichloracetylchlorid wurden in Gegenwart des 4

bis 6fachen Volums Aether mit einander in Berührung gebracht. Die Reaction ist äusserst heftig; die Mischung muss daher sehr langsam gemacht und überdiess für starke Kühlung Sorge getragen werden. Beim Abdampfen der vom chlorwasserstoffsäuren Anilin abfiltrirten ätherischen Lösung bleibt die Verbindung krystallinisch zurück. Aus heissem Alkohol wird sie in Gestalt silberglänzender Schuppen erhalten. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, selbst in siedendem Wasser löst sie sich nur wenig auf.

Schmelzpunkt: 82°. Für die Analyse wurde der Körper im leeren Raume getrocknet.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 40.25 | 40.50 |
| Wasserstoff | 2.52 | 2.86 |
| Chlor | 44.65 | 44.30 |

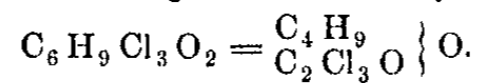
Trichloracetyluidid



Schöne, wohlausgebildete, sechseckige, oft zolllange Prismen, dargestellt wie die entsprechende Anilinverbindung und auch von ähnlichen Eigenschaften. Schmelzpunkt 102°. Die Analyse bezieht sich auf die im luftleeren Raum getrocknete Substanz.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 42.77 | 42.44 |
| Wasserstoff | 3.16 | 3.36 |
| Chlor | 42.17 | 42.45. |

Trichloressigsäure-Isobutyläther



Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, schwerer wie Wasser, bei 187—189° siedend. Zur Darstellung wurden 2 Mol. Isobutylalkohol, 2 Mol. Trichloressigsäure und 1 Mol. Schwefelsäure längere Zeit digerirt, der Aether alsdann abdestillirt, mit einer Lösung von Natriumcarbonat, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 32.80 | 32.90 |
| Wasserstoff | 4.10 | 4.60 |
| Chlor | 48.51 | 48.52 |

Trichlorcrotonsäure.

Diese interessante Säure ist erst vor Kurzem von den HH. Krämer und Pinner*) entdeckt worden; sie entsteht bei der Oxydation des Crotonchlorals, welches sich bekanntlich bei der Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd *par excellence* bildet.

Die aus dem Crotonchloral dargestellte Trichlorcrotonsäure krystallisirt in farblosen strahlenförmig vereinigten Nadeln, welche bei 44° schmelzen; der Erstarrungspunkt liegt bei 40°. Wie die Trichloressigsäure wirkt die Crotonverbindung zerstörend auf die Epidermis. Die Trichlorcrotonsäure nimmt 33 pCt. Wasser auf; andererseits bedarf 1 Th. Säure nicht weniger als 25 Th. Wasser zur Lösung.

Was die Darstellung der Trichlorcrotonsäure anlangt, so mag noch bemerkt werden, dass die Oxydation des Crotonchlorals leichter erfolgt als die des gewöhnlichen Chlorals. Gleichwohl stellt sich beim Mischen von Crotonchloral mit Salpetersäure nicht alsbald Reaction ein; diese erfolgt aber, mehr oder weniger stürmisch, nach Verlauf einiger Zeit, und es ist deshalb zur Mässigung derselben empfehlenswerth, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen. Erfolgt beim Mischen des Crotonchlorals mit Salpetersäure alsbald eine heftige Reaction, so ist dies ein Zeichen, dass das Chloral nicht rein ist, dass ihm wahrscheinlich andere gechlorte Producte beigemischt sind. Auch ist die aus solchem minder reinem Chloral gewonnene Säure mit fremden Substanzen gemischt; namentlich kann sie oft Tage lang stehen, ohne zu krystallisiren. Oft bleibt nichts anderes übrig, als ein Paar Krystalle reiner Trichlorcrotonsäure in die Flüssigkeit zu werfen, um überhaupt Krystalle zu erhalten.

Die Natur der flüssigen die Krystallisation der Trichlorcrotonsäure hindernden Substanzen habe ich bis jetzt nicht näher ermitteln können. Ich glaubte Anfangs, dass die Mono- und Dichlorcrotonsäure flüssig seien, und dass diese beiden letzteren der Trichlorcrotonsäure beigemischt sein könnten. Allein diese mindergechlorten Säuren scheinen nicht weniger krystallinisch zu sein, als die Trichlorcrotonsäure. Durch die Einwirkung von Zink- und Salzsäure wird der Trichlorcrotonsäure mehr oder weniger Chlor entzogen, die entstehenden Producte sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, besonders schön krystallisirt die Monochlorcrotonsäure, welche ich bei einem Versuche erhalten habe. Diese Säure schmilzt bei 95°. Die Chlorbestimmung ergab 29,10 pCt., die Formel $C_4H_5ClO_2$ verlangt 29,46 pCt. Chlor.

Die zu meinen Versuchen verwendete Trichlorcrotonsäure war aus reinem Chloral (vom Siedepunkt 165—168°) dargestellt; sie siedete constant zwischen 236—238°.

Die Metallsalze der Trichlorcrotonsäure sind minder charakteri-

*) Krämer und Pinner, diese Berichte Jahrg. III. 383.

stisch, als die der Trichloressigsäure. Ich habe mich begnügt, das Kalium- Ammonium, Blei- und Silbersalz darzustellen.

Kaliumsalz, $\text{KC}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$. Bei der Darstellung muss das Kaliumcarbonat langsam und in kleinen Portionen zu nicht allzuconcentrirter Säure gesetzt werden, um jede Wärmeentwicklung zu vermeiden, welche die partielle Zersetzung der Säure veranlassen würde. Das sehr hygroskopische Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Prismen, welche in Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 21,09 | 20,84 |
| Wasserstoff | 0,88 | 1,29 |

Ammoniumsalz $(\text{H}_4\text{N})\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$. Das Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Schuppen. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether. Für die Analyse wurde das bei 100° getrocknete Salz angewendet.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 23,24 | 22,94 |
| Wasserstoff | 2,9 | 3,4 |

Bleisalz $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses ist das charakteristischste Salz der Trichlorcrotonsäure: es besitzt nämlich, wie die Mehrzahl der der Oelsäurereihe angehörigen Bleisalze, die Eigenschaft, sich in Aether zu lösen; auch in Alkohol ist es löslich, schwerlöslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Zur Darstellung wurde eine ätherische Lösung der Säure mit einem Ueberschuss frischgefällten Bleicarbonats geschüttelt, das ungelöste Carbonat abfiltrirt und die ätherische Lösung verdampft. Beim langsamen Verdampfen des Aethers krystallisirt das Salz in büschelförmig verzweigten Nadeln. Für die Krystallwasserbestimmung wurde das *in vacuo* getrocknete Salz auf 100° erhitzt. Kohlenstoff-, Wasserstoff und Bleibestimmung beziehen sich auf das bei 100° getrocknete Salz.

| | Theorie. | Versuch. |
|----------------|----------|----------|
| Krystallwasser | 5,80 | 5,90 |
| Kohlenstoff | 16,43 | 16,11 |
| Wasserstoff | 0,68 | 1,06 |
| Blei | 35,41 | 35,19 |

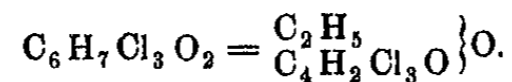
Silbersalz $\text{AgC}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$. Diese schön krystallisirte Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Eine mässig verdünnte Lösung von Trichlorcrotonsäure wurde mit ein Paar Grammen gut ausgewaschenen Silberoxyds versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt. Auf diese Weise war jede Spur von Chlorwasserstoffsäure, die der Trichlorcrotonsäure so hartnäckig anhängt, vollständig entfernt. In die klare Lösung wurde nunmehr Silbernitrat gegossen und

Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich ausschied, wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 16,18 | 16,23 |
| Wasserstoff | 0,67 | 1,09 |
| Silber | 36,42 | 36,44 |

Beim Kochen mit Wasser wird das trichlorcrotonsäure Silber, wie gleich weiter unten näher angegeben werden soll, zersetzt.

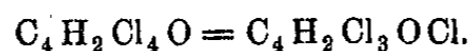
Trichlorcrotonsäure-Aethyläther



Die Bildung des Aethers erfolgt durch Digestion gleicher Molecul Säure und Alkohol in geschlossener Röhre bei 100°. Schon nach Verlauf einiger Stunden hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, von denen die untere der gebildete Aether, die obere das ausgeschiedene Wasser ist. Der Aether wird mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer wie Wasser. Der Siedepunkt liegt bei 212°.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 33,10 | 32,85 |
| Wasserstoff | 3,21 | 3,60 |
| Chlor | 48,96 | 49,11 |

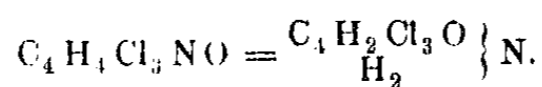
Chlorid der Trichlorcrotonsäure



Diese Verbindung wurde durch Behandlung der Säure mit Phosphortrichlorid erhalten. Die Reaction, welche bei der Trichloressigsäure mit so grosser Leichtigkeit von Statten geht, vollendet sich bei der Trichlorcrotonsäure selbst durch mehrtägige Digestion der Mischung bei 120° unter Druck nur schwierig und unvollkommen. Erst durch mehrmaliges Fractioniren des Destillationsproductes konnte eine einigermaßen constant (zwischen 162 und 166°) siedende farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch erhalten werden, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Trichlorcrotonsäurechlorids besass. Von Wasser, in dem es untersinkt, wird das Chlorid nur langsam zersetzt, von Alkohol augenblicklich unter Bildung von Trichlorcrotonsäure-Aether, ebenso von Ammoniak, Anilin und Toluidin, welche alsbald die Ausscheidung des Amids, des Anilids und Toluidids bedingen.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 23,07 | 22,93 |
| Wasserstoff | 0,96 | 1,39 |
| Chlor | 68,26 | 67,86 |

Trichlorcrotonamid



Die Darstellung aus dem Chloride der Trichlorcrotonsäure ist bereits angegeben worden. Da die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich ist, so braucht man nur das Chlorid mit wässriger Amiakflüssigkeit zu übergiessen; der Salmiak bleibt in Lösung. Zur Reinigung wird das Amid aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus alkoholischer sowohl als ätherischer Lösung wird es in silberglänzenden Schuppen erhalten. Schmelzpunkt 96°.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 25,46 | 25,40 |
| Wasserstoff | 2,12 | 2,60 |
| Chlor | 56,49 | 56,65 |

Die HH. Krämer und Pinner bemerken in ihrer Abhandlung über das Crotonchloral und die Trichlorcrotonsäure*), dass sie bei den Analysen dieser Verbindungen stets einen nicht unbeträchtlichen Wasserstoffüberschuss erhalten haben. Dieser ist in der That so hoch, dass, wollte man die Analyse allein als maassgebend betrachten, man glauben könnte, man habe es nicht mit Croton- sondern mit Butylverbindungen zu thun, und nur im Hinblick auf die Versuche im grossen Ganzen entschieden die genannten Chemiker sich für die Auffassung der neuen Körper als Crotonderivate. Auch meine Analysen dieser chlorreichen Körper haben stets einen Ueberschuss von Wasserstoff geliefert, der aber gleichwohl nicht ausreichend ist, um irgend welche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen zu lassen, welche durch alle Zahlen, die ich erhalten habe, unzweideutig als Crotonverbindungen charakterisirt werden.

Hierfür spricht auch auf das Bestimmteste, was ich bisher über die Zersetzungsproducte der Trichlorcrotonsäure beobachtet habe.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich das Silbertrichlorcrotonat beim Kochen mit Wasser zersetzt. Um die Producte dieser Zersetzung genauer zu studiren, wurde eine grössere Menge des Silbersalzes in einem Kolben, dem ein Rückflusskühler angepasst war, mit Wasser erhitzt. Alsbald zeigte sich eine lebhafte Gasentwicklung, und in dem Kühlapparat condensirten sich ölige Tropfen, welche mit den verdich-

*) Krämer und Pinner, diese Berichte Jahrg. III, 386.

teten Wasserdämpfen in den Kolben zurückflossen. Das entwickelte Gas erwies sich als Kohlensäure, und die Umbildung konnte als vollendet angesehen werden, als die Kohlensäureentbindung beendet war. Das Product der Reaction wurde nun der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging das schon erwähnte ölige Product über; der weisse in Wasser unlösliche Rückstand in der Retorte bestand aus reinem Chlorsilber.

Dichlorallylen $C_3H_2Cl_2$. Die bei der Zersetzung des trichlorcrotonsauren Silbers erhaltene ölige Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, in dem sie untersinkt. Vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, riecht sie angenehm aromatisch; aber schon nach kurzer Frist nimmt sie einen höchst widerlichen Geruch an, der lebhaft an den des Kohlenoxychlorids erinnert.

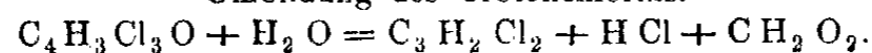
Der sehr constante Siedepunkt der Flüssigkeit liegt bei 78° . Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche unzweideutig auf die oben angegebene Formel hinweisen.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 33,02 | 33,00 |
| Wasserstoff | 1,83 | 2,45 |
| Chlor | 65,13 | 64,63 |

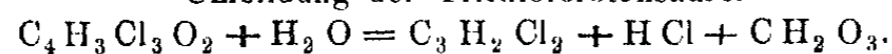
Die Verbindung lässt sich mithin als ein zweifach gechlortes Allylen auffassen. Im Sinne dieser Auffassung musste sie ohne Schwierigkeit Brom aufnehmen, eine Voraussetzung, welche der Versuch unzweifelhaft bestätigt.

Das zweifach gechlorte Allylen ist ein ganz allgemeines Zersetzungsproduct der Trichlorcrotonsäure, welches sich nicht nur aus dem Silbersalze bildet, sondern auch durch die Einwirkung der verdünnten Alkalien entsteht. Es ist offenbar identisch mit dem chlorhaltigen Producte, welches die HHrn. Krämer und Pinner*) durch Behandlung des Crotonchlorals mit Barythydrat erhalten haben. Die Eigenschaften stimmen vollkommen überein und auch die Bildungsweise ist in beiden Fällen völlig analog. Bei der Entstehung aus dem Chloral treten als Nebenproducte Salzsäure und Ameisensäure auf, bei der Umbildung der 1 Atom Sauerstoff mehr enthaltenden Trichlorcrotonsäure sind die complementären Producte, Salzsäure und Kohlensäure.

Umbildung des Crotonchlorals.



Umbildung der Trichlorcrotonsäure.



Lässt man auf eine wässrige Lösung von Trichlorcrotonsäure einen Ueberschuss von Silberoxyd oder auch von Alkali einwirken, so ist die Ausbeute an Dichlorallylen nur eine geringe, indem dieser

*) Loc. cit. S. 388.

Körper weitere Metamorphosen erleidet, welche ich bis jetzt zu entwirren noch nicht im Stande gewesen bin.

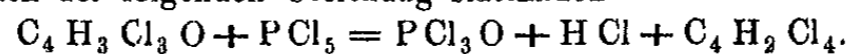
Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral.

Schliesslich möge hier noch eines Versuches gedacht werden, welcher das Verhalten des Crotonchlorals zum Phosphorpentachlorid zum Gegenstande hat. Zu diesem Ende wurden 50 Grm. Crotonchloral und 70 Grm. Pentachlorid in einer Retorte mit Rückflusskühler gemengt und längere Zeit bei einer Temperatur von 110 bis 120° erhalten.

Die digerirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen 130 und 210. Sie wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Auch jetzt noch erwies sie sich bei der Destillation als eine Mischung verschiedener Substanzen aus der sich aber durch Fractionirung ein bei 200° siedender Körper isoliren liess. Dieser Körper ist sauerstofffrei. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_4H_2Cl_4$.

| | Theorie. | Versuch. |
|-------------|----------|----------|
| Kohlenstoff | 25.00 | 24.73 |
| Wasserstoff | 1.00 | 1.28 |
| Chlor | 73.95 | 74.10 |

Hiernach wäre sie als ein vierfach chlorirtes Crotonylen aufzufassen und die Leichtigkeit, mit der die Verbindung sich Brom aneignet, ist dieser Auffassung jedenfalls günstig. Ihre Bildung würde alsdann einfach nach der folgenden Gleichung stattfinden



Ich beabsichtige über diese Verbindung weitere Untersuchungen anzustellen.

223. G. Krämer: Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In No. 12 dieser Berichte findet sich in Friedel's Correspondenz aus Paris die Bemerkung, dass Hr. Wurtz in Folge der Arbeit von Dr. Pinner und mir die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd aufs Neue studirt hat und trotz des veränderten Verfahrens seine schon früher erhaltenen Resultate bestätigen kann. Jeden Unbefangenen, dem diese Notiz zu Gesicht kommt, muss es ohne Zweifel Wunder nehmen, dass eine so einfache Operation, wie die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd, in den Händen verschiedener Chemiker so völlig abweichende Resultate liefern kann, und da Hr. Wurtz mit Recht zu den Autoritäten in der Chemie zählt, so wird ein Jeder, welcher

der Sache fern steht, unsere Arbeit einfach *ad acta* legen und das neue Chloral in die leider schon allzu zahlreiche Gruppe der „Chloracetene“ einreihen.

Die sowohl von uns als auch von Andern, die sich mit demselben Gegenstand beschäftigt haben, häufig wiederholten und ausnahmslos gelungenen Versuche rechtfertigen es wohl, wenn wir das eben angedeutete Schicksal nicht stillschweigend über unsere Arbeit ergehen lassen, und deshalb erlaube ich mir, zugleich im Namen meines Freundes Pinner, eine kurze Erwiderung auf die von Wurtz gemachte Bemerkung in diese Berichte übergehen zu lassen.

Zunächst muss es auffallend erscheinen, dass Hr. Wurtz seine Versuche, die er offenbar in der Absicht unternommen hat, unserer Polemik zu begegnen, nicht in der früher von ihm gewählten Form wiederholt. Er behandelt Aldehyd, der mit Chlorkohlenstoff verdünnt ist, mit überschüssigem Chlor im Sonnenlicht und findet Chloracetyl und den Körper $C_4H_7ClO_2$, genau so, wie er dies in seiner früheren Untersuchung festgestellt hatte. Da aber der Chlorkohlenstoff nur als ein die Reaction milderndes Mittel dient, ohne sich an derselben zu betheiligen, so müsste Hr. Wurtz zu ähnlichen Resultaten kommen, wie wir. Auffallender Weise findet sich in der Notiz davon nichts. Es blieb uns also nur übrig, den Versuch genau in derselben Form, wie er ihn beschreibt, zu wiederholen. Zu diesem Ende wurden 30 Grm. bei $20-23^\circ$ siedender Aldehyd mit 60 Grm. bei $77-78^\circ$ rectificirtem Chlorkohlenstoff gemischt. Durch die völlig homogene wasserhelle Flüssigkeit, die sich in einem gut gekühlten mit Rückflusskühler versehenen Këlbchen befand, wurde nun ein langsamer Strom trocknen Chlors geleitet. Der Prozess verlief im Wesentlichen ebenso, wie bei der Einwirkung von Chlor auf unvermischten Aldehyd, nur war die Reaction weniger heftig. Anfangs wurden reichliche Mengen Chlor verschluckt, ohne dass Salzsäure entwich, die Flüssigkeit trübte sich dann, und eine dünne Schicht einer leichtern Flüssigkeit war bemerkbar. Inzwischen traten auch Salzsäuredämpfe aus der Mündung des Kühlrohrs aus. Nach zwölfstündigem Einleiten, zuletzt im direkten Sonnenlicht, ging das Chlor unabsorbirt hindurch. In dem Këlbchen befanden sich nun etwa 105 Grm. einer wieder homogen gewordenen dicklichen Flüssigkeit, die von freiem Chlor gelblich gefärbt war. Nach dem Verdrängen des letzteren durch einen Kohlensäurestrom wurde die Flüssigkeit sofort destillirt und in folgende Fraktionen gespalten:

| | |
|--------------------|-----------|
| von $70-100^\circ$ | = 44 Grm. |
| - $100-130^\circ$ | = 12 - |
| - $130-160^\circ$ | = 10 - |
| - $160-240^\circ$ | = 32 - |

In dem Kolben blieb ein starker kohligter Rückstand.

Hätte sich Chloracetyl gebildet, so müsste dasselbe in den 44 Grm. des bis 100° siedenden Antheils enthalten gewesen sein. Letzterer wurde daher noch einmal destillirt. Von $70-78^{\circ}$ war etwa 1 Gramm übergegangen. Dieser stark Salzsäure haltige und dem Chloracetyl ähnlich riechende Vorlauf wurde mit Anilin zusammengebracht und hierauf verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt. Es schied sich nun ein Oel aus, das im Wesentlichen aus Chlorkohlenstoff bestand. Derselbe wurde in gelinder Wärme verdampft und nun die wenige Gramm betragende Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die äusserst geringe Menge von Krystallen wurde nochmals umkrystallisirt und der Schmelzpunkt zu 126° bestimmt (Acetanilid schmilzt bei 118°).

Der Rückstand, von dem der bei 78° siedende Vorlauf entnommen war, wurde mit Alkohol versetzt und hierauf Wasser hinzugefügt. Der schwache Geruch nach Essigäther liess diesen in der wässrigen Lösung vermuthen, doch schied Kochsalz nicht den Aether, sondern nur geringe Mengen Chlorkohlenstoff aus. Wenn demnach auch Spuren von Chloracetyl vorhanden waren, so habe ich doch mit Sicherheit keine irgendwie wägbare Menge desselben nachweisen können. In den höher siedenden Fractionen vermochte ich dieselben Produkte zu constatiren, welche man erhält, wenn man Chlor auf Aldehyd wirken lässt, ohne die Reaction durch Erhitzen der Flüssigkeit bis 100° zu vollenden. Es sind dies Körper von sehr unliebsamen Eigenschaften, deren Dämpfe die Augen aufs Heftigste angreifen. Sie besitzen keinen constanten Siedepunkt und zersetzen sich fortwährend unter Salzsäureabspaltung. Ob in diesem Produkt der von Hrn. Wurtz beschriebene Körper $C_4H_7ClO_2$ enthalten ist, bin ich weit entfernt, entscheiden zu wollen. In irgend einem Stadium des Versuchs wird sich dieser Körper vielleicht auffinden lassen, niemals ist derselbe aber das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd!

Ist es wirklich dem geschickten Experimentator gelungen, $C_4H_7ClO_2$ und Chloracetyl nachzuweisen, so sind dies Producte einer Nebenreaction. Das Hauptprodukt der äusserst glatten Reaction ist das Crotonchloral, wie wir es jetzt wohl mit einiger Sicherheit benennen können. Leider haben Dr. Pinner und ich, durch besondere Verhältnisse veranlasst, unsere Untersuchungen für kurze Zeit unterbrechen müssen, so dass wir noch mit dem völligen Abschluss derselben zurückhalten müssen. Einige Versuche von anderer Seite, über die in dieser Nummer berichtet ist, sowie eine Anzahl Reductionsversuche, die wir noch angestellt haben, lassen kaum einen Zweifel übrig, dass wir es mit der Crotonreihe zu thun haben. Behandelt man z. B. die Trichlorcrotonsäure mit Zink und wässriger Salzsäure, so findet man nach wenigen Stunden eine in schönen weissen Krystallen ausgeschiedene Säure wieder. Dieselbe besitzt einen eigen-

thümlich aromatischen Geruch, ist sehr flüchtig und lässt sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100°. Eine wässrige Lösung löst Brom sofort farblos auf, ein Zeichen für die ungesättigte Natur derselben. Unsere anfängliche Vermuthung, dass sie die chlorfreie Crotonsäure sei, wogegen allerdings auch schon der hohe Schmelzpunkt sprach, bestätigte die Analyse nicht. Hr. Sarnow, Assistent in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium, der mit einer eingehenden Untersuchung dieser Säure beschäftigt ist, hat folgende Zahlen gefunden:

| | Theorie. | Versuch. |
|---------------------|----------|----------|
| für $C_4H_5ClO_2$. | | — |
| Kohlenstoff | 39,83 | 40,16 |
| Wasserstoff | 4,15 | 4,50 |
| Chlor | 29,46 | 29,09 |
| Sauerstoff | — | — |

Danach ist sie also Monochlorcrotonsäure.

Mit Natriumamalgam scheint, wenn auch schwer, das letzte Chloratom gegen Wasserstoff austauschbar zu sein, wenigstens haben wir nach fortgesetztem Einwirken eine bei 76° schmelzende Säure erhalten, die nur noch wenig Chlor enthielt. Der gefundene Schmelzpunkt steht in sehr naher Beziehung zu dem von Kekulé erst kürzlich controlirten Schmelzpunkt der festen Crotonsäure (72°). In dem nächsten Wintersemester werden wir hoffentlich im Stande sein, alle noch offenen Fragen über diesen Gegenstand endgültig zu lösen.

224. Alexander Müller: Methoden der Wasseranalyse (II).

(Angekündigt in der Sitzung vom 25. Juli)

Das Hydrotimeter und den Gehalt der hydrotimetrischen Reagentien ziehe ich vor, auf 50 CC. statt 40 CC. zu analysirendes Wasser zu stellen. Mit Zugrundelegung eines Litergehaltes von 0,010 Gramm = 0,2 Milliatom Kalkcarbonat ($CaCO_3$ und $H = 1,0$ Grm.) für 1 hydrotimetrischen Grad, repräsentirt der Zusatz von 1 CC. irgend welcher Zehntel-Normallösung 10 Grade und jede gute Cubicentimeter-Bürette ist ein geeignetes Hydrotimeter, wenn sie nur gestattet, Bruchtheile eines Zehntelcubicentimeters, d. i. eines hydrotimetrischen Grades abzulesen.

Ueber den grossen Werth der auf dem Clarke'schen Princip in England, Deutschland und Frankreich aufgebauten Hydrotimetrie kann unter Unbefangenen kein Zweifel sein und hat sich Hr. Dr. H. Tromsdorff ein grosses Verdienst erworben, dadurch, dass er aufs Neue

zu allgemeinerer Benutzung derselben mit Wärme angeregt und selbst zu deren Vervollkommnung rüstig Hand angelegt hat^{*)}).

Die Anwendung einer so concentrirten Seifenlösung^{**)}, dass 0,1 CC. einem Grad entspricht, ist als ein wesentlicher Fortschritt zu begrüßen. Gleichwohl möge man von der Seifentitrirung nicht mehr erwarten, als sie wirklich leisten kann. Sie wie fast alle jetzt angewendeten hydrotimetrischen Methoden, ist ein chemischer Hinterlader, dessen Treffsicherheit keineswegs mit der Gebrauchsschnelligkeit Schritt hält und der in der Hand eines heissblütigen Schützen bei Lösung wissenschaftlicher Fragen mehr Schaden als Nutzen stiftet.

Ich beschränke mich heute auf die Discussion der hydrotimetrischen Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor.

Die Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile gründet sich auf den Härte-Unterschied, den ein gekochtes Wasser vor und nach Fällung mit einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbarium (oder Bariumnitrat), beziehentlich Silbernitrat zeigt.

Wenn in dem zu prüfenden Wasser mit geringem Magnesiagehalt der fragliche electro negative Bestandtheil dem vorhandenen Kalk einfach oder multipel äquivalent und der Ueberschuss des Fällungsmittels gering ist, fällt das Resultat bei gehöriger Fällungsdauer, geschickter Ausführung und Anbringung der nöthigen Correctionen für stattfindende Verdünnungen recht befriedigend aus; einen je kleineren Bruchtheil er aber von dem Gehalt an Kalk und besonders an Magnesia, sowie von dem zugesetzten Fällungsmittel ausmacht, um so mehr fällt seine Bestimmung innerhalb der unvermeidlichen Fehlergränze und wird bei sehr vielen Wassern völlig trügerisch; man gelangt sogar bisweilen zu negativen Werthen. Eine auxiliäre Verminderung aber der bleibenden Härte oder der durch den Ueberschuss des Fällungsmittels künstlich erzeugten, ist nicht immer möglich und jedenfalls umständlich.

Mit Recht empfiehlt darum auch H. Trommsdorff, den Chlorgehalt lieber durch directe Titration mittelst Silberlösung bei Gegenwart von Chromsäure zu bestimmen als auf Umwegen mittelst Seife.

Die erwähnte directe Titration lässt bei einiger Aufmerksamkeit den Chlorgehalt bis herunter zu 10 Milliontel annähernd finden.

Ich möchte jedoch, wo es sich um Statistik handelt, rathen, schon bei weniger niedrigem Chlorgehalt für die Titrirung eine grössere Menge Wasser, welche wenigstens 0,1 Milliatom oder 3,55 Mgrm. Chlor enthält, durch Verdampfung passend zu concentriren.

Wo eine noch grössere Genauigkeit angestrebt wird, verfare ich folgendermassen.

Eine genügende Wassermenge wird, nach gehöriger Concentrirung,

^{*)} „Die Statistik des Wassers und der Gewässer u. s. w.“ bei Hugo Neumann in Erfurt, 1869.

^{**)} Aus reiner Kaliseife bereitet, welche von H. Trommsdorff in Erfurt vorzüglich gut zu beziehen ist.

mit Salpetersäure angesäuert und heiss mit so viel Silberlösung gefällt, als die vorausgegangene Titrirung fordert (oder auch wird die titrirte Wasserportion selbst mit etwas Salpetersäure und einer äquivalenten Menge Salzsäure einige Zeit erwärmt). Nach völliger Klärung versetzt man einen kleinen Theil der Lösung mit (z. B. 0,25 oder 0,5 u. s. w. Zehntel Cubiccentimeter) Silberlösung, einen anderen mit äquivalenter Salzsäuremenge und beobachtet die Richtung und den Grad der Fällung.

Bei vorhandener Präponderanz giesst man die geprüften Theile zurück und halbirt das Ganze genau. Die eine Hälfte wird alsdann mit soviel desjenigen Reagens, welches (die stärkere) Trübung hervorgerufen hatte, versetzt, dass von ihm ein (geringer) Ueberschuss verbleibt. Darauf mischt man beide Hälften in verschiedenem Verhältniss, so dass die Mischungen in einer regelmässigen Stufenleiter die beiderseitigen Extreme mit ihren Ueberschüssen vermitteln. Aus 100 CC. Gesamtlösung erhält man z. B. 2 Hälften à 50 CC. No. I und No. V; indem man von jeder 20 CC. in ein auf 20 und 40 CC. graduirtes Probirröhrchen zusammengiesst, entsteht die Skalenummer III, und indem man je 10 CC. dieser Nummer mit 10 CC. einerseits von No. I, anderseits von No. V in einem auf 10 und 20 CC. graduirten Probirröhrchen mischt, entstehen No. II und IV mit je 20 CC. Lösung, gleichwie die andern Nummern.

Je nach der verfügbaren Flüssigkeitsmenge kann man selbstverständlich von irgend welcher Cubiccentimeterzahl ausgehen, z. B. auch von 25 CC. Gesamtlösung mit 5 CC. als Skalenmenge.

Nach vollständiger Klärung prüft man einen abgehobenen Theil zuvörderst von No. I und V auf ihren Reagensüberschuss und schreitet von da nach der entgegengesetzten Seite. Nach der Intensität der stattfindenden Reaction ist es leicht, die Nummer anzugeben, zwischen welche die neutrale Gränze fällt.

Dass die fragliche Methode genaue Resultate liefern muss, liegt auf der Hand. Sie scheint etwas umständlich, allein abgesehen davon, dass sie bei zahlreichen, gleichzeitig auszuführenden Analysen eine grosse Anzahl nummerirter Probirgläschen verlangt, sind die Handgriffe und Reactionen so einfach, dass irgend welche zuverlässige Person weit leichter darauf eingeübt werden kann, als auf eine befriedigende Gewichtsermittlung diffciler Niederschläge.

Ganz ähnlich verfährt man, *mutatis mutandis*, bei der Schwefelsäurebestimmung.

Bei schliesslicher Prüfung der Lösungsskale hat man Gelegenheit zu beobachten, dass es auch für Schwefelsäure und Baryt ein neutrales Gränzgebiet giebt, innerhalb dessen die Lösung durch einen Ueberschuss von sowohl Baryt als Schwefelsäure getrübt wird.

Leider hat man für geringe Schwefelsäuremengen (ca. 10 Mgrm.)

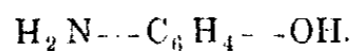
zur Zeit noch keine so bequeme Méthode, wie die der Chlor-Silbertitrirung, welche den Gehalt annähernd finden lässt, doch hoffe ich vermittelst Chromsäure, welche aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung den Baryt fast so vollständig als Schwefelsäure fällt, das gewünschte Ziel zu erreichen.

225. H. L. Buff: Zur Geschichte der Amidotoluylensulfosäuren.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Nach einer Beobachtung von R. Schmitt (Ann. Chem. Pharm. CXX, 129) giebt Amidophenylensulfosäure (Sulfanilidsäure, Amidobenzolsulfosäure) beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden Anilin. Hiernach wird also der Schwefelsäurerest beim Auseinanderfallen der Verbindung durch Wasserstoff ersetzt. Dieses ist auffallend, wenn in der Sulfanilidsäure der Schwefelsäurerest ein Wasserstoffatom des Benzolrestes substituirt, indem man in diesem Falle nach sonstigen Erfahrungen die Substitution des Schwefelsäurerestes durch den Wasserrest (OH) erwarten müsste.

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ giebt $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$
und nicht



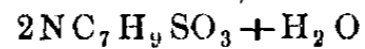
Da ich nicht an der Richtigkeit der Beobachtung von Schmitt zweifelte, mir die Sache aber für die Theorie der Substitutionsercheinungen wichtig genug erschien, um sie einer Prüfung zu unterwerfen, so habe ich die von E. Sell (Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 153) beschriebene Amidotoluylensulfosäure (Sulfotolylaminsäure, Amidotoluolsulfosäure), welche der Amidophenylensulfosäure entspricht, und deren Verhalten in der fraglichen Beziehung noch unbekannt war, dargestellt und mit Kalihydrat der trockenen Destillation unterworfen.

Bei der Darstellung der Amidotoluylensulfosäure nach der Methode von Hofmann und Buckton durch Einwirkenlassen von rauchender Schwefelsäure auf Toluidin erhielt Sell eine Säure in hellgelben Nadeln und geringe Mengen rhomboëdrischer Krystalle. Nur die ersteren wurden von Sell untersucht. Ich habe nun gefunden, dass beide Producte bei verschiedenen Operationen in wechselnden Mengen entstehen. Es sind isomere Säuren, von ganz wesentlich von einander abweichenden Eigenschaften.

Die rhomboëdrische Säure ist schwerer löslich in Wasser, als die nadelförmige, und sie ist fast unlöslich in Alkohol, worin die nadelförmige leicht löslich ist. Dieses Verhalten gegen Alkohol wurde zur Trennung der beiden Säuren benutzt.

Bei der Analyse der nadelförmigen Säure fand sich, dass sie Krystallwasser enthält, welches früher übersehen worden ist.

0.716 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.032 Grm. = 4.46 pCt. bei einem zweiten Versuche gaben 0.630 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz beim Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.0287 Grm. = 4.55 pCt. Hiernach sind zwei Moleküle der Säure mit einem Molekül Wasser verbunden, indem sich nach der Formel:



der Wassergehalt zu 4.59 pCt. berechnet.

Die nadelförmige Säure gab bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat ein braunes, in der Vorlage erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei etwas flüssige, dunkelgefärbte Substanz zurück blieb. Die heisse Lösung wurde durch ein feuchtes Filter filtrirt; beim Erkalten schieden sich farblose, nadelförmige Krystalle ab. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt, eingedampft und mit PtCl_4 vermischt, wobei eine reichliche Fällung gelber, glänzender Krystallblättchen eintrat.

Die nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 40° und erstarrten bei $37-38^{\circ}$.

Reines Tolidin derselben Art, wie zur Darstellung der Sulfosäure benutzt war, zeigte ein gleiches Verhalten gegen Wasser und gleiche Schmelz- und Erstarrungspunkte, wie die aus der Sulfosäure regenerirte Base. Das Platinsalz derselben enthielt 31.39 pCt. Platin, welche Menge genügend übereinstimmt mit der Berechnung für salzsaures Tolidin-Platinchlorid, welches 31.51 pCt. verlangt.

Hiernach giebt die nadelförmige Amidotoluylensulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Tolidin. Beim Kochen mit Kalilauge erleidet sie keine Zersetzung.

Die rhomboëdrische Säure wurde in hellgelben, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Sie erlitt beim Kochen mit Kalilauge ebenfalls keine Zersetzung.

0.6413 Grm. dieser Säure über CaCl_2 vollständig getrocknet ergaben beim Erhitzen auf 135° einen Verlust von 0.0556 Grm., wonach sich der Wassergehalt zu 8.67 pCt. berechnet.

Zur SO_3 bestimmung wurden 0.1755 Grm. Substanz mit Salpeter und Soda verbrannt und 0.219 Grm. SO_4Ba erhalten, diese entsprechen 42.79 pCt. SO_3 .

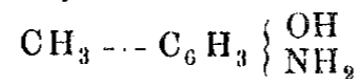
Nach diesen Bestimmungen kommt der rhomboëdrischen Säure die Formel $\text{NC}_7\text{H}_9\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche 8.73 pCt. Wasser und 42.78 pCt. SO_3 verlangt, zu.

Die Salze der rhomboëdrischen Säure sind meist leicht löslich in Wasser und krystallisiren schwierig.

0.3223 Grm. des bei 180° getrockneten Natriumsalzes geben 0.110 Grm. $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 11.10$ pCt. Na.

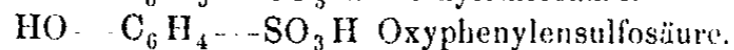
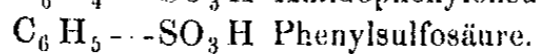
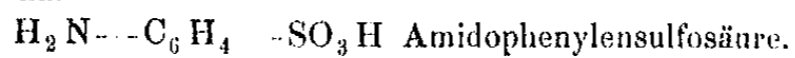
Die Formel $\text{NC}_7\text{S}_3\text{NaSO}_3$ verlangt 11.0 pCt. Na.

Bei der trockenen Destillation mit festem Kalihydrat gab diese Säure eine ölige Base, welche weder mit Säuren, noch mit Salzsäure und Platinchlorid ein für die Analyse geeignetes Salz gab. Vermuthlich ist diese Base ein Oxytoluidin:



Amidophenylsulfosäure und die beiden Amidotoluylen-sulfosäuren zerfallen beim Kochen mit Kalilauge nicht in Schwefelsäure und Anilin resp. Toluidin. Hiernach muss angenommen werden, dass sie den Schwefelsäurerest an Kohlenstoff und nicht an Stickstoff gebunden enthalten. Für diese Annahme spricht bei der Amidophenylsulfosäure auch noch der Umstand, dass sie in Phenylsulfosäure und Oxyphenylsulfosäure übergeführt werden kann.

Man hat:



Die Isomerie der beiden bekannten Amidophenyl- und Amidotoluylen-sulfosäuren ist ohne Zweifel bedingt durch verschiedene Stellung des Schwefelsäurerestes zum Ammoniakrest, resp. zum Ammoniak- und Methanreste im Benzolkerne dieser Verbindungen. Die Ursache, dass die eine Amidophenylsulfosäure und die eine Amidotoluylen-sulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht Oxyphenylamin und Oxytoluylenamin, sondern Anilin und Toluidin liefern, bleibt aber noch aufzuklären. Versuche zu diesem Zwecke werden in meinem Laboratorium ausgeführt.

Prag, Laboratorium des deutschen Polytechnicums.

216. L. Pfaundler: Ueber die Molekularwärmen der Schwefelsäurehydrate und deren Verbindungswärmen beim Mischen mit Wasser.

(Eingegangen am 3. August.)

Julius Thomsen hat bei Gelegenheit der Mittheilung seiner höchst interessanten und werthvollen Arbeiten im 13. Hefte dieser Zeitschrift auch drei Bestimmungen von Molekularwärmen der ersten 3 Schwefelsäurehydrate, die ich früher veröffentlicht hatte, in Vergleich gezogen.

Ich finde dadurch Veranlassung, spätere, genauere Resultate mitzutheilen, welche zwar im Wesentlichen nach derselben Methode, aber mit viel grösseren Substanzmengen angestellt worden sind.

| Temperatur- Intervall von 22° Cels. bis: | Wärmecapazität | | | Molekularwärme | | |
|---|--------------------------------|--|---|--------------------------------|--|---|
| | SH ₂ O ₄ | SH ₂ O ₄ +H ₂ O | SH ₂ O ₄ +2H ₂ O | SH ₂ O ₄ | SH ₂ O ₄ +H ₂ O | SH ₂ O ₄ +2H ₂ O |
| 60° Cels. | — | — | 0,442 | — | — | 59,228 |
| 70 - | — | 0,444 | 0,446 | — | 51,504 | 59,764 |
| 80 - | 0,355 | 0,447 | 0,450 | 34,790 | 51,852 | 60,300 |
| 90 - | 0,356 | 0,450 | 0,455 | 34,888 | 51,200 | 60,970 |
| 100 - | 0,358 | 0,454 | 0,459 | 35,084 | 52,664 | 61,506 |
| 110 - | 0,359 | 0,458 | 0,462 | 35,182 | 53,128 | 61,908 |
| 120 - | 0,360 | 0,461 | 0,466 | 35,280 | 53,476 | 62,444 |
| 130 - | 0,362 | 0,465 | 0,470 | 35,476 | 53,940 | 62,980 |
| 140 - | 0,364 | 0,469 | 0,474 | 35,672 | 54,404 | 63,516 |
| 150 - | 0,365 | 0,472 | 0,478 | 35,770 | 54,752 | 64,032 |
| 160 - | 0,367 | 0,475 | 0,482 | 35,966 | 55,100 | 64,588 |
| 170 - | 0,370 | 0,479 | — | 36,260 | 55,564 | — |
| 180 - | — | 0,482 | — | — | 55,912 | — |

Bei dieser Gelegenheit will ich auch noch die Resultate mittheilen, welche die Umrechnung der von mir früher veröffentlichten Verbindungswärmen*) auf die von ganzen Molekulargewichten entwickelten ergeben hat. Dabei ist wiederum das Molekulargewicht, wie früher für SH₂O₄ = 98, SH₂O₄ + H₂O = 116 u. s. w. gewonnen.

Wärmeentwicklung in Calorien (1 Grm. 1° Cels.) per Molekulargewicht.

| | | | |
|----|---|-----------------|-------|
| | SH ₂ O ₄ | mit Ueberschuss | 17754 |
| I. | SH ₂ O ₄ · H ₂ O | - | 10921 |
| | SH ₂ O ₄ · 2H ₂ O | - | 7617 |
| | SH ₂ O ₄ · 3H ₂ O | - | 6106 |
| | SH ₂ O ₄ · 4H ₂ O | - | 4844 |
| | SH ₂ O ₄ · 5H ₂ O | - | 3955 |
| | SH ₂ O ₄ · 6H ₂ O | - | 3241 |
| | SH ₂ O ₄ · ½H ₂ O | - | 13984 |
| | SH ₂ O ₄ · 1½H ₂ O | - | 9133 |
| | SH ₂ O ₄ · 2½H ₂ O | - | 6729 |

*) Festschrift zur 43. Naturforscherversammlung in Innsbruck 1869. Bei dieser Gelegenheit soll hier erwähnt sein, dass die daselbst enthaltene Untersuchung über die Wärmecapazität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums inzwischen Berichtigungen erfahren hat, worüber nächstens die Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie in Wien Ausführlicheres bringen werden. Auf die hier angeführten Zahlenwerthe hat dies jedoch keinen Einfluss.

| | | | |
|--|-------|---|------|
| SH ₂ O ₄ mit H ₂ O | 6833 | SH ₂ O ₄ .4H ₂ O mit H ₂ O | 889 |
| - - 2H ₂ O | 10137 | - - 2H ₂ O | 1603 |
| - - 3H ₂ O | 11647 | - mit Ueberschuss | 4844 |
| - - 4H ₂ O | 12910 | | |
| - - 5H ₂ O | 13798 | SH ₂ O ₄ .5H ₂ O mit H ₂ O . . . | 714 |
| - - 6H ₂ O | 14513 | - mit Ueberschuss | 3955 |
| - - Ueberschuss . | 17754 | | |
| | | SH ₂ O ₄ mit SH ₂ O ₄ . H ₂ O | 708 |
| SH ₂ O ₄ H ₂ O mit H ₂ O . | 3305 | - - - .2H ₂ O | 3528 |
| - - 2H ₂ O . | 4815 | - - - .3H ₂ O | 5614 |
| - - 3H ₂ O . | 6077 | - - - .4H ₂ O | 7365 |
| - - 4H ₂ O . | 6966 | - - - .5H ₂ O | 8252 |
| - - 5H ₂ O . | 7680 | | |
| - mit Uebersch. | 10921 | SH ₂ O ₄ .H ₂ O m. SH ₂ O ₄ .2H ₂ O | 272 |
| | | - - - 3H ₂ O | 1794 |
| SH ₂ O ₄ .2H ₂ O mit H ₂ O | 1510 | - - - 4H ₂ O | 2308 |
| - - 2H ₂ O | 2772 | - - - 5H ₂ O | 2664 |
| - - 3H ₂ O | 3661 | | |
| - - 4H ₂ O | 4376 | SH ₂ O ₄ .2H ₂ O m. SH ₂ O ₄ .3H ₂ O | 266 |
| - mit Uebersch. | 7617 | - - - 4H ₂ O | 248 |
| | | - - - 5H ₂ O | — |
| SH ₂ O ₄ .3H ₂ O mit H ₂ O | 1262 | - - - 6H ₂ O | 1169 |
| - - 2H ₂ O | 2151 | | |
| - - 3H ₂ O | 2366 | SH ₂ O ₄ .3H ₂ O mit SH ₂ O ₄ .4H ₂ O | — |
| - mit Uebersch. | 6106 | - - 5H ₂ O | 373 |

Diese Zahlen sind sämmtlich nach bekannten Prinzipien aus der unter I. angeführten Zahlengruppe berechnet worden.

Correspondenzen.

227. Ch. Friedel, aus Paris am 13. Juli. *)

Sitzung der Academie vom 27. Juni 1870.

Die HH. Cahours und Gal haben ihre Arbeit über Platin-Derivate des Triäthylphosphins fortgesetzt. Die früher beschriebene Verbindung $[P(C_2H_5)_3PtCl_2]$ schmilzt bei 150° und kann auf 250° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Ihr specifisches Gewicht ist 1,5 bei 10°.

*) In Correctur verzögert.

Wird dieser Körper in alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so verwandelt er sich vollständig in die weisse Modification, die gut krystallisirt.

Die Verbindung $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{PtCl}_2$ löst sich in der Siedhitze in Wasser, dem man Triäthylphosphin zugesetzt hat, und diese Lösung setzt farblose prismatische Krystalle ab, wenn man sie rasch eindampft. Der neue Körper $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{PtCl}_2$ verliert langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° Triäthylphosphin und verwandelt sich in die weisse Modification des ersten Körpers.

Mit Silbersalzen tritt die Verbindung in doppelte Zersetzung unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung der entsprechenden Salze. Mit Silberoxyd behandelt giebt sie eine alkalische Lösung, welche mit Salzsäure den ursprünglichen Körper wieder erzeugt.

Sie verbindet sich mit Platinchlorid zu einem in Alkohol schwer löslichen Doppelsalz, welches gut ausgebildete braune Krystalle bildet und die Formel $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{PtCl}_2 + \text{PtCl}_4$ besitzt. Das entsprechende Goldsalz ist ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Das Chlorpalladium verhält sich gegen Triäthylphosphin wie Platinchlorid; der entstehende Körper $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{PdCl}_2$ ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in Alkohol und Aether und krystallisirt in grossen schwefelgelben (aus Aether in bernsteingelben) Prismen. Wasser, welches Triäthylphosphin enthält, löst ihn zu einer farblosen Flüssigkeit, die kein Chloroplatinat bildet und beim Kochen unter Verlust von Triäthylphosphin das Palladiumsalz unverändert absetzt. Es bildet sich also hier keine isomere Modification wie beim entsprechenden Platinsalz.

Eine Lösung von Goldchlorid wird bei 100° durch Triäthylphosphin entfärbt und setzt ein weisses Krystallpulver ab, welches aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt. Dessen Zusammensetzung wird durch die Formel $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3\text{Au}_2\text{Cl}_2$ ausgedrückt.

Hr. Henry giebt eine neue Methode der Darstellung organischer Chlorbromverbindungen, die schon in diesen Berichten verzeichnet ist.

Die HH. Friedel und Ladenburg beschreiben ihre Versuche über Darstellung der Silicopropionsäure, deren Resultate sie schon der chemischen Gesellschaft vorgelegt haben. (No. 1 S. 15.)

Hr. Dumas hält es für möglich, dass der Gehalt mancher Kieselarten an organischen Bestandtheilen durch organische Kieselkörper bedingt ist.

Hr. Thenard hat beobachtet, dass die Huminsäuren mit Ammoniak verschiedene, sehr beständige Verbindungen eingehen (sie verlieren erst bei 1000 bis 1200° vollständig ihren Stickstoff), die sich mit Kieselsäure verbinden. Die neuen Säuren lösen sich augenblicklich selbst in sehr verdünnten Alkalien und können aus den entstandenen Salzen wieder unverändert abgeschieden werden. Die Verbindungen

der Huminsäure mit Ammoniak nehmen desto mehr Kieselsäure auf, je mehr Ammoniak sie enthalten, und ganz reine Huminsäure hat fast ganz diese Fähigkeit verloren.

Hr. Thenard glaubt, dass die neuen Säuren sich auch im Boden bilden, da derselbe ja alle nöthigen Elemente enthält, und dass sie eine grosse Rolle in der Vegetation spielen.

Hr. Schützenberger hat einige Phospho-Platinverbindungen untersucht; es wird weiter unten von dieser Arbeit die Rede sein.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 1. Juli.

Hr. Carles theilt mit, dass die Oxalsäure sich schon bei 100° in Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt, wenn man einen Gasstrom durch ihre Lösung leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Zersetzung statt. Hr. Carles hat die Versuche mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gemacht.

Hr. Petit giebt einige Reactionen des Albumins aus Eiweiss an. Fast alle unorganischen und organischen Säuren verhindern die Coagulation des Albumins bei 100° und in verdünnter Lösung. Zugleich nimmt das Rotationsvermögen beim Erhitzen zu (es stieg von 2° auf 7°) und Kali oder Ammoniak füllen jetzt vollständig das Albumin noch ehe der Sättigungspunkt erreicht ist. Alkalien bringen ähnliche Veränderungen hervor; wenn man zu einer Albuminlösung etwas Kali setzt, und dieses sofort wieder mit Essigsäure neutralisirt, so füllt die ganze Menge Albumin nieder. Hr. Petit hat noch beobachtet, dass Knochenkohle das Albumin aus saurer, neutraler und alkalischer Lösung wegnimmt.

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung kündigt Hr. Gautier an, dass er sich schon seit längerer Zeit ebenfalls mit Albumin beschäftigt, und er theilt trotz ihrer Unvollständigkeit die erhaltenen Resultate mit, weil viele Chemiker auf demselben Gebiet arbeiten.

Hr. Gautier hat Hühnereiweiss angewendet, welches er mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit wenig Essigsäure versetzt, und während 6 Tagen bei 6° der Dialyse unterworfen hatte. Die Essigsäure hat den Zweck, eine kleine Menge caseinartiger Substanzen zu entfernen. Die erhaltene Flüssigkeit enthielt auf 100 Theile festes Albumin 0,5606 Theile Asche. Sie fängt schon bei 46° an sich zu trüben und scheidet wenig Flocken bis 56° aus; zwischen 57° und 63° beobachtet man dann eine erste, ziemlich bedeutende Coagulation. Von 63° an nimmt die Menge Albumin, welche sich bei jedem Grad abscheidet, bedeutend ab; bei 71° wird sie wieder grösser und erreicht ein zweites Maximum bei 74° . Ueber 75° coagulirt nur sehr wenig, und von 85° an gar nichts mehr. Diese Coagulationen verlangen eine gewisse Zeit, um vollständig zu sein, und um Alles bei

einer gewissen Temperatur coagulirbar niederschlagen, muss man längere Zeit die Flüssigkeit bei dieser Temperatur erhalten.

Die Mengen Albumin, die sich bei den beiden Maximen ausscheiden (gegen 63° und 74°), stehen nach einem Versuch im Verhältniss von 1:5,2.

Es scheinen demnach 2 Albumine zu existiren, die sich durch ihre Coagulationstemperatur unterscheiden; auch im Rotationsvermögen differiren sie. Das erstere (bei 63° coagulirbar) besitzt ein moleculares Rotationsvermögen von 42°. Diese Zahlen können nicht als sehr sicher bestimmt betrachtet werden, da Hr. Gautier bis jetzt nur einen Versuch gemacht hat.

Neben diesen beiden Albuminen enthält das Hühnereiweiss noch eine Proteinsubstanz, welche die Eigenschaften des Caseins besitzt, und eine in Wasser lösliche, durch Wärme nicht coagulirbare Substanz, welche die Reactionen des Lactoproteins zeigt.

Wenn man Albumin mit Wasser auf 140° erhitzt, so zerlegt es sich in zwei Theile, einen unlöslichen, noch nicht untersuchten, und einen löslichen, welcher durch Wasser aufeinanderfolgende Veränderungen erleidet. Die Lösung enthält 1) eine durch Essigsäure fällbare Substanz, die viele Aehnlichkeit in ihren Reactionen mit dem Casein zeigt; 2) einen Körper, der durch essigsaures Kupfer ausgefällt wird, dessen Kupferverbindung in Wasser vollkommen unlöslich ist, und schon unter 100° schmilzt. Der freie Körper ist in Wasser löslich, wird von Salzsäure nicht gefällt und giebt mit Platinchlorid einen braunen Niederschlag. Er scheint in die Familie des Hypoxanthins zu gehören.

Die Waschwasser des grünen Kupfersalzes lassen beim Eindampfen eine Proteinsubstanz zurück, welche theilweise in Alkohol löslich ist und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt wird.

Diese Thatsachen bestätigen theilweise die Resultate von Mulder und Baumhauer*) und die neueren Untersuchungen von W. Schmidt**).

Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwandelt auch das Albumin (man muss seine Fäulniss verhüten) nach langer Zeit in einen uncoagulirbaren Körper, der aber weder durch Essigsäure, noch durch essigsaures Kupfer gefällt wird.

Hr. Gautier hält es für sehr wahrscheinlich, dass das Albumin des Eies ein Alkalisalz ist und dass seiner Coagulirung die Verdrängung der Basis durch Wasser vorhergeht; das Albumin von Wurtz wird dann die Säure.

Er verfolgt seine Untersuchungen.

*) Siche Gerhardt, *Traité de Chimie organique* IV, p. 486.

***) *Zeitschrift für analytische Chemie* Bd. VIII, S. 130.

Hr. Schützenberger theilt seine ferneren Untersuchungen über die Phosphor-Platinverbindungen mit. Der Körper $\text{P}\text{Cl}_3\text{PtCl}_2$ giebt mit Wasser eine dreibasische Säure $\text{P}(\text{OH})_3\text{PtCl}_2$ und mit Alkohol den Aethyläther dieser Säure. Dieser Körper krystallisirt in grossen durchsichtigen, gelben Krystallen, die sich in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser lösen. Er verhält sich wie die Chlorverbindung eines zweiatomigen Radicals $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Pt}$, dem der Verfasser dem Namen Trioxäthyl-Phosphoplatin beilegt. In der That wirkt die Chlorverbindung in alkoholischer Lösung auf Silber-salze unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung der entsprechenden Salze des Trioxäthyl-Phosphoplatins. Mit Baryt giebt sie einen schwarzen Niederschlag des Hydrats. Das freie Radical, erhalten durch Einwirkung von Zink auf die alkalische Lösung der Chlorverbindung, Verdampfen des Alkohols und Entfernen des Chlorzinks durch Wasser, bildet eine braune, schmierige Masse, welche der oben. gegebenen Formel entsprechend zusammengesetzt ist und mit Chlor das ursprüngliche Chlorür erzeugt.

Aus Amylalkohol und $\text{P}\text{Cl}_3\text{PtCl}_2$ erhält man eine ähnliche Amylverbindung.

Die Verbindung $\text{P}_2\text{Cl}_6\text{PtCl}_2$ aus PCl_3 und $\text{P}\text{Cl}_3\text{PtCl}_2$ zersetzt sich mit Wasser und liefert eine sechsbasische Säure $\text{P}_2(\text{HO})_6\text{PtCl}_2$, welche krystallisirt.

Wenn man das Wasser durch Alkohol ersetzt, so erhält man den Aethyläther $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{PtCl}_2$, welcher eine gelbe ölige Flüssigkeit darstellt.

Das entsprechende Radical, Hexoxäthyl-phosphorplatin $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{Pt}$ und die Salze werden wie oben dargestellt.

Das Chlorür des Trioxäthyl-phosphorplatins verbindet sich mit PCl_3 zu einem Körper $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Cl}_3\text{PtCl}_2$, der krystallisirt und mit Wasser eine Säure $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{OH})_3\text{PtCl}_2$ giebt. Die drei beschriebenen Säuren geben mit Zink behandelt, braune Flüssigkeiten, die wahrscheinlich die entsprechenden Radicale enthalten.

Der Verfasser setzt diese Untersuchungen fort und beschäftigt sich zugleich mit dem Phosphorplatin; er bemerkt noch, dass die erhaltenen Körper ganz analog den Salzen von Magnus, Reiset, Gros etc. sind.

Hr. Schützenberger hat auch die Einwirkung des Aethylens auf das Chlorid des Platino-Carbonyls COPtCl_2 untersucht. Bei 100° erhält man eine braune Masse $\text{C}_2\text{H}_3\text{PtClCO}$, die bei 200° sich zersetzt und einen glänzenden, leicht zerreibbaren Rückstand lässt, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{C}^2\text{H}^2\text{Pt}^2$ entspricht.

Akademie der Wissenschaften, Sitzung vom 4. Juli.

Hr. H. Ste. Claire Deville theilt nochmals über die Wirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyd mit. Eisenoxydoxydul, bereitet durch Durchleiten von Wasserdampf über reducirtes Eisen bei 800°, wurde in Porcellanröhren der Einwirkung reinen Wasserstoffs ausgesetzt. Der Druck des feuchten Wasserstoffs wird bald constant bei einer gewissen Temperatur, und nimmt ab, wenn die Temperatur zunimmt. Die Resultate sind ganz gleich denen, die man mit Wasserdampf und Eisen erhält, wie gross auch die Menge des Oxyduloxyds zu der des Wasserstoffs sei.

Hr. Deville hat auch Eisen einen Monat lang, ohne Unterbrechung, auf 440° (im Schwefeldampf) in einem Wasserdampfstrom erhitzt. Nach dieser Zeit entwickelte sich kein Wasserstoff mehr. Das Oxyd ist schwarz, magnetisch, giebt mit Chlorwasserstoffsäure keinen Wasserstoff, und hat eine Zusammensetzung, die der Formel $\text{Fe}^4\text{O}^5 = 2\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ entspricht.

Von Hrn. A. W. Hofmann ist eine Erwiderung auf Hrn. Ciocz's Prioritäts-Reclamation eingegangen.

Hr. Béchamp behauptet, Alkohol durch die Gährung des essigsauren Natriums, des oxalsauren Ammoniums und sogar des destillirten Wassers erhalten zu haben. Nach ihm ist in den zwei ersten Fällen wahrscheinlich eine Zersetzung des Wassers anzunehmen. Im letzten glaubt er, dass die Pilze, die sich zuerst gebildet, nachher eine Zersetzung erlitten haben unter Bildung des vorgefundenen Alkohols.

228. K. O. Čech, aus Prag, den 20. Juli.

Nachdem ich in No. 6 dieser Berichte laufenden Jahres den Fund eines neuen uranhaltigen Minerals signalisirte, ist es mir nun möglich nach einer Analyse des Hrn. Prof. Dr. E. Borický das von Hrn. Freyn, Assistenten bei den gräf. Waldstein'schen Hüttenwerken in Sedlec bei Pilsen und mir entdeckten Minerals, und nach erfolgter Bestimmung desselben durch Hrn. Prof. J. Krejčí Näheres über diesen Fund mitzutheilen. Das Mineral ist von Hrn. Krejčí als „Uranotil, ein neuer Fund aus Welsendorf in Baiern“ in die mineralogische Literatur eingeführt worden.

Auf der dunkelblauen, nach Antozon riechenden Varietät des Welsendorfer Fluorits (Wyruboff, Bull. de la soc. chimique de Paris 1866, p. 16 und Wyruboff, Bull. de la soc. imp. de naturalistes de Moscou XXXIX. 3, sowie auch Schönbein, Naturf. Ges. zu Basel III, 408), welcher im Hochofenbetrieb zu Sedlec beim Schmelzprocess der Erze verwendet wird, finden sich sehr sporadisch gelbe

strahlenförmige Nadelgruppen und feine Fasern von gleicher Farbe, entweder in Form von sammetartigen Beschlägen auf den Drusenflächen oder in Form von Körnern an verschiedenen Stellen des Fluorits vertheilt. Dies ist ein bisher unbekanntes Auftreten von uran- und kalkhaltigem hydratisirtem Silicat, ähnlich dem Uranophan (Jahrb. d. d. geolog. Ges. 1859 p. 384 und Jahrb. d. d. geolog. Ges. 1869 p. 92), welches bisher als das einzige bekannte, in der Natur auftretende uranhaltige Silicat angesehen wurde.

Uranotil krystallisirt in gelben, durchscheinenden Nadeln des orthorhombischen Systems [$\infty P(m) \cdot \infty P\infty \cdot (m)P\infty$] oder in feinfaserigen Strahlen von seidenartigem Glanze, lichtem Strich, Dichte = 3.9.

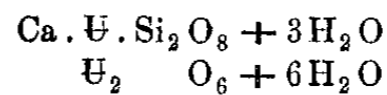
Er löst sich leicht in warmer Salzsäure und scheidet Kieselsäure aus, welche in feinen seidenglänzenden Härchen wahrnehmbar ist. (Aehnlich verhält sich die Kieselsäure, welche man aus dem Chrysotil ausscheidet. Kobell, N. Jahrb. f. Min. 1866, 569.) Mit Schwefelwasserstoff entsteht ein unbedeutender Niederschlag, hauptsächlich Schwefelblei (aus beigemengtem Bleiglanz) enthaltend; der mit Ammoniak entstandene Niederschlag (Uranoxydhydrat) löst sich in kohlensaurem Ammoniak bis auf einen geringen Rückstand (Thonerde und Eisenoxyd); in der Lösung, aus welcher Uran gefällt wurde, ist blos Kalk und eine Spur Magnesia enthalten.

Uranotil schmilzt nicht vor dem Löthrohre, sondern schwärzt sich, die einzelnen Fasern aber bleiben unversehrt.

Das Mittel aus drei Analysen des Uranotils zeigt folgende Zusammensetzung:

| | | |
|--------------------------------|---|--------------|
| aq | = | 12.666 . . . |
| SiO ₂ | = | 13.781 |
| PO ₅ | = | 0.448 |
| U ₂ O ₃ | = | 66.752 |
| Fe ₂ O ₃ | } | = 0.511 |
| Al ₂ O ₃ | | |
| CaO | = | 5.273 |
| | | 99.43 |

wonach sich die Formel $3U_2O_3 \cdot CaO \cdot 3SiO_2 + 9HO$ ergibt. Diese kann als



aufgefasst und in die VI. Gruppe der Silicate nach Rammelsberg, also nahe dem Thompsonit, eingereiht werden.

229. L. Schad, aus Warrington am 24. Juli.

No. 2756. A. Seyferth, Braunschweig: „Reinigung von Zucker und Syrup“. — Datirt vom 22. September 1869.

Der Erfinder mischt in der Vacuumpfanne 100 Theile einer concentrirten Zuckerlösung von 28—42° Baumé mit 3—15 Theilen einer Lösung von schwefliger Säure, die nicht mehr als 1—1½ Proc. Säure enthält. Die Mischung wird hierauf zur nöthigen Concentration gebracht, wobei die schweflige Säure vollständig entweicht. Die Zuckerlösungen bekommen durch diese Behandlung einen so reinen Geschmack, wie er selbst durch Anwendung grosser Mengen Thierkohle nicht zu erreichen ist, besonders verschwindet auch der unangenehme Geschmack der aus Runkelrüben erhaltenen Zuckerlösungen vollständig.

No. 2818. A. Poirrier, C. Bardy und C. Lauth, Paris: „Grüne Farbe“. — Datirt vom 28. September 1869.

Diese Erfindung besteht in der Darstellung einer neuen grünen Farbe, genannt „Pariser Grün“, welche man erhält durch Einwirkung von oxydirenden Substanzen, wie Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder deren Salze, Chlorsaure Salze, Arsensäure etc. auf Benzyl- und Dibenzyl-Anilin, Toly- und Ditoly-Anilin, Benzyl- und Dibenzyl-Toluidin, Toly- und Ditoly-Toluidin oder Mischungen derselben.

No. 2890. J. Kircher und E. Ebner, Stuttgart: „Druckerschwärze“. — Datirt vom 5. October 1869.

Aus der Lösung eines Eisenoxydsalzes wird das Eisenoxyd mit Hilfe von Kali, Natron, Kalk oder Magnesia niedergeschlagen und gut gewaschen. Dem Niederschlag wird nun entweder nur Gallussäure zugesetzt, wodurch eine Sepiafarbe erhalten wird, oder eine Mischung von gleichen Theilen Gallus- und Gerbsäure, wodurch ein tiefes Schwarz entsteht.

Die so erhaltenen Farben werden gut gewaschen, getrocknet und mit Leinölfirnis verrieben, und sind dann zum Gebrauch fertig.

No. 3318. W. H. Perkin, Sudbury: „Farbsubstanz“. — Datirt vom 18. November 1869.

Der Erfinder behandelt gechlortes Anthracen mit Schwefelsäure unterwirft das Product zuerst der Einwirkung eines passenden Oxydationsmittels und erhitzt es dann mit kaustischem Kali oder Natron, um den Farbstoff zu erhalten.

Gebromtes Anthracen kann statt des gechlorten Anthracens angewendet werden, oder auch eine Mischung beider.

No. 3451. Th. Reissig, Manchester: „Farbstoff“. — Datirt vom 29. November 1869.

Diese Erfindung besteht in der Darstellung einer neuen Amidverbindung aus Carbonsäure, die auf das Zeug gebracht, und auf passende Weise oxydirt, verschiedene Schattirungen von Braun oder Schwarz liefert. Der Patentinhaber bereitet zuerst Binitrophenol und führt dieses durch nascirenden Wasserstoff in die neue Amidverbindung über.

No. 3675. A. C. Girard und G. E. C. de Laire, Paris: „Farbstoffe“. — Datirt vom 18. December 1869.

Dies Patent bezieht sich erstens auf die Darstellung neuer farbloser Substanzen, die erhalten werden durch Einführung von aromatischen Alkoholradicalen, wie Benzyl, Tolyll etc. in secundäre Monamine, wie Methylanilin, Methyltoluidin, Diphenylamin, Ditolylamin oder deren Homologe.

Der zweite Theil dieser Erfindung hat zum Zweck die Ueberführung dieser farblosen Körper in Farbstoffe mit Hülfe von Oxydationsmitteln.

230. O. Meister: Auszug aus dem Protocoll der Chemischen Gesellschaft in Zürich*).

(Eingegangen am 20. August.)

Sitzung vom 4. Juli.

Hr. Prof. Merz hielt einen Vortrag über Darstellung der Naphtoesäure im Grossen; eine ausführliche Abhandlung darüber ist der Redaction Ihrer Gesellschaft bereits zugeschickt worden.

Sodann machte Hr. Prof. Bolley Mittheilung von zwei ihm kürzlich bekannt gewordenen groben Verfälschungen: a) Ein in England fabricirtes Baumwolltuch, dessen Verkaufspreis kaum den des dazu verwendeten Garns erreicht, enthält Kettfäden, die so stark geschlichtet sind, dass das Gewicht der Schlichte etwa 25% vom Gewichte des Tuches beträgt. Die hauptsächlich aus Stärkemehleleister bestehende Schlichte enthält aber eine thonige Substanz, die beim Einäschern des Tuches im Gewicht von ungefähr 5% zurückbleibt. Die Einschlagfäden sind frei von diesen Beimengungen. b) Eine in eine schweizerische Appreturanstalt gelieferte Stärke-

*) Die bisher in Zürich bestehende „Chemische Harmonika“ hat sich Anfangs des Sommers aufgelöst. An ihre Stelle ist eine „Chemische Gesellschaft“ getreten; der Präsident derselben, Hr. Prof. Wislicenus, kündigt an, dass die Gesellschaft regelmässig durch ihren Schriftführer das officielle Protocoll ihrer Sitzungen, soweit dasselbe neue wissenschaftliche Mittheilungen enthält, zur Veröffentlichung in den „Berichten“ einsenden werde. W.

mehlsorte enthält nach der im chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnicums vorgenommenen Untersuchung 16,9% Gyps.

2) Derselbe giebt vorläufigen Bericht von einer neu aufgefundenen Methode der Nitrierung gewisser aromatischer Substanzen in weingeistiger Lösung, welches Verfahren, wenn auch nur auf eine beschränkte Zahl von Körpern anwendbar, zu Producten führt, die sich viel leichter und schneller reinigen lassen, als die der gebräuchlichen Methoden, und zugleich in reichlicherer Menge erhalten werden.

Unter denselben sind einige Nitroproducte des Phenols und ein Nitroanthracen, welche besondere Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen, und über welche, sowie über einzelne Derivate derselben in der nächsten Versammlung ausführlicher berichtet werden soll.

Sitzung vom 1. August.

1) Hr. Prof. Wislicenus gab neue, hier nur in ihren Hauptzügen referirbare Mittheilungen über die aus der β Jodpropionsäure entstehende Oxypropionsäure. Um seine früher (Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 683) ausgesprochene Meinung, die Beilstein'sche Hydracrylsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ existire überhaupt nicht, völlig sicherzustellen, unterwarf der Vorsitzende die genau nach Beilstein's Vorschrift wiederholt dargestellte Hydracrylsäure, welche mit grösster Vorsicht in ihr neutrales Natriumsalz übergeführt wurde, einer eingehenden Untersuchung. Neben dem Hauptproducte, dem aus heissem absoluten Alkohol leicht krystallinisch gewinnbaren früher beschriebenen Natriumsalze $C_3H_5NaO_3$, resultirt ein geringer, in starkem Weingeist sehr schwer löslicher Rückstand, dessen Natriumgehalt zu etwa 23% gefunden wurde ($C_{12}H_{19}Na_3O_{11}$ würde 17,29% verlangen). Derselbe besteht aus den Natriumsalzen dreier Säuren, welche zum Theil sehr schwierig von einander trennbar sind.

Das Natriumsalz der einen ist selbst in verdünntem Alkohol vollständig unlöslich, sehr zerfliesslich und giebt mit den Lösungen der Salze von Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Pb, Ag etc. amorphe, absolut unlösliche Niederschläge. Das Kupfer-, Silber-, Blei- und Bariumsalz führten übereinstimmend zu der Formel $C_6H_8M_2O_5$. Die Säure ist zweibasisch und der Adipinäpfelsäure isomer, wahrscheinlich eine Paradipimalsäure.

Die Natriumsalze der beiden andern Säuren sind in verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer, aber doch in verschiedenem Grade löslich. Das eine von Alkohol noch am leichtesten aufgenommene ist Natriumacrylat, und zwar, wie das Blei- und das Silbersalz auswies, das Salz der gewöhnlichen Acrylsäure; — das andere hat die Formel $C_6H_8Na_2O_5$, ist also mit der oben vorläufig als Paradipimalsäure bezeichneten Säure isomer, indessen luftbeständiger und giebt mit Barium- und Calciumsalzen keine Fällung,

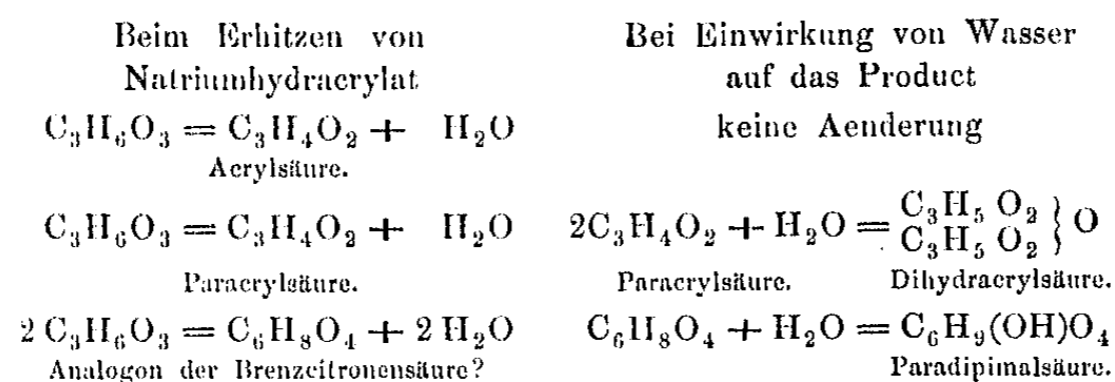
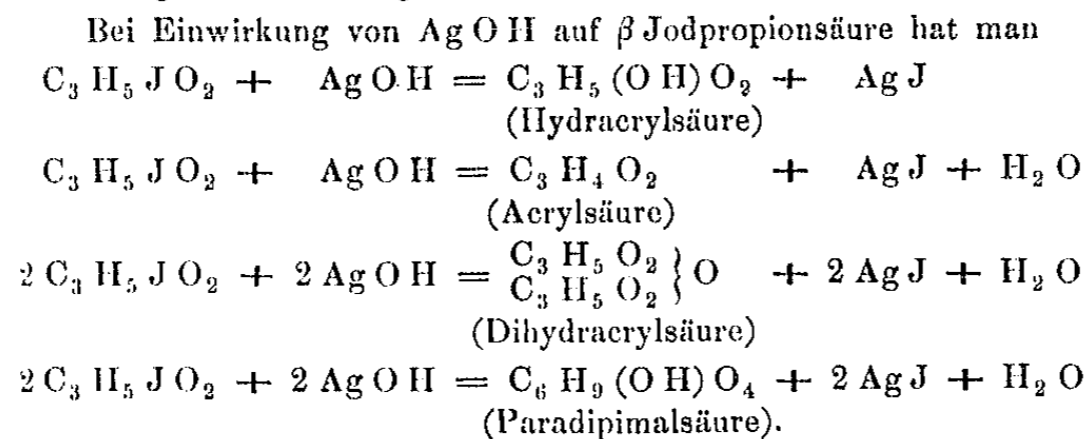
wohl aber mit Bleisalzen — indessen wird der Niederschlag durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Indem der Vortragende für die β Oxypropionsäure den Namen Hydracrylsäure beibehält, da sie es ist, die für sich oder als Bleisalz bei der trockenen Destillation Acrylsäure liefert, und weil sie mit der Aethylenmilchsäure nicht in allen Punkten übereinstimmt, bezeichnet er die des letzterwähnten Natriumsalzes als Dihydracrylsäure. Mit Jodwasserstoff von 1,6 spec. Gewicht auf 120° erhitzt, wird sie ebenso wie die Hydracrylsäure und Acrylsäure in β Jodpropionsäure zurückverwandelt. Auch die aus Acrolein dargestellte Acrylsäure lässt sich so leicht in β Jodpropionsäure überführen, die Paradipimalsäure dagegen nicht. Letztere sollte sich, wenn die vom Vortragenden gemachte Voraussetzung richtig ist, durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstofflösung in Adipinsäure überführen lassen; Hr. Wislicenus ist mit diesen Versuchen beschäftigt.

Die Angaben von Socoloff über das Calciumsalz der als Hauptproduct auftretenden Hydracrylsäure $C_3H_5O_3$ fand der Vortragende bestätigt, kann sich aber immer weniger der Ansicht von Socoloff, es liege in ihr der Aldehyd der Glycerinsäure vor, anschliessen. Das eine von Socoloff angeführte Argument für diese Interpretation, die Bildung eines Niederschlages beim Vermischen des Kalksalzes mit saurem Calciumsulfit, beruht auf einem vollständigen Irrthum. Der Niederschlag entsteht zwar, ist aber nichts anderes als das fast unlösliche Calciumsulfit; auch Calciumacetat giebt ihn mit saurem Calciumsulfit neben freier Essigsäure.

Seine früher den Beobachtungen von Wichelhaus und von Richter beistimmende Angabe über die sehr geringe Krystallisations-tendenz des Zinksalzes corrigirt der Vortragende jetzt durch den Nachweis, dass dieselbe ebenso wie bei dem Calciumsalz im Gegentheil ausserordentlich gross ist. Die Ursache des bisherigen Uebersehens dieses Verhaltens ist einfach die, dass die Lösungen stets bis zum Syrup, d. h. bis zum fast völligen Mangel an Krystallwasser verdampft wurden. Es wurden vom Vortragenden in der That prachtvolle Krystallisationen des ausserordentlich löslichen Salzes $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ vorgelegt. Das Salz schmilzt schon unter 60° im Krystallwasser und krystallisirt nicht mehr, sobald ein wesentlicher Theil desselben ausgetrieben wird, wohl aber sehr leicht, wenn man denselben wieder zusetzt; ebenso verhält sich das Calciumsalz.

Auch über das früher schon mitgetheilte Verhalten des Natriumsalzes der Hydracrylsäure bei höherer Temperatur (Corresp. vom 1. März a. c. S. 243) machte der Vortragende weitere Mittheilungen. Das durch Erhitzen desselben entstehende rohe Paracrylat muss ein Gemisch von drei Salzen sein, denn nach dem Behandeln mit Wasser lässt sich das unter starker Erwärmung entstehende Product zerlegen

in gewöhnliches Acrylat, das Natriumsalz der Dihydracrylsäure und das der vorläufig als Paradipimalsäure bezeichneten Säure. Das über die studirten Vorgänge gewonnene Resultat lässt sich also durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Seine theoretischen Ansichten über diesen Gegenstand wird der Vortragende später darlegen, sobald seine Arbeiten über die drei Modificationen der Milchsäure, welche er jetzt annehmen muss, sichereres Material ergeben.

2) Hr. Prof. Bolley gab einige weitere Resultate aus seiner angefangenen Untersuchung über Nitrirung aromatischer Körper in weingeistiger Lösung.

Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2 — 3 Mol. Salpetersäure am Rückflusskühler scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein braunrothes Oel aus, das nach einigem Stehen gelbe Krystalle absetzt, die, vom Oel befreit und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt, sich nach Analyse und Eigenschaften als Dinitrophenol erwiesen; Schmelzpunkt 105° (Laurent 104°). — Das Oel scheint, der Analyse zufolge, ein Gemenge von Mono- und Dinitrophenolen zu sein.

Erhitzt man in Weingeist gelöstes Anthracen mit Salpetersäure (gleiche Moleküle), so färbt sich die Flüssigkeit roth und nach längerem Erhitzen scheidet sich allmählig ein rother krystallinischer Körper aus (80 pCt. des angewandten Anthracens), der schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol ist. Zwischen zwei

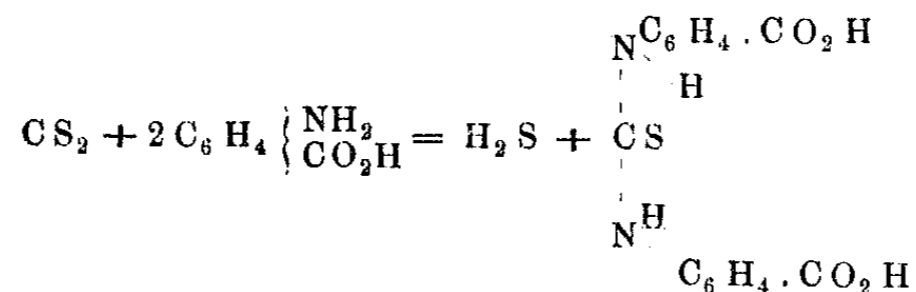
Uhrgläsern erhitzt, sublimirt er in rothen Nadeln, die dem sublimirten Alizarin täuschend ähnlich sehen; aus heisser alkoholischer Lösung schießt er in sternförmig gruppirten Nadeln an. Die auf beiderlei Art dargestellten Krystalle stimmen genau zu der Formel des Mononitroanthracens $C_{14}H_9(NO_2)$. Es ist diese Thatsache um so interessanter, als bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen nicht die reinen Nitroproducte entstehen (Ann. d. Chem. S. 264).

Aus diesem Nitroproduct wird voraussichtlich durch Reduction ein dem Anilin entsprechendes Amidoderivat des Anthracens zu erhalten sein. Mit Zink und Kalilauge längere Zeit erhitzt, färbt sich die Flüssigkeit anfangs dunkelroth, später gelb, und es lässt sich durch Ausziehen mit heissem Weingeist und Füllen mit Wasser und Salzsäure ein Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol ist und durch Sublimation farblose Blättchen liefert.

Neben dem erwähnten Mononitroanthracen entsteht gleichzeitig, namentlich bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure, ein in heissem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslicher Körper, der in farblosen Blättchen sublimirt und dessen Stickstoffgehalt genau zu der Formel eines Dinitroanthracens stimmt.

Diese Untersuchung, von Hrn. Prof. Bolley in Gemeinschaft mit seinem Assistenten, Hrn. Dr. Tuhschmid, begonnen, ist in beklagenswerther Weise durch den plötzlichen Tod des hochverdienten Chemikers unterbrochen worden; Hr. Dr. Tuhschmid theilt mir mit, dass er gesonnen ist, die Arbeit fortzusetzen und sich weitere Versuche darüber vorbehält.

3) Die HH. V. Merz und W. Weith haben im Verlauf ihrer Versuche über saure Schwefelharnstoffe Schwefelkohlenstoff und Amidobenzoessäure in weingeistiger Lösung auf einander wirken lassen. Die Reaction erfolgt glatt und analog wie zwischen Schwefelkohlenstoff und Anilin, liefert also neben Schwefelwasserstoff Dicarboxylsulfcarbanilid, das in feinen weissen Nadeln anschießt:



Dieser Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Weingeist, Aether, Benzol fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Wird er mit Wasser und Bariumcarbonat erhitzt, so entsteht ein Bariumsalz, welches aus der stark

concentrirten Lösung in körnigen Massen anschießt und scharf getrocknet der Formel $C_{15}H_{10}BaN_2SO_4$ entspricht.

Der saure Harnstoff schmilzt erst über 300° und zwar unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung. Sein Schwefel ist überhaupt nur locker gebunden und wird ihm von verschiedenen Oxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur entzogen.

Nekrolog.

Alexander Pompejus Bolley.

Am 3. August um 11 Uhr Vormittags ist Dr. Alexander Pompejus Bolley, Professor der technischen Chemie am schweizerischen Polytechnicum, mitten in seiner Laufbahn, mitten in seinem thätigsten Wirken, im besten Mannesalter, im vollen Genuss seiner so vielseitigen und ausgezeichneten Geisteskräfte, anscheinend einer guten Gesundheit sich erfreuend, ohne Ahnung, ohne Bangen, ohne Schmerz, auf einem Spaziergang plötzlich vom Tode überrascht worden.

Am Montag vorher hatte er noch Abends der neu gegründeten Zürcher Chemischen Gesellschaft, deren Präsident er war, einen äusserst interessanten Vortrag über eine neue Nitrirungsmethode und über die Nitroanthracene und deren Derivate vorgetragen.

Den Dienstag Abend hatte er heiter und fröhlich in der Tonhalle im Kreise alter, biederer und bewährter Freunde zugebracht.

Am Mittwoch Morgen von 7—10 Uhr hielt er wie an den vorhergehenden Tagen im Polytechnicum seine nun zu Ende gehenden Vorlesungen. Er fühlte sich ein wenig ermüdet, ruhte zu Hause eine halbe Stunde aus und verliess nach einiger Zeit die Seinigen, um vor dem Mittagessen noch einen Spaziergang zu machen. Es war sein letzter Gang. Von einem Herzschlag getroffen wurde er einige Stunden später als Leiche in sein Haus, zu den von unbeschreiblichem Schrecken und Jammer erfüllten Seinigen zurückgebracht.

Mit Bolley hat die Wissenschaft und insbesondere die technische Chemie einen ihrer eifrigsten Förderer — die schweizerische Polytechnische Schule einen ihrer ausgezeichnetsten Directoren und Professoren — die Schweiz einen ihrer thätigsten und hervorragendsten Bürger — seine Freunde einen treuen, theilnehmenden, stets dienst- und opferwilligen Freund — seine zahlreichen Schüler einen hochge-

schätzten und verehrten Lehrer, der ihnen durch seinen vortrefflichen Unterricht Lust und Liebe zur Wissenschaft einflösste und selbst nach dem Abzug von der Schule stets mit Rath und That hülfreich war — seine Familie einen liebenden, guten, aber auch vielgeliebten, theuren Gatten und Vater — die Menschheit einen edlen, redlichen, aufrichtigen, vorurtheilsfreien und aufgeklärten, für alles Edle und Schöne begeisterten Mann verloren.

Bolley wurde 1812 in Heidelberg geboren. Nachdem er auf dem Gymnasium seiner Vaterstadt die klassische Vorbildung erhalten, bezog er die dortige Universität und studirte Mineralogie und Metallurgie. Doch bald wurde die Chemie, besonders die technische Chemie, das mit Vorliebe betriebene Studium, und treu ist er dieser Wissenschaft bis zu seinem Tode geblieben.

Im Jahre 1836 erwarb er nach glänzend bestandenen Examen den Doctorgrad auf der Heidelberger Hochschule und fungirte alsdann beinahe ein Jahr als Assistent des berühmten Prof. Leopold Gmelin. Während der Universitätsjahre hatte Bolley, dessen feuriges Herz von Liebe zum Vaterlande und zur Freiheit glühte, an den politischen, die Einigung Deutschlands bezweckenden Bewegungen jener Zeit und am Frankfurter Aufstand 1833 thätigen Antheil genommen. Für Gesinnungen, welche ihm unter den heutigen Verhältnissen als ein hohes Verdienst angerechnet werden, wurde er damals mit Verbannung und Kerker heimgesucht. Bolley wanderte aus und betrat im Jahre 1838 den gastlichen Boden der freien Schweiz, wo er bald zum Professor der Chemie an der Cantonschule von Aarau ernannt wurde. Bis zum Jahre 1854, also 16 Jahr, wirkte er in dieser bescheidenen Stellung, unermüdlich thätig, ein seltnes, durch Klarheit der Darstellung und lebendigen, anregenden Vortrag ausgezeichnetes Lehrertalent entwickelnd. Aber seine Thätigkeit beschränkte sich nicht allein auf den mündlichen Unterricht; theils allein, theils in Verbindung mit andern schweizerischen Professoren redigirte er das Schweizerische Gewerbeblatt, von welchem 13 Jahrgänge erschienen sind. Im Jahre 1853 erschien sein vortreffliches Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen, welches in ziemlich kurzer Zeit drei Auflagen, jede vermehrt und verbessert, erlebt hat und dessen praktische Nützlichkeit überdiess durch Uebersetzungen in die englische und französische Sprache zur Genüge bewiesen ist. Ausserdem veröffentlichte Bolley eine Reihe von Originaluntersuchungen, im Felde sowohl der theoretischen als der praktischen Chemie.

Die ausgezeichneten Leistungen Bolley's blieben nicht ohne Anerkennung. Die argauische Regierung ernannte ihn 1843 zum Rector der Gewerbeschule und 1850 der ganzen Cantonschule, welches letztere Rectorat er bis Ostern 1854 behielt und dann freiwillig niederlegte. Im Jahre 1851, nachdem Bolley das schweizerische Bürger-

recht erworben, wurde er von der Schweiz als Mitglied der Jury auf die erste grosse Weltausstellung nach London gesandt, eine Stellung, welche ihm Veranlassung gegeben hat, eine Reihe gediegener, theilweise officieller, technischer Berichte zu veröffentlichen. Im Jahr 1854 zur Zeit der Errichtung des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich wurde Bolley in die Commission, welche mit dem Entwurf des Reglementes der neu zu gründenden Anstalt beauftragt war, berufen. Bei Besetzung der Professuren wurde er hierauf vom Bundesrath zum Professor der technischen Chemie ernannt, welche Stellung er bis an sein Ende bekleidet hat.

Nicht nur als Professor, sondern auch als Vorstand der chemischen Abtheilung und als Director des Polytechnicums während sechs der schwierigsten Jahre von 1859 bis 1865 hat Bolley segensreich für die Anstalt gewirkt, welche seinem Eifer, seiner Thätigkeit, seiner Energie und seinem sich glänzend bewährenden Administrationstalent zum grossen Theil ihr merkwürdig schnelles Aufblühen und den ehrenvollen Rang, den sie unter den höheren technischen Lehranstalten einnimmt, zu verdanken hat. Den schlagendsten Beweis hierfür finden wir in folgender Thatsache. Als Bolley im Schuljahre 1858—1859 das Directorium übernahm, belief sich die Zahl der Schüler des Polytechnicums auf 109, wovon nur 15 Ausländer, im Jahr 1865—1866, als er sein mühevoll und zeitraubendes Amt niederlegte, um sich wieder mehr der Wissenschaft widmen zu können, zählte man 550 Schüler, wovon 431 Ausländer und 236 Einheimische. Im Jahr 1857 war er Preisrichter der Berner Industrieausstellung; im Jahr 1862 Mitglied der Jury der Londoner Ausstellung (wo ihm die Auszeichnung zu Theil wurde, von seinen Collegen zum Präsidenten einer der Haupt-Sectionen gewählt zu werden) und endlich 1867 wieder Preisrichter und Berichterstatter der Pariser Weltausstellung. Zeugen seiner Thätigkeit und Leistungen sind auch hier seine vielfachen Berichte, worunter wir besonders hervorheben den in Quarto erschienenen äusserst werthvollen officiellen Bericht über die Betheiligung der Schweiz an der Pariser Ausstellung und seinen in zehn Nummern der Berner Sonntagsschrift publicirten Fachbericht.

Seit elf Jahren arbeitete Bolley unermüdlich als Herausgeber und Redacteur an seinem Handbuche der chemischen Technologie, des bedeutendsten und grössten bis jetzt veröffentlichten Werkes über die industriellen Anwendungen der Chemie.

Der Tod hat ihn verhindert, die schon weit vorgeschrittene Bearbeitung der Abtheilung, welche den künstlichen Farbstoffen gewidmet ist, zu vollenden.

In Verbindung mit Prof. Kronauer publicirte Bolley noch ausserdem seit 1856 die schweizerische Polytechnische Zeitschrift, in welcher er neben Berichten über die vorzüglichsten Arbeiten im Felde der chemischen Technologie zugleich die Ergebnisse seiner eigenen Arbeiten (über 60 Nummern) und die seiner Assistenten und Schüler niedergelegt hat.

Bei der grossen Zahl Schüler, die er im Laboratorium zu leiten hatte, bei seiner so vielseitig und vielfach in Anspruch genommenen Thätigkeit konnte Bolley keine ausgedehnteren und eingehenderen chemischen Arbeiten unternehmen, welche viel Zeit und Musse erfordern. Er hat dafür eine ausserordentlich grosse Zahl nicht minder werthvoller, kürzerer Untersuchungen und Notizen veröffentlicht, welche beinahe das ganze Gebiet der Chemie umfassen und von denen wir beispielsweise nur einige erwähnen.

Auf dem Gebiete der theoretischen Chemie: Untersuchungen über Zinnsalze, Zinnober, Goldpurpur, vierfach borsaures Natron, Chlorkalk, Zink, Kupfereisen, Kaliumcyanür, die Säuren der Schwämme, Senegin und Seponin, Paraffin, die Gerbsäuren etc.

Auf dem Gebiet der analytischen Chemie hat Bolley eine Reihe praktischer Methoden theils selbst angegeben, theils kritisch beleuchtet, wie z. B. Indigometrie, Prüfung ätherischer Oele, Ammoniak- und Salpetersäure-Bestimmung im Wasser, Reindarstellung von Salzsäure, Analyse schwerlöslicher Bleiniederschläge etc. Auch hat er theils allein, theils mit seinen Schülern eine bedeutende Anzahl von schweizer Mineralwassern analysirt.

Im Felde der praktischen Chemie finden wir Arbeiten über Metalllegirungen, Fabrication von Kalisalpeter, von Seifen etc. Mit Vorliebe hat sich aber Bolley mit Gespinnstfasern, Farbstoffen und Färberei beschäftigt. Die Seide wurde von ihm in ihrem Verhalten, ihrer Zusammensetzung und ihren Abänderungen gründlich studirt. Ausser seinen vortrefflichen Beiträgen zur Theorie der Färberei haben wir eine Reihe Arbeiten über Bleicherei und praktische Färberei.

Ausserordentlich zahlreich sind seine Untersuchungen über Farbstoffe, z. B. über Quercitronrinde, Sandelholz, Gelbbeeren, Sanddorn, Anchusa tinctoria, Sagorinde, Fistelholz, Brasilienholz, Orleans, Safflor-gelb, Indigo, Krapp, Anilin- und Naphtalinfarbstoffe, Phenylbraun, künstliches Alizarin etc. Nicht vergessen dürfen wir endlich, dass wir Bolley mehrere Verbesserungen von häufig gebrauchten chemischen Apparaten, Pipetten, Buretten, Aspiratoren, Dampfextractoren verdanken und dass sein Calorimeter noch heute der praktischste Apparat für Bestimmung des Heizeffectes der Brennmaterialien ist.

In den vorhergehenden Zeilen haben wir nur kurz und unvollkommen andeuten können, welche Verdienste sich Bolley um die

Wissenschaft als Lehrer und Forscher erworben hat. Um den Mann zu charakterisiren, können wir nichts Besseres thun, als hier wörtlich den schönen, tiefgefühlten und markigen Nachruf wiederzugeben, den Prof. Johannes Scherr seinem Collegen und Freunde in der Züricher Freitagszeitung gewidmet hat.

Emil Kopp.

Während ein Krieg, welcher all das Gerede eines gedankenlosen Optimismus von der Herrlichkeit unserer Civilisation und Humanität in grellster Weise Lügen straft, für Myriaden braver Männer die Gräber aufthut, ist in Zürich auf dem Friedhof von Fluntern am 6. August ein Mann ins Grab gesenkt worden, der zu den bravsten unserer Zeit gehörte: P. Bolley, Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnicum.

Ein Herzübel hat den sonst so rüstigen Mann am Mittwoch den 3. August plötzlich weggerafft, nachdem er Vormittags noch seine gewohnte Vorlesung gehalten hatte. Auf der Strasse trat der Tod ihn an, im Flur eines fremden Hauses brach er zusammen. Ihm, dem liebevollen Familienvater, ist es nicht gegönnt gewesen, unter den Augen, in den Armen der Seinigen zu sterben. Seine zahlreichen Freunde in der Schweiz, in Deutschland, in England, Frankreich und Italien werden nicht so bald den erschütternden Eindruck verwinden können, welchen die unerwartete Todesbotschaft auf sie hervorbrachte. Den Schreiber dieser Zeilen, welcher es mit zu den besten Gewinnsten seines Lebens rechnet, die Achtung, das Vertrauen und die Liebe des Verstorbenen genossen zu haben, traf der Schlag mit einer Wucht, wie sie nur den schlimmsten Schicksalsschlägen eigen ist, und zur Stunde noch kann ich mich nicht in den Verlust des Freundes finden, dessen blosse Gegenwart mir stets eine Freude, dessen Wort mir so oft ein Trost gewesen.

Was die Wissenschaft an Bolley besessen und verloren, was er als welterfahrener und geschäftskundiger Gelehrter vielthätig für die Schweiz geleistet, was er dem eidgenössischen Polytechnicum war, das mag einer berufeneren Feder darzustellen und zu würdigen überlassen bleiben. An diesem Orte sei nur gesagt: die Lücke, welche sein Verschwinden geöffnet hat, wird sich bald und sehr fühlbar machen und zwar nach allen den angedeuteten Richtungen hin. Ja, rasch wird die Zeit kommen, wo auch seine Gegner und Feinde ihm Gerechtigkeit widerfahren lassen und seine Verdienste anerkennen werden.

Also hatte er Gegner und Feinde? Gewiss! Welcher ganze Mann hätte sie nicht? Nur der schleichende, heuchelnde, säuselnde, süßholzraspelnde Zweiäxseler hat keine Feinde und ist auch nicht werth,

welche zu haben. „Viel Feind', viel Ehr'.“ Bolley war ein ganzer Mann, in Liebe und Hass. Fest in seinen auf der Basis scharfverständigen Denkens und reicher Erfahrung ruhenden Ueberzeugungen, sprach er dieselben rückhaltlos aus, immer und überall, nicht selten auch mit jener Schärfe der Ironie, welche die Dummköpfe um so tiefer ärgert und beleidigt, als sie fühlen, dass sie dergleichen nicht aufzuwenden haben.

Unser Freund war eine sehr reich angelegte Natur, vielseitig begabt, von wahrhaft genialem Seelenschwung. Seiner eigenen Wissenschaft mit jener edlen Leidenschaft zugethan, ohne welche überhaupt auf keinem Gebiete menschlicher Thätigkeit Bedeutendes geleistet wird, war er darum doch nichts weniger als ein einseitiger Chemiker. Davor bewahrte ihn schon seine nicht gemeine Literaturkenntniß und noch mehr seine lebhaft und feinsinnige Sympathie für das Natur- und Kunstschöne. Innigst verstand und liebte er die Musik, deren eifriger Pfleger er in jüngeren Jahren gewesen ist. Sein Lehrtalent war ein ausgezeichnetes, wie sich Männer, welche einst seine Schüler gewesen und jetzt mit zu den Vorragendsten der Eidgenossenschaft gehören, dankbar erinnern. Seine Sprache war klar und bündig, sein Vortrag sachlich, ohne alle redensartige Schnörkelei, aber anregend durch überzeugenden Ernst wie durch geistvolle Durchdringung und Belebung des Stoffes. Seine kurzgefasste Pädagogik lautete: Der Lehrer ist da, um etwas Rechtes zu lehren, und die Schüler sind da, um etwas Rechtes zu lernen. Durchdrungen von diesem Grundsatz, war er vollauf berechtigt, die strenge Pflichterfüllung, welche er sich selber auferlegte, auch von den Studirenden zu fordern, und er forderte sie. Aber wie viele seiner Schüler haben Veranlassung, dankerfüllten Gemüthes anzuerkennen, dass ihnen das sorgende Auge des trefflichen Lehrers weit über den Hörsaal und das Laboratorium hinaus folgte, wegweisend und bahnöffnend!

Er war überhaupt ein hülfreicher, dienstwilliger Mensch, den es freute, Andern Freude zu machen, und der es verstand und liebte, seine Freundschaftserweisungen in die Form anmuthiger Scherze zu kleiden. Mir kommt leidvoll zu Sinne, wie er mir gerade vor Jahresfrist auf dem Berge, wo ich dieses schreibe, so eine zierlich-freundliche Ueberraschung bereitete. Auch heuer sollten wir uns, wie früher so manches Mal, auf diesem Berge treffen und nach wenigen Tagen hoffte ich den Freund hier wieder begrüßen zu können. Jetzt hat sich jählings das Grab über ihm geschlossen und mir bleibt nur übrig, diesen Cypressenzweig für dasselbe heimzusenden.

Jeder, der Bolley näher trat, musste sich von seiner bedeutenden Persönlichkeit angezogen fühlen. Der Umgang mit ihm wirkte wahrhaft fördernd. Sein weltmännischer Takt war bewundernswerth. Nicht die Spur eines Schattens von gelehrtem Dünkel in ihm! Wusste er

doch, dass die Welt weiter als die Wände des Studierzimmers. Hofräthen und Solchen, die es werden wollen, war es daher in seiner Nähe mitunter nicht sehr geheuer. Einen liebenswürdigeren Gesellschafter aber gab es nicht. Der Köcher seines Humors klirrte von Pfeilen und die Bogensehne seines Witzes war straff. Die geselligen Zusammenkünfte seines Freundekreises hoben eigentlich immer erst mit seinem Erscheinen an. Man konnte sicher sein, dass die Frage: „Wo ist Bolley? Kommt Bolley nicht?“ um den Tisch herumlief, bis er kam.

Der Begriff der Liebenswürdigkeit kennzeichnet jedoch nur eine Seite des unvergesslichen Freundes. Er war ein Mann von Humor, aber er war auch und eben deshalb ein Mann von tiefem Gefühl. Nicht allein als Gatte, Vater, Grossvater, Verwandter und Freund, sondern auch als Patriot. Während er seiner schweizerischen Adoptivheimat durch seine Leistungen und Dienste Ehre machte, blieb er ein Deutscher in jeder Fiber seiner Seele. Nie ist er dem nationalen und freiheitlichen Ideal untreu geworden, für welches er als Jüngling gestrebt und gelitten hatte. Die Glut, welche damals sein Herz erfüllte, in den letzten Tagen seines Lebens ist sie noch einmal in ihrer vollen Stärke aufgelodert. Bevor ich Zürich verliess, verbrachte ich den Abend des 29. Juli mit Bolley und zwei alten Freunden, welche vor Zeiten in Heidelberg seine Commilitonen gewesen waren. Wovon wir sprachen, braucht nicht erst gesagt zu werden; aber ich werde nie vergessen, dass sich Bolley, der neben mir sass, im Verlaufe des Abends einmal plötzlich zu mir neigte, um mir mit eigenthümlichen Nachdruck zu sagen: „Denk' daran, wenn Deutschland den Franzosen erliegt, ich überleb's nicht!“ So fühlte ein Mann, welcher mit seinem Deutschthum nicht grossthat und welcher auch kein Hehl daraus machte, dass er sein Vaterland etwas anders organisirt dachte und wünschte, denn in Gestalt einer königlich preussischen Kaserne oder eines kaiserlich österreichischen Klosters

Die Schlagschatten des Missgeschickes haben in Bolley's Leben nicht gefehlt, aber im Ganzen war es ein glückliches. Schon darum, weil demselben der beste Trost, eine glückliche Häuslichkeit, zu eigen war. Eine musterhafte Gattin stand ihm zur Seite, ein Kreis tüchtiger Söhne und trefflicher Töchter umgab ihn. Wie sehr er ihre Liebe verdiente, nur sie wissen es. Sein Haus war eine Stätte, wohin gerne wiederkehrte, wer sie einmal betreten hatte: man fühlte sich da frei und behaglich. Endlich ist er — wie furchtbar die Plötzlichkeit seines Todes auch seine Familie und seine Freunde traf — noch darum glücklich zu preisen, dass er in voller Geisteskraft und vom Höhepunkte seiner Wirksamkeit aus hingegangen. Das Gefühl des Schwindens der Kräfte und Fähigkeiten, die Bitterkeit langen Siechthums, alle die traurigen Gebrechen des Alters sind ihm erspart und

er genießt, wie Göthe dereinst von Schiller gesagt hat, im Andenken der Zurückgebliebenen den Vortheil, als ein ganzer Mann ihnen gegenwärtig zu sein und zu bleiben.

In seinen jungen Mannesjahren hat unser Freund seine republikanische Gesinnung in einer Festungszelle zu büßen gehabt, in seinen reifen hat er im Dienste der Republik eine bedeutsame Thätigkeit entwickelt und jetzt ruht er in republikanischem Boden. Uns aber ziemt es, unsere Blicke von seinem Grabe zu erheben und, hinschauend auf das, was rings um uns vorgeht, im Sinne des geliebten Todten hoffend zu wünschen: Möge dieser Boden ein freier sein und bleiben jetzt und allezeit!

Johannes Scherr.

Nächste Sitzung: 10. October.

Berichtigungen.

- In No. 11, Seite 610, Zeile 1 streiche „bei“.
 10 lies „reinem“ statt einem.
 15 füge nach dem Worte Bleiverbindungen „in“ hinzu.
 30 lies „Domenflächen“ statt Dornenflächen.
 39 lies „gehäuften“ statt gefurchten.
 611, Zeile 12 lies „freien“ statt feinen.
 25 lies „das blaue Ende“ statt das Ende.
 613, Zeile 14 lies „nur dunkler“ statt nie dunkler.
 23 lies „durch“ statt ohne.
 24 füge nach dem Wort Schwefelsäure „auf Curcumin“ hinzu.
 28 lies „wagen meine Analysen zu interpretiren“ statt wegen meiner Analyse interpelliren.
 No. 13, Seite 700, Zeile 17 und 18 ist „durch die Salpetersäure“ zweimal gesetzt; nur einmal zu lesen.

Sitzung vom 10. October.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Der Präsident erstattet einen vorläufigen kurzen Bericht über das, was von Seiten der Gesellschaft in Desinfectionssachen während des Krieges geschehen ist.

Eingedenk der Zwecke der d. chem. Gesellschaft, war der Vorstand überzeugt, dass die Desinfection der Schlachtfelder und der Lazarethe wohl ein Gegenstand sei, der die Thätigkeit der Gesellschaft herausfordere, und dass dahingehende Bemühungen sich den zahlreichen und vielseitigen Humanitätsbestrebungen würdig anreihen dürften, welche den Zweck haben, die Uebel und Leiden des Krieges zu vermindern.

Nachdem sich der Vorstand mit dem hiesigen Central-Comité für die Pflege verwundeter und erkrankter Krieger im Felde in Verbindung gesetzt, und die Mitwirkung der Gesellschaft für den angegebenen Zweck angeboten hatte, forderte er durch ein deutsches und ein englisches Circular die Fabrikanten zur Ueberlassung von Desinfectionsmitteln auf. Der deutsche Text dieses Aufrufs ist folgender:

„Geehrter Herr!

„Die Lagerstätten unserer Heere in dem noch immer dauernden Kriege, die Festungen, in denen Tausende von Gesunden und Kranken schlecht gepflegt auf engem Raume zusammengedrängt sind, die Lazarethe ferner, die den Bedürfnissen zu entsprechen, in Eile überall errichtet wurden, sind die Brutstätten aller Arten von Ansteckungsstoffen. In Gestalt von Krankheiten und Seuchen werden Schaaren neuer Feinde von diesen Orten ausgehen, die den raschen Schrecken des Krieges unsägliches schleichendes Elend hinzufügen und kaum zu bewältigen sind, wenn nicht Vorsichtsmaassregeln im grösstmöglichen Umfange getroffen werden.

„Von dem Wunsche beseelt, das drohende Elend abzuwenden, hat sich der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin mit dem Central-Comité zur Pflege der Verwundeten und Kranken im Felde in Verbindung gesetzt und wendet sich an die Opferfreudigkeit der chemischen Fabrikanten zur schleunigen Beschaffung von Desinfectionsmitteln im grössten Maassstabe.

„So erlauben wir uns auch bei Ihnen, geehrter Herr, anzufragen, ob Sie geneigt sind, uns von den nachstehend verzeichneten Desinfectionsmitteln — einmal oder regelmässig — zur Verfügung zu stellen:

- 1) flüssige Rückstände von der Chlor-Fabrikation (Chlormanganlauge),
- 2) Chlorkalk,
- 3) Eisenvitriol,
- 4) rohes übermangansaures Kali,
- 5) Carbonsäure (rohe und gereinigte).

„Alle bezüglichen Mittheilungen und Anfragen erbitten wir an Hrn. Dr. Wichelhaus, 33 Georgenstrasse, Berlin.

Im Namen des Vorstandes:
A. W. Hofmann.“

Ferner lud dann der Vorstand die Mitglieder ein, als freiwillige Delegirte theils die Verwaltung der in den Depots niedergelegten Vorräthe zu übernehmen, theils in den Feldlazarethen und wo sonst es nöthig sein würde, die Desinfection zu besorgen und die Anwendung der Mittel dem Personal zu zeigen. Auch das hierzu auffordernde Schriftstück sei hier mitgetheilt:

„Nachdem sich der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin mit dem Central-Comité zur Pflege der Verwundeten und Kranken im Felde in Verbindung gesetzt hat wegen der in Folge des gegenwärtigen Krieges an zahlreichen Orten nothwendig gewordenen Desinfection, fordern wir hierdurch diejenigen Mitglieder der Gesellschaft, welche bereit sind, an einem der nachbenannten Orte die Ueberwachung der Niederlagen von Desinfectionsmitteln und deren Verwendung im Sinne der vom Vorstande zu gebenden Vorschriften zu übernehmen, auf, sich umgehend zu melden.

„Die Orte sind:

Breslau, Carlsruhe, Coblenz, Cöln, Darmstadt, Düsseldorf, Görlitz, Hamm, Hannover, Kiel, Königsberg, Küstrin, Magdeburg, Mainz, Mannheim, München, Nancy, Neisse, Pont à Mousson, Posen, Spandau, Stettin, Stuttgart.

„Ferner ist es wünschenswerth, dass Einzelne sich erbieten, die Etappenstrassen zu bereisen, um an den einzelnen Orten Anweisung zur Desinfection zu geben. Jede solche Reise, die mit Vollmacht des Central-Comité's und mit Freibillets geschehen soll, würde etwa 8 bis 10 Tage dauern.

„Endlich werden wir für Mittheilung von Erfahrungen, Flugschriften etc., die auf Desinfection Bezug haben, dankbar sein.

„Alle Meldungen und Zusendungen werden an das Secretariat der Gesellschaft, 33 Georgenstrasse, erbeten.

Im Auftrage:

A. W. Hofmann. H. Wichelhaus.

Um nun die Handhabung der Desinfection in einheitlichem Sinne einzuleiten, ist auf Grund eines von Hrn. Wichelhaus gemachten Entwurfs die von diesem und den HH. Liebreich und Schür entworfene Tabelle den Delegirten mitgetheilt worden (siehe Tafel I.).

Der Vorsitzende des Central-Comités, Wirkl. Geh. Rath und Kammerherr von Sydow, hat dem Unternehmen der Gesellschaft seine Anerkennung ausgesprochen und jede Unterstützung zugesichert.

Nach diesen Mittheilungen fordert der Präsident die HH. Secretäre auf, über die bisherigen Ergebnisse kurz zu berichten.

Hr. Martius macht die Mittheilung, dass dem an die deutschen und englischen chemischen Industriellen gerichteten Aufrufe zur Beschaffung von Desinfectionsmitteln in erfreulicher Weise entsprochen worden ist.

Wir müssen vor Allem den Herren:

Berger, Spence & Co. in London,
 Bollmann & Condy in London,
 F. C. Calvert & Co. in Manchester,
 Crowther & Graesser in Ruabon,
 Lewis Demuth & Co. in Oldbury,
 Kulmiz & Co. in Saarau,
 C. Kurtz & Sons in Liverpool,
 J. C. Leye in Bochum,
 C. Lowe & Co. in Manchester,
 G. Lunge in South Shields,
 George Miller & Co. in Glasgow,
 G. Schmalz, Norddeutschem Consul in Newcastel,
 Schrader & Berend in Leipzig,
 J. Storey & Co. in Lancaster, ferner
 der Niederländischen Kolteerstokery in Amsterdam, und
 dem Verein chemischer Fabriken in Mannheim

unsern verbindlichsten Dank aussprechen für die Liberalität, mit welcher uns dieselben bis jetzt bedeutende Quantitäten von Desinfectionsmitteln zur Disposition gestellt haben, von denen schon ein grosser Theil, im Einverständniss mit dem Central-Comité der deutschen Vereine zur Pflege im Felde verwundeter und erkrankter Krieger, nach den Depots dieser Vereine in Mannheim und Mainz dirigirt wurde. Von dort aus wird es unsern Delegirten hoffentlich, trotz der schwierigen Transportverhältnisse gelingen, diese Präparate nach den

desinfectionsbedürftigen Punkten des Kriegsschauplatzes zu schaffen und in der gewünschten Weise zur Verwerthung zu bringen.

Hr. Wichelhaus berichtet dann über die im Verfolg des zweiten hier mitgetheilten Aufrufs bisher geschehenen Schritte. Durch die zahlreichen Anerbietungen der Mitglieder, in dem gewünschten Sinne thätig zu sein, war der Vorstand bald in Stand gesetzt, seine Wünsche bezüglich der Ueberwachung, beziehungsweise Einleitung der Desinfections-Massregeln vielfach zu verwirklichen.

Mit gleichzeitiger Zustellung von Vollmachten seitens des Vorstandes und des Central-Comités erging die Aufforderung, für die Desinfection thätig zu sein, bisher an folgende Herren, die sich dazu bereit erklärt hatten:

| | | |
|--------------|-----|------------------------------------|
| Für Aachen | an | Hrn. General-Director Hasenclever, |
| - Breslau | - - | Dr. Meusel, |
| - Karlsruhe | - - | Prof. Dr. Hoppe-Seyler, |
| - Coblenz | - - | Dr. Zwick, |
| - Darmstadt | - - | Dr. Georg Merck, |
| - Görlitz | - - | Dr. Schuchardt, |
| - Hamm | - - | Dr. von der Marck, |
| - Hannover | - - | Dr. de Haen, |
| - Königsberg | - - | Prof. Dr. Spirgatis, |
| - Leipzig | - - | G. E. Sachse, |
| - Magdeburg | - - | Dr. Hugo Schultz, |
| - München | - - | Prof. Dr. Erlenmeyer, |
| - Rendsburg | - - | Medicinal-Assessor Lehmann, |
| - Stettin | - - | Dr. O. Schür, |
| - Stuttgart | - - | Prof. Dr. Marx. |

Zum Bereisen der Etappenstrassen sind ferner nach Bestimmung des Vorstandes bisher abgegangen und zum Theil noch unterwegs die HH. Dr. Caspari, Dr. Hermes, Junghans, Dr. Pinner, Dr. Schrader (Schönefeld bei Leipzig) und Siegle (Stuttgart).

Wie nicht anders zu erwarten, sind an einzelnen Orten Unzuträglichkeiten daraus entstanden, dass bereits Andere mit Ueberwachung der Desinfections-Massregeln beauftragt waren und sind die Reisenden mancherlei Schwierigkeiten begegnet. Andererseits aber laufen schon jetzt von vielen Orten sehr erfreuliche Berichte über ihre Thätigkeit seitens der genannten Herren ein und ist die Anregung in weitestem Umfange wirksam gewesen. An eine Zusammenstellung der Erfolge und der gesammelten Erfahrungen kann erst später gedacht werden. Dabei werden dann auch die Rathschläge bezüglich der anzuwendenden Mittel zu würdigen sein, welche seitens der Mitglieder dem Vorstande gemacht wurden. In eingehenderen Briefen haben namentlich die HH. Dr. von Gruber (Pommritz), Wilh. Grüne (Berlin), Th.

Petersen (Frankfurt a. M.) und Prof. Schulze (Rostock) ihre Ansichten über den Gegenstand dargelegt.

Was endlich die im Auftrage des Vorstandes ausgearbeitete Desinfections-Vorschrift betrifft, so ist deren Verbreitung ausser durch die Beauftragten des Vorstandes noch durch die Medicinal-Abtheilung des Kgl. preuss. Kriegs-Ministeriums und durch die General-Lazareth-Direction für Berlin geschehen, welche beide unentgeltlich Exemplare zu diesem Zwecke erhalten haben. In gleicher Weise sind bisher an Privat-Personen auf deren Wunsch Exemplare verabfolgt worden und sind im Ganzen nahezu 2000 Stück ausgegeben.

Auf den Vorschlag des Vorstandes haben die Verleger der Berichte, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung, die bisherigen Kosten übernommen und dafür das Recht des weiteren Verkaufs für ihre Rechnung erhalten.

Im Namen der Gesellschaft spricht nun der Präsident Allen denjenigen, welche für die Desinfections-Angelegenheit thätig gewesen sind oder ihre Thätigkeit angeboten haben, den wärmsten Dank aus: der Vorstand werde es sich angelegen sein lassen, auf dem betretenen Wege fortzufahren und alle Mitglieder werden ersucht, nach Kräften in gleichem Sinne zu wirken.

Nach Genehmigung des Protokolls der Sitzung vom 25. Juli wird dann als einheimisches Mitglied gewählt:

Hr. J. Löwenthal, Dr. phil., Berlin.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Dr. C. Stahlschmidt, die Gährungs-Chemie (Geschenk des Verfassers).
2. Prof. Dr. L. Pfaundler. Vorläufige Notiz über eine Modification der Dampfdichte-Bestimmung (Geschenk des Verfassers).
3. Bulletins de l'academie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. 38^{me} année 1869 T. XXVII u. XXVIII, mit dem Gesuch um Austausch gegen die Berichte unserer Gesellschaft.
4. Berichte des Vereins ostböhmischer Zuckerfabrikanten. Vierte Generalversammlung.
5. J. Volhard. Begründung der Chemie durch Lavoisier.
6. Dr. Alex. Müller: Ziele und Mittel der Reinhaltung der Wohnungen.
7. Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt (1870).
8. Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (1870).
9. Carl Puschl: Separat-Abdrücke a. d. Sitzungs-Berichten d. k. k. Akademie.

Mittheilungen.

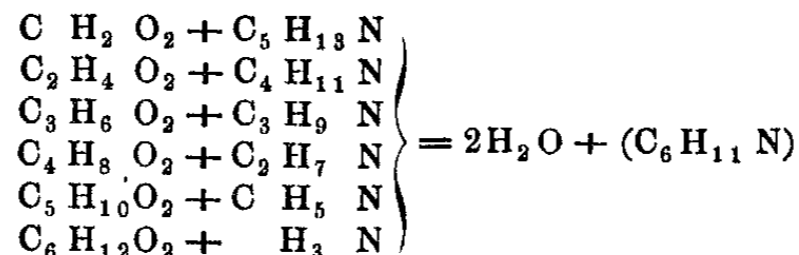
231. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Nitrile.

(Eingegangen während der Ferien.)

In einem im Herbste 1867, kurze Zeit nach Entdeckung der Umwandlung der Monamine in Isonitrile mittels Chloroform veröffentlichten Aufsätze*) findet sich folgender Passus:

„Die neuen durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine gebildeten Cyanüre, welche ich kennen gelehrt habe, obschon in unzweideutiger Weise von den Nitrilen verschieden, zeigen gleichwohl eine bemerkenswerthe Analogie mit diesen Körpern. Diese Analogie zeigt sich zumal in der Umbildung, welche beide Körpergruppen unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Angesichts dieser gleichartigen Umbildung beider Reihen musste sich nothwendig die Frage aufwerfen, ob man die Cyanüre nicht auf dem Wege erhalten könne, auf dem man den Nitrilen begegnet? Wenn man das Capronitril, welches durch Wasserzufuhr in Capronsäure und Ammoniak übergeht, durch Entwässerung des Ammoniumcapronats mittels Phosphorsäure-Anhydrid sich bilden sieht, durfte man nicht erwarten, dass sich bei gleicher Behandlung das Amylaminformat in Cyanamyl (Isocyanamyl) verwandeln werde, dessen Zersetzung unter dem Einfluss des Wassers die Rückbildung von Ameisensäure und Amylamin veranlasst? Gelang es aber, das Isocyanamyl durch Entwässerung zu erzeugen, so war damit die Basis für eine allgemeine Auffassung des Nitrils aus Cyanür gewonnen.

Im Sinne dieser Auffassung erscheinen Isocyanamyl und Capronitril als die Endglieder einer Kette von Isomeren, zwischen denen alsbald eine ganze Reihe von Zwischengliedern in Sicht treten. Diese Zwischenglieder mussten durch Entwässerung des Butylaminacetats, des Propylaminpropionats, des Aethylaminbutyrats und Methylaminvalerats erhalten werden.



Ich bin noch nicht im Stande gewesen, die Zwischenglieder dieser Reihe zu realisiren. Die wasserfreie Phosphorsäure, welche die Ammoniaksalze mit vollendeter Reaction angreift, bedingt tiefer gehende Umbildungen, wenn sie auf die Salze der primären Monamine ein-

*) Hofmann, Compt. Rend. Rept. 9. 1867.

wirkt. Wahrscheinlich würde sich der Versuch glücklicher gestalten, wenn man statt der Monaminsalze die entsprechenden Monaminamide in Anwendung brächte.“

In einer im October 1868, also ein Jahr nach Veröffentlichung meines Aufsatzes erschienenen Abhandlung stellt Hr. Mendelejeff*), dem mein Aufsatz offenbar unbekannt geblieben war, eine Reihe von Betrachtungen über die Natur der Nitrile an, die dann schliesslich zu den in der citirten Abhandlung ausgesprochenen Ansichten führen:

„Da sich,“ sagt Hr. Mendelejeff, die Alkoholbase dem Ammoniak analog verhalten, so leiten sich aus ersteren substituirte Nitrile ab, z. B. für C_5H^9N u. s. w.

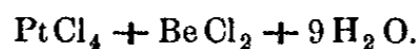
232. Julius Thomsen: Ueber Berylliumplatinchlorid.

(Eingegangen am 28. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Verbindungen des Platinchlorid mit den Chloriden der Metalle der Magnium-Reihe sind von Hr. H. Topsøe, Assistenten am hiesigen Laboratorium, krystallographisch bestimmt worden, und es haben sich zwei Reihen von Salzen mit 6 und 12 Molekülen Wasser gezeigt, die beide holoexagonale Krystalle bilden und einem Rhomboëder von 127° und $113^\circ 30'$ entsprechen. Ich versuchte deshalb eine ähnliche Berylliumverbindung darzustellen, um eine neue Thatsache zur Beantwortung der Frage zu erhalten, ob Beryllium der Magniumgruppe angehöre.

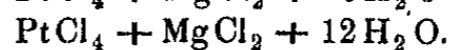
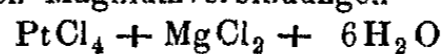
Durch Digestion mit Bromwasser trennt man leicht das Berylliumhydrat von dem darin enthaltenen Ammoniak, und durch Auflösen des auf diese Weise gereinigten Hydrats in salzsaurem Platinchlorid und Einengung der Lösung krystallisirt die Verbindung.

Das Berylliumplatinchlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt aber leicht und rasch aus der concentrirten Lösung, so dass es sich leicht umkrystallisiren lässt. Es zerfliesst in feuchter Luft, hält sich aber unverändert in trockner Luft. Es bildet ein orangefarbenes, stark krystallinisches Pulver, wenn es schnell auskrystallisirt worden ist; bei langsamer Krystallisation bilden sich kurze Prismen von quadratischem oder sechseitigem Durchschnitt mit Winkeln von 90° und 135° . Unter dem Mikroskop krystallisirt, bildet es quadratische, sechseitige oder achtseitige Tafeln mit den genannten Winkeln; seltener Octaëder, scheinbar dem quadratischem System angehörend. Die Zusammensetzung ist

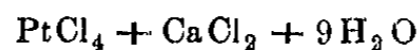


*) Mendelejeff, Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 658.

Es entspricht demnach weder mit Rücksicht auf Zusammensetzung oder Krystallform den Magniumverbindungen

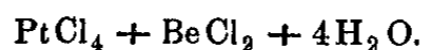


Dagegen entspricht die Verbindung dem Calciumplatinchlorid, für welches Hr. Topsóe



gefunden hat, das aber weit schwieriger krystallisirt als die entsprechende Berylliumverbindung und dessen Krystallform nicht gut bestimmt werden kann.

Beim Erhitzen auf 120° verliert das Berylliumsalz fünf Mol. Wasser, und die Temperatur kann dann bis etwa 200° steigen, ohne dass der Rest des Wassers ausgetrieben wird; die getrocknete Verbindung hat demnach die Formel



Dieses ist aber eben die Zusammensetzung des entsprechenden Bariumsalzes; denn das Bariumplatinchlorid krystallisirt aus der Lösung mit vier Mol. Wasser:



Es scheint demnach, dass das Beryllium in diesen Verbindungen dem Calcium weit näher steht als dem Magnium, und dass Beryllium wie Calcium je nach den übrigen Bestandtheilen der Verbindungen bald der Magnium- und bald der Baryum-Reihe sich anschliesst.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1870.

233. Julius Thomsen: Ueber die angebliche Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Wärmetheorie.

(Eingegangen am 28. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hr. Wichelhaus.)

Hr. Alex. Naumann hat in diesen Berichten II, 690 und Ann. der Chem. u. Pharm. Suppl. VII, 339 versucht, das Avogadro'sche Gesetz aus der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten. Ein ähnlicher Versuch ist von Hr. K. Köppritz, Suppl. VII, 348 gemacht; letzterer hat aber sein Resultat später, Ann. CLIV, 135, als ungültig erkannt, weil sich in der mathematischen Entwicklung ein Irrthum eingeschlichen hatte. Meiner Meinung zufolge ist ebenfalls in der Naumann'schen Mittheilung ein Irrthum, wodurch das Resultat ungültig wird.

Aus einer Anmerkung in der genannten Abhandlung, Seite 347, geht hervor, dass Hr. Lothar Meyer in brieflicher Mittheilung an Hr. Naumann auf einen Irrthum aufmerksam gemacht hat, dass dieser aber die Einwendung nicht als begründet anerkannt.

Hr. N. sagt Seite 693 der Berichte: „Beim Mischen verschiedener,

nicht aufeinander wirkender Gase von gleicher Temperatur bleibt diese Temperatur ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihren Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molecularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein, d. h. $mc^2 = MC^2$.“

Dieser Schluss ist aber eben der Irrthum; denn aus der Constanz der Temperatur folgt nur, dass gleiche Volumen verschiedener Gase bei gleichem Drucke eine gleich grosse lebendige Kraft (als fortschreitende Bewegung) enthalten, oder dass $nmc^2 = NMC^2$, wenn n und N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle bezeichnet. Indem nun Hr. Naumann den ersten Ausdruck anstatt den letzten benutzt, oder von vornherein $n = N$ setzt, welches erst zu beweisen war, resultirt natürlicherweise $n = N$.

In der etwas ausführlicheren Mittheilung in den Annalen l. c. stützt Hr. Naumann sich ferner auf die Diffusionserscheinungen bei den Gasen folgendermassen: „Wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, muss der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molecularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmässig das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile einzeln für sich diffundiren.“

Nun existiren aber nur Diffusionsversuche mit Gasen, deren chemisches Moleculargewicht dem specifischen Gewichte proportional ist, oder mit andern Worten, deren Molecularvolumen gleich gross sind, z. B. CO_2 , CH_4 , H_2 u. s. w. Es giebt aber keine Versuche mit Mischungen, welche Stickoxyd, Untersalpetersäure oder andere Gase und Dämpfe von abnormer Dichte enthalten.

Es ist demnach auch in diesem Falle der Beweis nicht geführt, und ich zweifle sehr, dass eine nähere Untersuchung über die Diffusion mit Rücksicht auf die mechanische Wärmetheorie zum Zwecke führen wird.

Das Avogadro'sche Gesetz verlangt gleich grosse Molecularvolumen; die Erfahrung aber zeigt, dass die Molecularvolumen in einfachem Verhältnisse stehen wie 1:2:4, indem die Mehrzahl der Körper dem mittleren Volumen entsprechen; die mechanische Wärmetheorie verlangt gleich grosse lebendige Kraft für gleiche Volumen, entscheidet aber nicht zwischen der Erfahrung und dem Avogadro'schen Gesetze.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1870.

234. C. Rammelsberg: Ueber die Beziehungen der Chemie zur Mineralogie.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Niemand zweifelt daran, dass alle Eigenschaften eines Körpers in nothwendiger Beziehung zu einander stehen. Seit es eine Isomorphie giebt, d. h. seit 50 Jahren, weiss jeder Chemiker, dass die Krystallform eines Körpers mit seiner chemischen Natur durch ein Band verknüpft wird, welches, wenn es auch nicht als Causalnexus aufgefasst werden darf, doch unbestreitbar vorhanden ist. Die Krystallform aber ist das Resultat einer Anordnung der Moleküle nach ganz bestimmten Symmetrierichtungen; sie bedingt im Innern der Masse die Spaltungsrichtungen; von ihr hängen die Härteunterschiede und ähnliche physikalische Charaktere ab. Bedarf es noch des Beweises, dass die Krystallform unmittelbar mit den optischen Eigenschaften zusammenhängt? wir wissen ja, dass Krystalle mit einer optischen Axe ganz anderen Symmetriegesetzen gehorchen als solche mit zwei optischen Axen; wir wissen, dass die regulären Krystalle, denen der Gegensatz des Oben und Unten, des Vorn und Hinten, des Rechts und Links fehlt, auch gegen den Lichtstrahl allseitig symmetrisch (einfach brechend) sich verhalten. Knüpft sich nicht die Circularpolarisation an die Existenz ganz bestimmter Formen am Krystall, welche den Gegensatz von Rechts und Links zur Schau tragen? Dass die thermischen, die elektrischen und magnetischen Eigenschaften mit den geometrischen und dadurch mit allen übrigen verknüpft sind, wird auch gewiss zugestanden, und dass das Volumgewicht und die spezifische Wärme die wichtigsten Relationen zur chemischen Natur der Körper haben, das sprechen gewisse Gesetze aus, denen ein Platz in der theoretischen Chemie längst eingeräumt ist.

Aber die Erkenntniss des nothwendigen Zusammenhanges aller Eigenschaften, deren Summe die Unterscheidung eines Körpers von allen anderen, und seine Stellung zu ihnen erst möglich macht, ist noch gar nicht alt. Es war lange das Kriterium des jugendlichen Zustandes der Chemie, dass die Chemiker blos die materielle Natur ihrer Verbindungen und deren Wechsel, d. h. die Zusammensetzung und die Reactionen studirten und der Beschreibung höchstens einige Andeutungen über gewisse leicht zu beobachtende Eigenschaften (Farbe, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Volumgewicht) hinzufügten. Heute genügt dies nicht mehr. Es ist viel wichtiger für den Ausbau der Wissenschaft, die einzelnen Körper nach allen ihren Eigenschaften und Beziehungen möglichst vollständig zu studiren, als möglichst viele Körper fragmentarisch gleichsam nur anzudeuten, und später nicht wieder, wie es anfänglich wohl Absicht war, auf sie zurückzukommen.

Die allseitige Erforschung der Körper ist die Aufgabe und die Pflicht des Chemikers. Unterscheiden wir, dem Sprachgebrauch fol-

gend, geometrische, physikalische und chemische Eigenschaften, so wird also das Ziel unserer Studien sein, sie alle bei einem Körper zu ermitteln. Erst, wenn dies geschehen, können wir sagen, wir kennen ihn. Nun liegt es aber in den begrenzten Fähigkeiten der menschlichen Natur, dass der Einzelne nicht im Stande ist, diese Aufgabe in ihrem vollen Umfange zu lösen, auch sind offenbar nicht alle Eigenschaften gleichen Werthes, und es zeigt sich, dass die chemischen und geometrischen bei weitem die wichtigsten sind, denen die optischen sich zunächst anschliessen. Krystallform und Zusammensetzung sind vor allen anderen zu erforschen, und zwar beide in Gemeinschaft, denn sie bilden gleichsam die Grundlage des gesammten übrigen Verhaltens.

Der Chemiker muss seine Krystalle eben so genau zu messen und zu berechnen im Stande sein, als er sie zu analysiren und Reactionen zu unterwerfen vermag. Mitscherlich wurde der Entdecker der Isomorphie und der Heteromorphie, weil er Krystallograph war, und Pasteur hätte seine glänzende Entdeckung nicht gemacht, wenn er nicht gewusst hätte, dass das Rhombenocetaeder zwei enantiomorphe Tetraeder giebt.

Es ist daher sehr zu wünschen, dass die jüngeren Chemiker sich mit der Krystallographie inniger vertraut machen, als dies bisher der Fall war, damit sie im Stande seien, bei ihren Arbeiten die Bedeutung der Formen zu würdigen und die Beziehungen derselben zu der chemischen Constitution aufzusuchen. Wenn man entgegen wollte, berühmte Chemiker, wie Berzelius, haben in diesem Wissenszweige nichts geleistet, so gilt dieser Hinweis auf einen Mangel an Fähigkeiten an sich sehr wenig, und noch weniger jetzt und für die Zukunft, welche wohl nicht wieder einen universellen Chemiker hervorbringen dürfte.

Die Mineralogie, eine ächt deutsche Wissenschaft, aus dem Bergbau und Hüttenwesen entsprungen, bestand lange Zeit in einer bloß äusserlichen, höchst unzuverlässigen Kenntniss, und hat auch noch bei Werner diesen empirischen Charakter. Romé de L'isle und Haüy fanden die mathematischen Gesetze der Krystallformen, der Letztere zog zugleich die übrigen physikalischen Charaktere in den Kreis seiner Untersuchung, allein er hatte an Vauquelin einen treuen Genossen, welcher von ihm das krystallographisch bestimmte Material empfing und es analysirte. Jene Männer aber und ihre Nachfolger, Weiss, Mohs u. A. vermochten nur die eine Seite der Kenntniss von den Mineralien zu erweitern, sie waren Krystallographen. Diejenigen wiederum, welche die chemische Natur der Mineralien untersuchten, Klaproth an der Spitze, waren nicht im Stande, die geometrischen Eigenschaften ihres Materials zu beurtheilen. Dies ist der Grund zahlloser Irrthümer in der Mineralogie geworden. Was

der Eine beobachtet hatte und was der Andere unter gleichem Namen zur Analyse erhielt, das waren oft ganz verschiedene Dinge. Die Theilung der Arbeit bestrafte sich in dem Zurückbleiben der Mineralogie.

Was sind denn Mineralien? Es sind chemische Verbindungen, welche sporadisch oder massenhaft an der Bildung des festen Erdkerns theilnehmen; es sind Verbindungen, welche sich künstlich ebenso gut darstellen lassen, wie alle anderen sogenannten künstlichen Verbindungen. Sie sind ohne unser Zuthun entstanden, gleich den im Organismus auftretenden. Sind die Schwefelkrystalle verschieden, welche aus Lösungen sich absetzen und die aus Sicilien oder der Solfatara? Ist das Eisenoxyd aus den Fumarolen der Vesuvlaven etwas anderes als das künstlich krystallisirte? Ist der Feldspath der Kupferschieferöfen verschieden von dem der Gesteine? Auf synthetischem Wege sind gewiss alle diese natürlichen Verbindungen darstellbar.

In der Mineralogie ist das Material eine beschränkte Anzahl von chemischen Verbindungen; die Eigenschaften, deren Studium wir uns hingeben, sind genau die nämlichen, die Methode der wissenschaftlichen Untersuchung ist in der Chemie und in der Mineralogie ganz dieselbe. Niemand ist ein Mineralog im vollen Sinne des Wortes, welcher nicht sein Material ebenso genau zu analysiren versteht, wie er seine Krystalle messen und berechnen kann.

Es war ein seltsames Schauspiel, als Mohs, ein ausgezeichnete Krystallograph, mit Aufwand von vielem Scharfsinn zu beweisen suchte, die Mineralien müssten wie Thiere und Pflanzen blos nach äusseren Kennzeichen bestimmt und geordnet werden, nichts Chemisches gehöre in die Mineralogie. Dass Mohs sich begnügte zu wissen, wie ein Mineral aussieht, nicht was es ist, und von seiner Wissenschaft, ohne es zu ahnen, sehr gering dachte, erklärt sich einfach daraus, dass er von der Chemie nichts verstand, und dass die Entdeckung der Isomorphie ihm unbekannt geblieben war, dass er überhaupt keine Ahnung von dem Zusammenhange und den Beziehungen der gesammten Eigenschaften der Körper hatte. Sein sogenanntes naturhistorisches Mineralsystem war ein Unding.

Aber wir müssen, um gerecht zu sein, auch das Streben Berzelius's, welcher Mohs's Irrthum schonungslos darlegte, als einseitig verurtheilen, wenn er dahin strebte, ein rein chemisches Mineralsystem aufzustellen, in welchem nur die Zusammensetzung massgebend sein sollte. Die Heteromorphie allein schon sagt uns, dass dies unmöglich ist.

Die Neuzeit hat die sogenannten gemischten Systeme hervorgebracht, d. h. mehr oder minder gelungene Versuche, die Krystallform und die Zusammensetzung zur Basis einer Anordnung der Mineralien zu machen.

Darf man Chemie und Mineralogie eine Wissenschaft nennen? Mancher sogenannte Mineralog, gewiss aber nur ein solcher, welchem der chemische Theil fremd ist, möchte dies übel nehmen. Mag nun die Unterscheidung im Namen bestehen bleiben, so wird doch die Mineralogie in der Chemie aufgehen, denn die gegenseitigen Beziehungen der Mineralien zu einander und ihre Bildungs- und Zersetzungsprozesse sind ja längst schon als Geognosie und Geologie eigene Gebiete geworden. „Die Mineralogie ist die Chemie der natürlich vorkommenden Verbindungen“, sprach schon Berzelius aus; das Gebiet der Chemie ist ein unendlich grösseres, allein die Eigenschaften, welche wir an jedem einzelnen Körper bestimmen, sind dieselben, und die Methoden und Hilfsmittel sind es nicht minder.

Die Chemie hat seit einem Vierteljahrhundert unermessliche Fortschritte gemacht, nicht blos im Gebiet der Thatsachen, sondern auch im speculativen. Es ist selbstverständlich, dass diese Fortschritte auch in der Mineralogie ihren Ausdruck finden müssen, ja es ist eine wichtige Aufgabe, eine Pflicht jedes Mineralogen, einerseits die Erfahrungen der analytischen Chemie bei der Untersuchung der Mineralien zu benutzen, andererseits die Vorstellungen und Ansichten der heutigen Chemie in ihrem ganzen Umfange auf die verhältnissmässig kleine Zahl der als Mineralien bezeichneten Verbindungen zu übertragen.

In der Chemie haben sich gewisse Ansichten gänzlich geändert. Aber vollkommen überflüssig ist es, zu sagen, dass die neuen Ansichten lediglich eine Folge der unglaublich vermehrten Thatsachen sind. Die volle Annahme des Satzes von Avogadro, die scharfe Unterscheidung der Begriffe Atom und Molekül, die gegenwärtige Annahme der Atomgewichte, die Aequivalenz der Elemente oder deren Werthigkeit, die Analogie in der Constitution aller Säuren, Basen und Salze sind nur einzelne, aber wesentliche Theile des jetzigen chemischen Lehrgebäudes.

Die Frage: Gibt es unter den Chemikern heute noch strenge Anhänger der älteren Ansichten? bedarf keiner Erörterung. Es genügt, zu sagen: dass kein namhafter Chemiker sich für ihre Vertheidigung erhoben hat. Wenn sich nun die Chemiker für gewisse Ansichten, Theorien, Hypothesen erklären, weil sie finden, dass dieselben den Thatsachen besser entsprechen, so wird Niemand glauben, dass diese Ansichten mehr seien, als ein Schritt vorwärts; die Zukunft mag daran ändern, allein sie wird den früheren Zustand nimmermehr wiederherstellen.

In dem, was Fleiss und Scharfsinn äusserst zahlreicher Forscher seit 25 Jahren neu geschaffen hat, muss unbedingt ein Fortschritt liegen. Wie kommt es nun, dass hie und da seitens der Mineralogen sich Stimmen erheben, welche davon nichts wissen wollen, welche an

dem Alten festhalten, in dem Neuen nur unnütze Veränderungen erblicken?

Gleichwie im Gebiete der gesammten Chemie sich der organische Theil heute vorzugsweise cultivirt findet, so wird in dem Kreise der mineralogischen Wissenschaften jetzt die Geognosie und Geologie mit Vorliebe betrieben; die eigentliche Mineralogie (Oryktognosie) zählt der Forscher nicht viele, und unter diesen wiederum solche, die ihre Thätigkeit besonders auf die morphologischen Eigenschaften der Mineralien, weniger auf die chemischen richten. Diese werden begreiflicherweise nur die Resultate der Chemie, soweit sie die Mineralien betreffen, für ihren Zweck benutzen, und deshalb nicht im Stande sein, die Nothwendigkeit von Aenderungen einzusehen, welche eine Folge der Fortschritte im Gebiete der eigentlichen Chemie sind.

Die Einwürfe richten sich demgemäss hauptsächlich gegen die Formeln. Die Formeln der Mineralien waren, seit Berzelius sie für die Chemie und Mineralogie geschaffen hat, entweder empirische oder rationelle. Jene geben bloß die Art und relative Zahl der Elementaratomme in der Verbindung an; insoweit also die Atomgewichte noch die alten sind, werden die empirischen Formeln auch jetzt noch die alten sein.

$\text{CuFeS}^2 =$ Kupferkies; $\text{CaSiO}^3 =$ Wollastonit; $\text{CaAlSi}^2\text{O}^8 =$ Anorthit; $\text{BaSO}^4 =$ Schwerspath, sind jederzeit die empirischen Formeln dieser Körper.

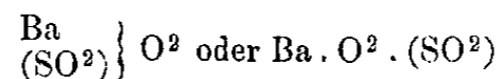
Durch Aenderungen mancher Atomgewichte ergeben sich selbstverständliche Aenderungen der Formeln:

Flusspath = CaFl^2 statt früher CaFl , Leucit = $\text{K}^2\text{AlSi}^4\text{O}^{12}$ statt $\text{KAlSi}^4\text{O}^{12}$, Orthoklas = $\text{K}^2\text{AlSi}^6\text{O}^{16}$ statt $\text{KAlSi}^6\text{O}^{16}$ u. s. w.

Ganz etwas anderes ist es mit den rationellen Formeln, denn diese drücken eine bestimmte Ansicht von der gegenseitigen Anordnung der Atome im Molekül aus. Weil man sich früher die Sauerstoffsalze als Additionsprodukte der Basis- und Säureanhydride dachte, mussten sie demgemäss geschrieben werden.

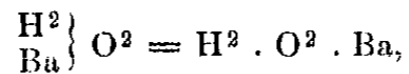
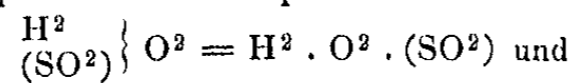
$\text{CaO} + \text{SiO}^2$, $\text{BaO} + \text{SO}^3$, noch mehr $(2\text{CaO} + \text{SiO}^2) + (2\text{AlO}^3 + 3\text{SiO}^2) =$ Anorthit waren der Ausdruck einer zu jener Zeit in der Chemie allgemein geltenden Hypothese. Diese Hypothese aber ist von den Chemikern, nicht aus blossem Behagen am Neuen, sondern aus gewichtigen Gründen, verlassen; eine andere ist an ihre Stelle getreten und findet ihren Ausdruck in den rationellen Formeln.

Wenn wir die Formel des schwefelsauren Baryts



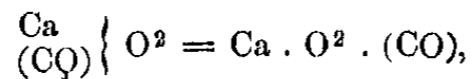
oder sonstwie schreiben, so wollen wir damit in jedem Fall sagen, dass ein Molekül (2 Atome) Sauerstoff einerseits ein Atom Baryum,

andererseits die Atomgruppe SO^2 (das Radikal der Schwefelsäure) binden, genau entsprechend den Körpern

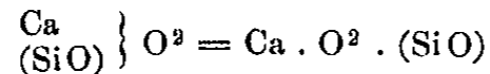


der Säure und der Basis, aus deren Wirkung das Salz unter Austausch der äquivalenten $\text{H}^2 = \text{Ba}$ oder $\text{H}^2 = \text{SO}^2$ hervorgeht.

In ganz gleicher Art denken wir uns das Kalkcarbonat als



das Kalksilikat als



und Jeder wird zugeben, dass diese Anschauung sich von der früheren ganz bestimmt unterscheidet.

Wenn die Chemiker sich derartige Vorstellungen angeeignet haben, so kann der Schwerspath nicht $\text{BaO} \cdot \text{SO}^2$, der Wollastonit nicht $\text{CaO} \cdot \text{SiO}^2$, das Kalkspath nicht $\text{CaO} \cdot \text{CO}^2$ formulirt werden, und wer diese Formeln heute in der Mineralogie anwenden wollte, würde die Chemie in ihrem dermaligem Stande ignoriren. Im Grunde ist dies auch nicht zu befürchten, da der Mineralog insoweit Chemiker sein soll, dass er die Gründe zu würdigen vermag, welche die Reform der Theorie hervorgerufen haben.

Mitunter hört man von Mineralogen, es sei noch ungewiss, ob das Kieselsäureanhydrid SiO^2 oder SiO^3 sei, und die Isomorphie der Doppelfluorüre von Si, Ti, Zr und Sn scheint ihnen nicht beweisend für SiO^2 . Ist denn aber nicht Allen bekannt, dass die Formeln SiCl^3 , SiFl^3 mit den Gasvolumgewichten dieser Körper nicht harmoniren? Sind denn die Entdeckung des Siliciumwasserstoffs und der den organischen analogen Verbindungen von Si, H und O nicht ebensoviele Beweise der Gleichwerthigkeit von Kohlenstoff und Silicium? In der That wird es kaum einem Chemiker einfallen, die Formel SiO^3 jetzt noch in Betracht zu ziehen.

So leicht sich neue Thatsachen Anerkennung verschaffen, so schwer ist es, besonders für ältere Forscher, sich von alten Ansichten zu trennen, für Mineralogen insbesondere, welche den Fortschritten der Chemie nicht gefolgt sind. Und doch bleibt ihnen, wie Prof. Streng noch kürzlich treffend bemerkte, nichts anderes übrig, als sich in das Unvermeidliche zu fügen und sich mit den neuen Ansichten auszusöhnen.

235. A. Bauer: Ueber eine Legirung des Bleies mit Platin.

(Aus den Sitzungs-Ber. der k. k. Akademie zu Wien; eingesandt vom Verf.)

Deville *) hat beobachtet, dass eine Legirung von Blei und Platin unter gewissen Umständen leicht verändert wird, indem sich Bleiweiss bildet und das Platin in Form eines feinen schwarzen Pulvers ausgeschieden wird. Da jedoch über das Verhalten des Platins zum Blei mehrere Angaben vorliegen **), welche es wahrscheinlich machen, dass diese beiden Metalle fähig sind, mit einander eine bestimmte chemische Verbindung zu bilden, so habe ich die von Deville beobachtete Veränderung der Blei-Platinlegirung einer näheren Prüfung unterworfen.

Zu dem Behufe stellte ich durch Zusammenschmelzen eine, aus drei Theilen Blei und einem Theile Platin bestehende Legirung dar, welche so spröde war, dass man sie in der Achatschale leicht zu Pulver verwandeln konnte. Das erhaltene schwarzbraune Pulver wurde nunmehr befeuchtet und unter einer Glasglocke der Einwirkung von Kohlensäure, Sauerstoff und von Essigsäuredämpfen ausgesetzt. Schon nach wenigen Tagen war die Masse oberflächlich durch gebildetes Bleiweiss weiss gefärbt, eine Veränderung, welche im weiteren Verlaufe des Processes zunahm und welche man durch öfteres Umrühren mittelst eines Glasstabes unterstützte.

Als nach etwa drei Wochen keine sichtliche Zunahme der gebildeten Bleiweissmenge mehr beobachtet werden konnte, wurde die ganze Masse herausgenommen und mit verdünnter Essigsäure behandelt, wodurch alles Bleiweiss zersetzt wurde und in Lösung ging. Der Rückstand wurde hierauf nochmals der Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und Sauerstoff, auf die oben angeführte Weise unterworfen und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis hierbei keine weitere Veränderung an der vorhandenen Metallegirung beobachtet werden konnte. Nun wurde die Legirung nochmals mit verdünnter Essigsäure behandelt und endlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hierbei konnte man leicht bemerken, dass aus der ursprünglichen, in Form eines ziemlich feinen schwarzbraunen Pulvers angewandten Legirung nun ein deutlich krystallinisches stahlgraues Pulver entstanden war, welches mit einem fein vertheilten und leicht abschlämmbaren schwarzen Körper vermenget erschien. Nachdem man dieses letztere Product, welches anscheinend nichts anderes als fein vertheiltes Platin war, durch einen sorgfältig ausgeführten Schlemmprocess entfernt hatte, wurde der krystallinische Theil für sich gesammelt,

*) Compt. rend. t. 64, p. 1099.

***) Siehe: Handwörterbuch der Chemie Bd. 6, S. 597 und Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. 3, S. 770 (V. Aufl.).

getrocknet und der Analyse unterworfen, wobei sich ergab, dass derselbe neben Platin beträchtliche Mengen von Blei enthielt.

Derselbe Versuch wurde noch zweimal und das letzte Mal unter Anwendung von reinem aus oxalsaurem Blei dargestellten Blei und immer mit demselben Erfolg angestellt. Die hierbei erhaltenen Producte wurden endlich der Analyse unterworfen, und zwar in der Weise, dass man eine gewogene Menge der Legirung längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure behandelte, wodurch das Blei in Lösung ging, das Platin aber auf einem Filter gesammelt und gewogen werden konnte. Das Blei wurde hierauf aus der Lösung unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln als schwefelsaures Blei gefällt und auch als solches gewogen.

100 Theile der Legirung enthielten:

| | Gefunden | | | | Berechnet |
|--------|----------|-------|-------|-------|-----------|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| Platin | 49.13 | 49.10 | 46.02 | 48.86 | 48.82 |
| Blei | — | — | — | 50.97 | 51.18 |
| | | | | 99.83 | 100.00. |

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen sehr gut mit den für die Formel:



berechneten überein und ich nehme keinen Anstand, diese Legirung als eine aus einem Atom Blei mit einem Atom Platin bestehende chemische Verbindung zu bezeichnen.

Das Bleiplatin stellt, auf die oben beschriebene Art dargestellt, ein krystallinisches, im Lichte glänzendes, stahlgraues Pulver dar, welches durch Kochen mit Mineralsäure leicht zersetzt wird, beim Kochen mit verdünnter Essigsäure jedoch keine Veränderung erleidet. Erhitzt, schmilzt das Pulver rasch zusammen und erstarrt zu einer wismuthähnlichen krystallinischen und sehr spröden Metallmasse. Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt sich das Blei zum Theil und es kann daher dasselbe durch Abtreiben in der Muffel aus dieser Verbindung mit dem Platin getrennt werden.

Das specifische Gewicht des Bleiplatins wurde zu: 15.77 gefunden. Das arithmetische Mittel aus den Zahlen, welche die specifischen Gewichte des Platins und des Bleies bedeuten, beträgt 16.150.

Diese hier angeführte Methode zur Darstellung des Bleiplatins, dürfte vielleicht einer allgemeinen Anwendung fähig sein und gestatten noch andere Legirungen darzustellen, welche in ihrer Zusammensetzung einer bestimmten chemischen Formel entsprechen und ich bin in meinem Laboratorium mit dem weiteren Studium dieses Gegenstandes beschäftigt.

Correspondenzen.

236. L. Schad, aus Warrington am 7. October 1870.

(Englische Patente.)

No. 81. A. Ponsard, Paris: „Puddeln“. — Datirt 11. Januar 1870.

Der Erfinder schlägt vor, einen röhrenförmigen Rührer zu construiren, dessen unteres Ende vor dem Verbrennen dadurch geschützt ist, dass es mit einer Röhre umwunden ist, durch welche kaltes Wasser zirkulirt. Der Rührer selbst ist über dem Ofen aufgehängt und steht mit einem Gebläse in Verbindung, durch welches Luft durch das Innere des Rührers in das geschmolzene Metall geblasen wird.

No. 97. W. H. Balmain und W. Menzies, Chancery Lane: „Aufbewahren von Schwefelsäure“. — Datirt 12. Januar 1870.

Schwefelsäure, welche bis zu einem gewissen Grade concentrirt ist, kann mit vollkommener Sicherheit und billiger in eisernen Gefässen aufbewahrt und versandt werden, als in den gewöhnlichen Glasflaschen. Drei Bedingungen sind nöthig, um diesen Vorschlag ausführbar zu machen. Erstens muss die Schwefelsäure nicht schwächer als 1.65 spec. Gew. sein, zweitens muss die Säure im eisernen Gefäss von der äussern Luft abgeschlossen sein und drittens darf sie keine solche Unreinigkeiten enthalten, die das Eisen angreifen können.

No. 261. R. S. Dale und C. Schorlemmer: „Darstellung von Farbe“. — Datirt 24. Januar 1870.

Diese Erfindung besteht in einer verbesserten Darstellung von Alizarin aus Anthracen. Das Verfahren ist folgendes:

1 Theil Anthracen wird mit 4—10 Theilen starker Schwefelsäure einige Zeit gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt und die Lösung mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Baryt, Soda oder Potasche neutralisirt und die hierbei gebildeten schwefelsauren Salze entweder durch Filtriren oder Krystallisiren entfernt. Die resultirende Lösung wird mit Aetznatron oder Aetzkali, dem ein dem angewandten Anthracen ungefähr gleiches Gewicht Salpeter oder chloresaures Kali zugemischt ist, so lange zwischen 180—260° C. erhitzt, als eine blauviolette Farbe gebildet wird. Aus diesem Product wird das Alizarin durch Fällung mit einer Säure auf die gewöhnliche Weise erhalten.

No. 376. Ch. Bardy: „Darstellung von Farbstoffen“. — Datirt 9. Februar 1870.

Die neuen Farben, welche der Erfinder darstellt, haben Methyl-diphenylamin zur Basis. Er erhält diese Substanz durch Einwirkung von

Methylalkohol oder Verbindungen dieses Alkohols mit verschiedenen Substanzen, die Substitutionsproducte ermöglichen, auf Diphenylamin oder dessen Salze. Die Reaction findet bei verschiedenen Temperaturen statt, je nach den angewandten Substanzen. So reagirt Diphenylamin schon ohne Druck bei 100° C. auf Jodmethyl.

Ein krystallisirtes Jodhydrat wird erhalten, welches durch Behandlung mit einem kaustischen Alkali die neue Base liefert. Das salzsaure Diphenylamin im Gegentheil reagirt nur bei einer Temperatur von 250—300° C. und zwar unter Druck auf Methylalkohol. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Base stellt selbst bei 0° eine ölige Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt ungefähr der des Diphenylamins ist. Sie ist leicht vom Diphenylamin dadurch zu unterscheiden, dass Salpetersäure mit ihr eine einer übermangansauren Kalilösung ähnliche Färbung hervorbringt, Diphenylamin liefert unter denselben Umständen eine blaue Färbung.

Zur Darstellung von Farben aus diesem Alkaloid können alle Substanzen angewandt werden, welche direct oder indirect Wasserstoff eliminiren. So wird ein Violet oder Blau erhalten durch Anwendung folgender Substanzen: Arsensäure, salpetersaure Metallsalze, chlorsaures Kali, Chlorkohlenstoff, Pikrinsäure etc. Eisenchlorid bildet aus der Base bei 100° C. sehr rasch eine harzige Substanz von braunrother Farbe, die sich in Alkohol mit rein blauer Farbe löst. Eine Mischung von 1 Theil Methyldiphenylamin, $\frac{1}{2}$ Theil Jod und 2 Theile chlorsaures Kali zuerst auf 60° C. erhitzt und dann, um die Reaction zu vollenden, auf 100—120° C., giebt ein braunes Product von sehr intensivem Färbvermögen. Methyldiphenylamin mit Chlorkohlenstoff auf 190—200° C. erhitzt, liefert in kurzer Zeit eine harzartige Substanz, in Alkohol mit röthlich blauer Farbe löslich.

No. 607. D. Forbes und A. Price: „Behandlung der Flüssigkeiten aus Abzugskanälen. — Datirt 2. März 1870.

Die Erfinder benutzen eine Lösung von natürlicher phosphorsaurer Thonerde in Schwefelsäure, die sie mit den Flüssigkeiten aus den Abzugskanälen vermischen. Ein Zusatz von Kalkmilch zu der Mischung schlägt die phosphorsaure Thonerde nieder, die vermöge ihrer Eigenschaft, sich mit organischen Substanzen zu verbinden, letztere mit sich zu Boden reisst. Das über dem Niederschlag stehende Wasser ist so rein, dass es ohne Gefahr in die Flüsse gelassen werden kann.

237. R. Gerstl: Die Chemie auf der 40. Versammlung der British Association in Liverpool.

Die wissenschaftlichen Forscher Grossbritanniens, die fremden Gelehrten, die Dilettanten-Naturforscher und Naturforscherinnen,

welche diese Association ausmachen, haben sich ihr jährliches Rendezvous heuer in der Welthafenstadt an der Mersey gegeben. Es erscheint dies auf den ersten Blick nicht der passende Ort für eine Ferien-Zerstreuung zu sein. All das Volk, das durch's ganze Jahr in Laboratorien, Kabinetten, Museen, Collegien, oder wie sonst die Werkstätten wissenschaftlicher Arbeiter heissen mögen, eingeschlossen gewesen, sehnt sich nach Luft und Licht und ländlicher Stille. Liverpool, mit seinen auf zehn Meilen Länge sich hinstreckenden Quai's und Dock's, mit seinem enge es umschliessenden Ringe von Fabriken riesigen Massstabes, weiss nichts von Stille in allen 24 Stunden von Tag und Nacht, und seine Luft ist nichts mehr und nichts weniger als die Atmosphäre von Lancashire, jener Grafschaft Englands, die wahrscheinlich mehr Steinkohlenrauch durch die schlanken wolkenanstürmenden Schornsteine in die Lüfte sendet, als das ganze übrige Inselreich zusammengenommen. Doch ein Blick in die Statuten des Vereines belehrt uns über den Vortheil der Wahl. Die British Association hat sich ernstere Aufgaben gesetzt, als bloss Erheiterungen zu bieten den Meistern und Jüngern der Wissenschaft. Das Interesse an der Pflege der Naturwissenschaften unter dem englischen Volke wachzurufen und zu verbreiten, und sodann Forschungen auf den verschiedenen Gebieten der Naturerkenntniss thatkräftig zu unterstützen, dies sind die zwei Hauptzwecke des englischen Naturforschervereines, und Rücksichten auf dieselben haben das vorjährige Committee der Association für Liverpool entscheiden lassen, als zwischen diesem Orte und Edinburg, dem nordischen Athen, die Wahl lag. Der hohe Werth und die weitgreifende Bedeutung einer richtigen Kenntniss der Naturerscheinungen sind den grossen Handelsfürsten und Fabrikherren von Liverpool wieder einmal nahe zur Beachtung gebracht worden. Dass unter den obwaltenden Umständen die chemische Section einer besonderen Aufmerksamkeit sich erfreute, ist leicht begreiflich. Es war ferner natürlich, dass, was wir im Versammlungssaale zu hören und zu sehen bekamen, zumeist der technischen Chemie angehörte; des rein Wissenschaftlichen hatten wir nur wenig. Die Verhandlungen der Section B. — der chemischen — wurden durch Prof. Roscoe, den diesjährigen Vorsitzenden, mit einer längeren Ansprache eröffnet. Diese Ansprachen des jeweiligen Sections-Präsidenten sind herkömmlicher Sitte gemäss eine Art von kurzgefassten Revues über die im vorherigen Jahre gewonnenen Resultate chemischer Thätigkeit. Prof. Roscoe's Vortrag, durch Klarheit und Bündigkeit ausgezeichnet, begann mit Hinweisung auf Prof. Williamson's Abhandlung über die Atomtheorie und die gelegentlich deren Vortrages in der Londoner chemischen Gesellschaft*) erfolgte Discussion. Prof. Roscoe glaubt,

*) Diese Berichte II. Jahrg. S. 616.

dass wenngleich diese Theorie chemische Erscheinungen sehr gut erkläre, sie doch nicht *vice versa* durch die Thatsachen der Chemie bewiesen ist. Die Beweise für die Existenz von Atomen finden wir in Deductionen von physikalischen Phänomenen. Sir William Thomson hat in einer jüngst veröffentlichten Arbeit die Gründe zusammengefasst, die dafür sprechen, dass der Stoff nicht ins Unendliche theilbar und somit continuirlich, sondern discontinuirlich ist, und dass somit Atome und Moleküle wirkliche Existenzen sind. Thomson ist aber noch weiter vorgedrungen und hat versucht eine Vorstellung sich zu machen über die Grösse der Atome. Aeusserst geistvolle Experimente die ich nicht in Kürze zu beschreiben vermag, führten ihn zur Erkenntniss, dass in irgend einer gewöhnlichen klaren Flüssigkeit die mittlere Entfernung zwischen den Mittelpunkten je zweier nachbarlicher Moleküle geringer als $\frac{1}{100,000,000}$ und grösser als $\frac{1}{2000,000,000}$ eines Centimeters sei. Die mechanische Theorie der Gase ist eine andere Klasse von physikalischen Betrachtungen, welche das Dasein von untheilbaren Partikeln als sicher annehmen lassen. Die ganze Theorie folgt aus den einfachen Gesetzen der mechanischen Bewegung der Moleküle. Die Erwähnung der molekularen Bewegung der Gase bringt den Redner auf die grossen Verdienste Graham's in diesem Gebiete der Forschung zu sprechen. Graham's Arbeiten sind für dynamische Chemie, was Dalton's Theorie für statische Chemie ist. Innig verbunden mit der Lehre von den Molekülen ist Dr. Andrews merkwürdige Entdeckung, welche in der Geschichte der Gase eine Epoche bildet. Wir dachten bisher, dass der Stoff in drei scharf von einander getrennten Zuständen, nämlich fest, flüssig oder gasförmig existire, und dass wenn ein Körper, fähig in zwei oder in allen dreien dieser Zustände zu existiren, von einer Beschaffenheit in die andere übergeht, dieser Uebergang ein plötzlicher, von Aufnahme oder Abgabe von Wärme, oder aber mit Veränderung des umgebenden Druckes, verbunden sein müsse. Dr. Andrews zeigt uns die Unrichtigkeit dieser Ansicht, denn seinen Experimenten zufolge besitzen die meisten, wahrscheinlich alle, leicht condensirbaren Gase einen kritischen Temperaturgrad, bei und über welchem Vermehrung des Druckes nicht im Stande ist jenen Zustand zu erzeugen, den wir „flüssig“ nennen, — der Körper bleibt dasselbe homogene Fluid wie vorher. Unterhalb dieser kritischen Temperatur wird durch eine bestimmte Zunahme von Druck stets eine Scheidung in zwei Schichten, eine flüssige und eine gasförmige hervorgebracht. Der kritische Punkt für Kohlensäure ist 30,92° C. Setzt man Kohlensäure bei 35,5° C. dem Drucke von 108 Atmosphären aus, so wird sie reducirt zu $\frac{1}{4\frac{1}{2}}$ desjenigen Volumens, das sie bei einem Atmosphären-Druck einnimmt; sie hat eine regelmässige, ununterbrochene Contraction erlitten und ist eine durchaus

gleichförmige Substanz geblieben. Erniedrigt man jetzt die Temperatur bis unter 31° C., so nimmt das Gas flüssige Beschaffenheit an, ohne alle plötzliche Veränderung des Volumens oder irgend eine abrupte Entwicklung von Wärme.

Die wunderschönen Resultate der Spektraluntersuchungen von Frankland und Lockyer auf dem Gebiete solarer Chemie, und die nicht weniger interessanten Calculationen Zöllner's wurden zunächst erwähnt. Diesen Berechnungen zufolge besitzt die Sonnenatmosphäre eine Temperatur von $27,700^{\circ}$ C., eine Temperatur ungefähr achtmal höher als die von Bunsen für die Oxyhydrogenflamme angenommene. Natürlich muss in solch einer Atmosphäre Eisen in Dampfform existiren.

Uebergehend zu rein chemischen Gegenständen, wurden Julius Thomsen's Wärmeconstanten für chemische Verbindungen erwähnt. Diese Arbeiten, sowie diejenigen aus dem Gebiete der reinen Chemie — anorganischer und organischer — welche Redner dann berührte, sind noch so kürzlich Gegenstand von Original-Mittheilungen in den „Berichten“ gewesen, dass ich nicht daran zu erinnern brauche.

Auf dem Gebiete der eigentlich technischen Chemie sind werthvolle Fortschritte zu melden. Mond's Methode für die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Alkalirückständen ist von grosser Bedeutung für die betreffenden Fabrikanten, deren *bête noire* diese Rückstände bisher gewesen. Die Methode besteht in der Oxydation des unlöslichen Einfachschwefel-Calciums zu löslichem unterschwefligsaurem Kalke und Zersetzung dieses letzteren durch Salzsäure, wobei aller Schwefel in Pulverform abgeschieden wird. Die Wiederoxydation des Manganoxydes, angewendet zur Chlorerzeugung in der Fabrikation von Bleichagentien, hat seit langem schon die Aufmerksamkeit der Chemiker beschäftigt. In dem Weldon'schen Processe ist diese Aufgabe in einfacher und ökonomischer Weise gelöst. Deacon hat den Versuch gemacht, Chlor aus Salzsäure ohne Anwendung von Braunstein zu gewinnen. Es würde hier der Vortheil noch erwachsen, dass das Salzsäure-Gas, so wie es aus den Sodaöfen ausströmt, direkt verwandt werden kann. Die Deacon'sche Methode scheidet bisher an den bedeutenden Arbeitskosten.

[Da die zwei letzt erwähnten Methoden von den Autoren auf der Liverpooter Versammlung ausführlich vorgetragen wurden, so wird deren nähere Beschreibung im zweiten Theile dieses Berichtes folgen.]

Zum Schlusse erwähnt Prof. Roscoe, dass Bunsen ihm die Entdeckung einer neuen galvanischen Batterie von sehr bedeutender elektromotorischer Kraft mitgetheilt habe. Sie besteht aus Zink und Kohle in eine Mischung von Schwefel- und Chromsäure getaucht. Bunsen dachte einige dieser neuen Zellen herüberzusenden, ist aber wahrscheinlich durch die Kriegsereignisse daran verhindert worden.

Hier haben Sie das Resumé von Prof. Roscoe's Ansprache. Die Uebersichtlichkeit und die Klarheit derselben wurden allseits gerühmt; allein gegen ihre Vollständigkeit wurden manche Einwendungen gemacht. Unter anderem wurde eine Erwähnung der schönen Arbeiten Gladstone's über die Refractionsäquivalente sehr vermisst. Es dürfte kaum bezweifelt werden, dass es nur *l'embarras des richesses* gewesen, welche diese Auslassungen verursacht hat.

Nächste Sitzung: 24. October.

Tafel I.

Desinfection.

| Auswurfstoffe und Abfälle. | Räume | | Wasser | Leib- und Bettwäsche, Bekleidungsstücke u. s. w. | Lebendes Vieh und Menschen, die persönliche Berührung mit kranken Stoffen gehabt haben. | Vorschriften zur Herstellung der Mittel. |
|--|--|---|---|---|--|--|
| | geschlossene | offene | | | | |
| Steckbecken *: Lösung von übermangansaurem Kalium oder Carbonsäurewasser. Eiterbecken *: dito. Spucknapfe : Carbonsäurepulver. Nachtöpfe *: Ausspülung mit Carbonsäurewasser. Nachtöpfe : Carbonsäurepulver beim Stehen, Lösung von übermangansaurem Kalium bei sofortiger Entleerung. Closets mit getrennten Auswurfstoffen : Carbonsäurepulver (feste A.) Carbonsäurewasser (flüssige A.). Wasser-Closets : Carbonsäurewasser. Abtritte mit Senkgruben ohne Stallmist oder mit Tonnen (auf die Umgebung noch besonders zu achten): Carbonsäurepulver; Chlormanganlösung; Eisenvitriol und andere Metallsalze. Abtritte mit Stallmist : Carbonsäurepulver oder Besprengen mit Carbonsäurewasser. Abtritte mit Senkgruben : Carbonsäurepulver. Latrinegruben an Stuppenstrassen und Bivvaks : Kalk, Gyps oder mindestens Erde; häufiger Wechsel der Lage. Düngerhaufen : Carbonsäurepulver. Pissoirs mit Tonnen und deren Abflüsse (Urinrinne): Carbonsäurewasser oder Chlorkalklösung. Gebrauchte Charpie, Bandagen, Eiterlappen etc. : Zum Zwecke des Verbrennens oder Vergrabens in Blechgefäßen zu sammeln, die übermangansaures Kalium oder Carbonsäure enthalten. Findet sich dergleichen in Senkgruben vor, so ist Chlorkalk anzuwenden. Lagerstroh, Heu und dergl. von Verwundeten transportiert, durchfeuchtete Matratzen : (Die wieder zu gebrauchenden Matratzen siehe Wäsche.) Chlorkalk; dann sobald als möglich zu verbrennen. Thierische Abfälle von Schlächtereien und anderem Betriebe : sind tief zu vergraben und mit Aetzkalk oder Chlorkalk zu verschütten. * Nach dem Ausspülen ist von der genannten Lösung in den Gefäßen zu belassen. | Krankenräume Eisenbahn-Waggons (ebenso zu behandeln sind Transportmittel aller Art) Viehställe (besonders zu berücksichtigen die Krippen) Arbeitsställe in Fabriken Schulen Geflügelställe Waschküche Monturkammer Waschräume Kasernen Appartements Pissoirs Operationszimmer Leichenkammern Speicher mit thierischen Vorräthen Schlachthäuser Zwischendecke von Schiffen Die Fußböden zu scheuern mit Carbonsäurewasser oder Chlorkalklösung. Die Wände und Decken mit Carbonsäure und Kalk zu tünchen. Die Luft zu verbessern durch Lüften und Verdampfen von Holzessig oder Carbonsäure (aus Pulver). Sind die Räume unbenutzt — und nur dann ist eine wirkliche Desinfection der Luft möglich — so werden die Böden mit Chlorkalklösung oder Bleichflüssigkeit (Eau de Javelle u. s. w.) oder Chlormanganlösung gescheuert. In Schalen aufgestellt wird: Chlorkalk mit Salzsäure oder mit Essigsäure oder conc. Salpetersäure oder Salpetersäure mit Stanniol. Verbrannt wird Schwefel (am Besten Schwefelfäden) auf Thongeschirren. Nach diesen Räucherungen ist auszulüften und mit Carbonsäurewasser zu besprengen. | Hofräume Marktplätze Feldschlichtereien Begräbnisplätze Schlachtfelder verlassene Verbandsplätze Vor Allem die Ursachen der Schädlichkeit (faulende Reste, Leichen u. s. w. zu entfernen, zu vergraben oder zu verschütten (mit Chlorkalk, Kalk oder Erde). Ausserdem sind grössere Flächen womöglich mit Sprengwagen, die Chlormanganlösung enthalten, zu befahren. Schnellwachsende Pflanzen anzubauen ist sehr zu empfehlen. 1) Fließende oder stehende Wasser (Rinnsteine, Strassenkanten, Abflüsse aller Art, Tümpel u. s. w.): sind mit möglichst viel Wasser im Fluss zu erhalten oder in Fluss zu bringen und werden mit Lösung eines der folgenden Mittel häufig versetzt: Carbonsäure — Aetzkalk, Chlormagnesium und Theer (Süvern'sche Masse) — Thonerde-salze, Chlormanganlösung oder andere Metallsalze. 2) Fließende oder stehende Wasser (Rinnsteine, Strassenkanten, Abflüsse aller Art, Tümpel u. s. w.): sind mit möglichst viel Wasser im Fluss zu erhalten oder in Fluss zu bringen und werden mit Lösung eines der folgenden Mittel häufig versetzt: Carbonsäure — Aetzkalk, Chlormagnesium und Theer (Süvern'sche Masse) — Thonerde-salze, Chlormanganlösung oder andere Metallsalze. | Trinkwasser wird am sichersten unschädlich gemacht durch vorheriges Abkochen. Sonst geringer Zusatz von übermangansaurem Kalium (so dass das Wasser kaum gefärbt erscheint). Trübes oder beim Stehen sich trübendes Wasser kann durch etwas Alaun oder reine Soda geklärt werden. Die Kohlenfilter bleiben nur wirksam, wenn sie häufig bei Luftabschluss ausgeglüht werden. Im Uebrigen berücksichtige man die Gesundheitsregeln für die Soldaten im Felde ² des Berliner Hilfsvereins. Wäsche ist nach dem Gebrauche sofort mit Carbonsäurewasser zu besprengen; dann in kochendes Wasser zu bringen und einige Zeit darin zu belassen. Matratzen, Uniform- u. Bekleidungsstücke werden am Besten auf 100-120° C. (80-95° R.) erhitzt (in Backöfen) und nachher ausgeglüht. Wo dies nicht thunlich, sind besonders inficirte Stücke zu verbrennen; die andern mit Carbonsäurewasser zu durchtränken und nachher in warmen Räumen zu trocknen. | Das Vieh ist mit Carbonsäurewasser überall und noch besonders an den Weichthieren zu besprengen. Menschen haben Hände etc. mit Lösungen von übermangansaurem Kalium zu waschen. Leichen, die transportirt werden sollen. Sind mit Carbonsäurewasser zu besprengen und in Tücher zu wickeln, welche mit Chlorkalk-Lösung (conc. 1:20) getränkt sind. Womöglich ist die Bauchhöhle, wenn auch nur wenig, zu öffnen, und fester Chlorkalk hineinzubringen. Wunden. Die Behandlung muss dem ärztlichen Ermessen überlassen bleiben. Es wird aber darauf aufmerksam gemacht, dass nur Lösungen von reinem übermangansaurem Kalium und reine Carbonsäure benutzt werden dürfen. | Lösung von übermangansaurem Kalium soll enthalten: 1 Theil des reinen Salzes in 100 Theilen Wasser; wenn nur rohes Salz vorhanden, sind 5 bis 10 Theile zu nehmen; wirkt desinficirend auf Flüssigkeiten, bei festen Massen nur an der Oberfläche. Carbonsäurewasser wird erhalten durch Lösen von 1 Theil reiner krystallisirter Carbonsäure (die durch Einstellen des Gaskases in warmes Wasser flüchtig wird) in 100 Theilen Wasser. Rohes Carbonsäure — deren Werth sehr unbestimmt — ist in mindestens doppelter Menge zu nehmen. Carbonsäurepulver wird hergestellt durch Vermengen von 100 Theilen Torf, Gyps, Erde, Sand, Sägemehl, Kohlenpulver mit 1 Theil Carbonsäure, die vorher mit Wasser angerührt wurde. Hierfür rohe Carbonsäure (mindestens doppelte Menge) zu empfehlen. Carbonsäuresalze sind in doppeltem Verhältniss der Säure anzuwenden. Tünchen mit Carbonsäure : 1 Theil Carbonsäure mit 100 Theilen Kalkmilch zu mischen. Chlorkalk-Lösung soll 1 Theil in 100 Theilen Wasser enthalten. Brom — das wegen seiner äusserst heftigen Wirkung nur in kleinen Mengen verschickt zu werden braucht und daher Chlorkalk und dgl. ersetzen kann, wo solche Mittel nicht hingeschafft werden können — wird beim Schüttein mit Wasser von letzterem aufgenommen. Dieses Bromwasser kann nur von Sachverständigen hergestellt werden. Lösungen von Eisenvitriol und anderen Metallsalzen werden durch Ansetzen von Wasser mit einem Ueberschuss des betreffenden Salzes und häufiges Umrühren gewonnen. Süvern'sche Masse : 100 Theile gelochter Kalk, 15 Theile Steinkohlentheer und 15 Theile Chlormagnesium mit Wasser. | |

Berlin, im September 1870.

Im Auftrage des
Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin:
O. Liebreich. O. Schür. H. Wichelhaus.

Sitzung vom 24. October.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung werden als auswärtige Mitglieder gewählt

die Herren:

E. Berlien, Dr. phil., Altona,
Breitenlohner, Dr. phil., Lowositz (Böhmen),
Gintl, Professor am deutschen Polytechnicum zu Prag,
v. Gohren, Dr. phil., Liebwerda b. Tetschen (Böhmen),
Henkel, Dr. phil., Aussig (Böhmen),
Hulwa, Dr. phil., Breslau,
Theod. Kyll, Chemiker u. Stadtverordneter, Cöln a. R.,
E. Leussen, Rheydt (Rheinprovinz),
C. G. Müller, Fabrik-Director, Aussig (Böhmen),
Rademacher, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Carolinenthal
bei Prag.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Dr. Fr. Petri, Leitfaden für den chemischen Unterricht
(anorgan. Chemie).

Für die diesjährige General-Versammlung liegt seitens des Vorstandes folgender Antrag auf Veränderung der Statuten vor, der hierdurch rechtzeitig vorher zur Kenntniss der Mitglieder gebracht wird:

1) §. 6 der Statuten laute künftig:

Der Beitrag ist jährlich:

8 Thlr. für die in Berlin ansässigen Mitglieder,
5 Thlr. für die auswärtigen Mitglieder,
2 Thlr. für die Theilnehmer.

Wer einen einmaligen Beitrag von 100 Thlrn. leistet, ist von allen weiteren Zahlungen frei.

2) §. 9 erhalte folgende Fassung:

Als Theilnehmer können vom Vorstande ferner solche aufgenommen werden, die sich vorübergehend in Berlin aufhalten; dieselben nehmen an den Sitzungen der Gesellschaft, sowie an der Benutzung der Bibliothek Theil, haben aber kein Stimmrecht
Motive für diese Anträge sind: Der wachsende Umfang der „Berichte“ und die Nothwendigkeit der Anstellung eines Redacteurs.

Mittheilungen.

238. O. Wallach und H. Wichelhaus: Nitrirung des β Naphtols.

(Vorgetragen von Hrn. Wichelhaus).

Kurz vor seinem Tode hat Bolley ein Nitrirungs-Verfahren kennen gelehrt*), das auch bei solchen Körpern zu Resultaten führt, die den gewöhnlichen Mitteln auffallender Weise widerstehen: in alkoholischer Lösung gelang es, aus Anthracen z. B., welches bisher nicht nitriert werden konnte, Mononitro- und Dinitro-Anthracen zu erhalten.

Wir haben nicht gezögert, dies Verfahren auf das β Naphtol, das ebenfalls bisher trotz vieler Versuche ohne Nitro-Derivate geblieben war, anzuwenden und sind durch den glücklichen Erfolg erfreut. Wenn man β Naphtol**) in ziemlich viel Alkohol löst und mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die Lösung tief dunkelroth und beginnt bald geringe Mengen klebriger Farbsubstanz auszusondern. Man kann aber den größten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliren, ohne allzugroße Verharzung zu befürchten und erhält dann auf Zusatz von Wasser eine eichliche Ausscheidung stark gefärbter und färbender flockiger Substanz.

Diese — mitunter ziegelrothe — Masse bedarf einer umständlichen Reinigung. Wir haben zweckmässig gefunden, zunächst mit Soda-Lösung aufzunehmen, wobei die Hauptmenge des, wie es scheint, unvermeidlichen Harzes zurückbleibt, und mit Salzsäure zu fällen, dann in wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu lösen und mit Wasser wieder abzuscheiden, endlich aus Chloroform nach erneutem Kochen mit Thierkohle umzukrystallisiren, bis die dunkle Farbe in Hellgelb übergegangen und an Stelle der Krusten deutlich erkennbare verwachsene Nadeln getreten sind.

Die durch solche Reinigung erhaltene Substanz ist Binitro- β Naphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2(OH)^\beta$. Dasselbe krystallisirt in stark glänzenden hellgelben, zusammenballenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als abgestumpfte Prismen erscheinen und schmilzt unter plötzlicher Bräunung bei 195° (Binitro- α Naphtol schmilzt bei 138°). Es ist in Wasser, auch beim Kochen äusserst schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Diese Lösungen, sowie diejenigen der Salze färben intensiv gelb. Die Salzbildung erfolgt aber schwieriger, als bei der α Verbindung. Bei Uebergiessen mit Ammoniak färben sich die Krystalle lebhaft roth und liefern nach Auflösung durch Kochen ein in glänzenden rothen Nadeln sich ausscheidendes Salz, das sich an der Luft wieder theilweise zersetzt, so dass nach einiger

*) Diese Ber. III, 808 u. 811.

**) Wir erhalten β Naphtol in reichlicher Menge und frei von α Naphtol, indem wir 200 Gramm N. mit 180 Schwefelsäure 7 Stunden auf 160° erhitzen, die filtrirte Lösung mit Soda neutralisiren und das erhaltene Salzgemenge ohne Weiteres schmelzen.

Zeit keine vollständige Auflösung in Wasser mehr erfolgt. Aus der Lösung fällt das Silbersalz als scharlachrother flockiger Niederschlag, das Baryt-Salz hellgelb; das letztere liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ebenso gefärbte, dünne biegsame, seideglänzende Nadeln, die bei 100° roth werden. Alle Salze sind in Wasser sehr schwer löslich.

Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen scheint das Binitro- β -Naph-
tol ebenso wenig einzugehen, wie sein Isomeres aus α -Naph-
tol.

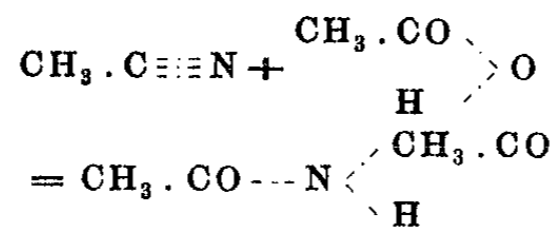
Wir haben begonnen, uns mit den durch Reduction mittelst Zinn
und Salzsäure u. s. w. entstehenden Körpern zu beschäftigen und hof-
fen durch Vergleichung derselben mit den von Martins und Griefs
aus Binitro- α -Naph-
tol erhaltenen Producten*) weitere Anhaltspunkte
zur Bestimmung der Constitution der Naphtalin-Abkömmlinge zu
gewinnen.

239. H. Wichelhaus: Ueber die Acetyl-Abkömmlinge des Ammoniaks.

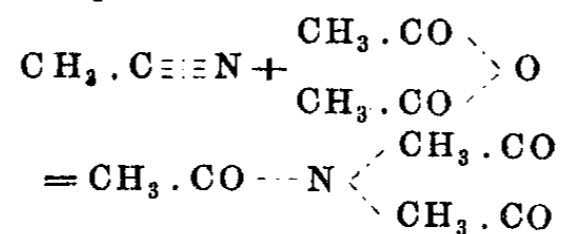
(Vorgetr. vom Verfasser.)

Im Vergleich zu den Aethyl- u. s. w. Abkömmlingen des Ammo-
niaks sind diejenigen, welche Acetyl oder andere Säure-Radicale an
Stelle der Wasserstoff-Atome enthalten, wenig untersucht. Man besitzt
nicht eine einzige bis zur vollständigen Ersetzung des Wasserstoffs
durchgeführte Reihe: dem Acetamid reiht sich ein Diacetamid an, das
kaum gekannt ist und das Triacetamid fehlt bisher vollständig.

Doch liegt in einer der Bildungsweisen von Diacetamid die An-
deutung, wie das Endglied der Reihe zu erhalten sei und ich will
gleich bezüglich des ersteren erwähnen, dass dies nach meinen Erfah-
rungen die beste Methode der Darstellung desselben ist. Sie rührt
von Kekulé her**) und besteht im Erhitzen von Acetonitril mit
Essigsäure: -



Diesem Vorgange entsprechend deutet sich an:



*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, 377.

**) Lehrb. I, 574.

und in der That erhält man Triacetamid durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäure-Anhydrid.

Die Reaction geht nicht so leicht von Statten, wie mit Essigsäurehydrat; man muss viele Stunden die Temperatur auf mindestens 200° erhalten und hat doch jedesmal nur eine sehr geringe Ausbeute an krystallisirter Substanz, die nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäure-Anhydrids allmählig erstarrt und durch Umkrystallisiren aus trockenem Aether gereinigt wird. Das Ansehen und Verhalten der so erhaltenen Krystalle — kleiner, weisser, leicht zusammenballender und biegsamer Nadeln — war demjenigen des Diacetamids sehr ähnlich und da ich ausserdem fand, dass die Schmelzpunkte beider dicht bei einander liegen, so musste erst die Analyse bestätigen, dass die Zusammensetzung des aus Acetonitril und Essigsäure entstehenden Körpers wirklich der Formel $(C_3H_3O)_2NH$ entspricht und dafs der andere Triacetamid ist.

Gefunden wurde für letzteres:

9,69 pCt. N.; berechnet 9,79 pCt. N.

Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 78 bis 79° und erstarrt erst bei einer weit niedrigeren Temperatur; Diacetamid schmilzt bei 74 bis 75° und Acetamid, wie bekannt, bei 78°; die Schmelzpunkte aller drei Körper liegen also dicht bei einander. Auch in anderer Beziehung sind dieselben leicht zu verwechseln; denn wenn auch das Diacetamid in der Kälte Silberoxyd zu einem ihm eigenthümlichen Salze löst, ähnlich wie Acetamid, während Triacetamid sich wie ein Säure-Anhydrid verhält und zunächst keine salzartigen Verbindungen bildet, so entstehen bei gelindem Erwärmen aus allen dreien essigsäure Salze. Eigenthümlich bleibt aber dem Acetamid der bekannte Geruch und dem Triacetamid die neutrale Reaction in Lösung, während Diacetamid am deutlichsten röthet.

Bei der Darstellung dieser Körper leitete mich die Hoffnung, gewisse Reactionen mit denselben vollziehen zu können, die ich hier kurz andeuten will. Zunächst schien es von Interesse, zu sehen, wie sich das Diacetamid gegen wasserentziehende Mittel verhalten würde; denn wenn aus dem Acetamid die Elemente des Wassers so entnommen werden, dass durch weiteren Zusammentritt von Kohlenstoff und Stickstoff die Cyangruppe entsteht und Acetonitril resultirt, so war bei entsprechendem Verhalten des Diacetamids, das nur 1 Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden enthält, eine gleichzeitige Verkettung der Kohlenstoff-Gruppen wahrscheinlich. Statt dessen aber spaltet sich dasselbe, wie der Versuch gezeigt hat, unter dem Einflusse von Phosphorsäure-Anhydrid in seine Generatoren: Acetonitril und Essigsäure, resp. deren Anhydrid.

Eine weite Aussicht schien sich ferner an die Versuche zu knüpfen, in die Molecüle des Acetamids u. s. w. Wasserstoff einzu-

schieben. Wenn nämlich das Acetamid: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ fähig ist, Wasserstoff in derselben Weise aufzunehmen, wie z. B. Aceton: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, so muß dem Isoalkohol des letzteren entsprechend,

ein Amido-Alkohol entstehen. Dieser amidirte Alkohol: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

ist mit grösster Wahrscheinlichkeit*) Nichts anderes, als das bekannte Aldehyd-Ammoniak und eröffnet, wenn man ihn als Oxäthylamin bezeichnet, eine besondere Reihe von Abkömmlingen des Ammoniaks, zu der Diacetamid und Triacetamid die weiteren Glieder Dioxäthylamin und Trioxäthylamin liefern müssen.

Was nun die Einschlebung von Wasserstoff in diese Körper betrifft, so muss, wie mir unzweifelhaft geworden ist, von dem Arbeiten in wässriger Lösung abgesehen werden, weil die betreffenden Verbindungen zu empfindlich sind. Man kann aber den Wasserstoff trocken entwickeln, z. B. aus dem Acetamid selbst, indem man dasselbe mit Natrium oder auch Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt und wenn man sich auf den Geruch verlassen wollte, so wird man bei Anstellung des Versuches sagen: es entsteht Aldehyd-Ammoniak. Es hat mir aber bisher nicht gelingen wollen, dies weiter festzustellen, geschweige denn eine brauchbare Methode zur Gewinnung der Oxäthyl- aus den Acetyl-Verbindungen zu finden.

Vielleicht führt das beständigere Benzamid zu Resultaten; was ich zunächst versuchen werde. Es lässt sich nicht verkennen, dass der Schwierigkeit, diese Umwandlungen zu Wege zu bringen, ihre Wichtigkeit gleichkommt. Denn nehmen wir einmal an, das Reductions-Product des Acetamids sei Aldehyd-Ammoniak, so haben Dioxäthyl-, Trioxäthylamin und ihre Homologen jedenfalls eine grosse Zukunft. Abgesehen von den anderen interessanten Umwandlungen des Aldehyd-Ammoniaks scheint es mit Rücksicht darauf, dass das von Ador und Baeyer aus demselben erhaltene Aldehydin**) identisch mit Collidin, einer Base der den Alkaloiden in mancher Beziehung nahe kommenden Reihe, ist, nicht allzukühn, zu sagen: die hier angedeuteten Körper werden bei entsprechenden Verwandlungen die wahren Alcaloide liefern.

240. C. Huber: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 13. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die schon vor drei Jahren von mir durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Nikotin erhaltene Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ist nicht, wie ich in meiner vorläufigen Notiz angab, eine Amidosäure, sondern: Pyridincarbonensäure.

Das Ausführlichere darüber werde ich demnächst mittheilen.

*) Vgl. bes. Erlenmeyer, Lehrb. S. 307.

**) Diese Ber. I, 189.

241. Theodor Petersen: Ueber Nitro-Chlorphenole.

(Eingegangen am 24. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit berichtete Hr. Baehr-Predari*) über Chlorphenolsulfosäuren. Hierzu trage ich zuerst ergänzend heute nach, dass nach unseren fortgesetzten Versuchen bei Einwirkung äquivalenter Mengen von Schwefelsäure und Orthochlorphenol auf einander grösstentheils oder ausschliesslich Orthochlorphenolmetasulfosäure (1, 2, 3), daneben unter günstigen Umständen, wenn die Einwirkung bei niedriger Temperatur stattfindet, etwas Orthochlorphenolparasulfosäure (1, 2, 4) gebildet wird, die beiden anderen möglichen Isomeren (1, 2, 5 und 1, 2, 6) aber bislang nicht isolirt werden konnten, sich auch jedenfalls schwierig oder gar nicht bilden. Kekulé's Phenolmetasulfosäure geht bekanntlich beim Erwärmen oder selbst beim Umkrystallisiren ihrer Salze in Parasäure über. Hier ist offenbar mit der Parastellung (1, 4) in der symmetrischen Lagerung ein entschiedenerer Gleichgewichtszustand eingetreten als in der Metastellung (1, 3) vorhanden war. Bei dem substituirten Phenole ist aber die Metastellung (1, 2; 3) die natürliche, zumal bei Eintritt eines neuen Substitutes eine Anlagerung sehr gewöhnlich ist. Die mit Hrn. Baehr begonnenen Nitrirungsversuche habe ich inzwischen weiter geführt.

Die Beobachtung, dass die Kaliumsalze, selbst nahe verwandter nitrirter Phenole besonders charakteristisch und zumeist äusserlich leicht zu unterscheiden sind, veranlasste mich das aus dem Chlorphenolsulfosäurengemenge mittelst Eintragen in Salpetersäure von 1.40, Fällen und Reinigen mit Wasser erhaltene Nitroproduct in Kaliumsalze zu verwandeln, um das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Kaliumsalz des Dubois'schen Dinitrochlorphenols von etwa vorhandenen, leichter löslichen Salzen zu trennen. Es gelang diese fractionirte Krystallisation vollkommen. Nach häufigem Umkrystallisiren war neben der Hauptmasse des genannten feinnadelförmigen, schön hochrothen das ziemlich leicht lösliche, körnige ziegelrothe Kaliumsalz eines neuen Dinitrochlorphenols von 114° Schmelzpunkt und die noch leichter lösliche, in hochrothen flachen Nadelchen krystallisirende Kaliumverbindung eines neuen Mononitrodichlorphenols von 106° Schmelzpunkt isolirt.

Bei einer Nitrirung mit reiner Chlorphenolmetasulfosäure (kürzer als α Sulfosäure bezeichnet) konnte ich nur den Dubois'schen Körper beobachten. Derselbe entsteht aus der Para- (β) Sulfosäure.

Ich beschränkte mich indessen nicht auf diese Versuche, sondern trug das feste Sulfosäurengemenge (mit übrigens wenig oder gar keiner β Säure) in etwas schwächere Salpetersäure von 1.33 spec. Gewicht unter sehr guter Abkühlung ein. Anfangs erfolgte ruhige Auflösung, dann allmälige Ausscheidung eines gelben schwefelfreien Nitrokörpers

*) Diese Ber. 1869. S. 698.

wie früher; auch gab sich wieder der Geruch nach Chlorpikrin zu erkennen. Ich schied mit kaltem Wasser ab, wusch damit, verwandelte in Kaliumsalze und liess fractionirt krystallisiren. Das Resultat war ein neues Kaliumsalz (β) an Stelle des Dubois'schen (α), allein oder mit etwas von letzterem gemengt; aus den Mutterlaugen erfolgte wiederum und relativ ebenso viel wie früher von dem ziegelrothen Kaliumsalz, sowie ein wenig von dem leicht löslichen Mononitrodichlorphenolkalium. Das β Kaliumsalz ist schwer löslich, doch etwas leichter als α Salz. Es krystallisirt aus Wasser wie jenes wasserfrei, aber in braunrothen, blättrigen Krystallen, die bei auffallendem Lichte einen grünlichen und goldenen Glanz besitzen und besonders in der Flüssigkeit angeschossen, einen prachtvollen Anblick gewähren. Ich habe bei 100 Gramm dieses Salzes angesammelt, welches nach oftmaligem Umkrystallisiren immer schöner ausfiel.

Die aus diesem Kaliumsalz abgeschiedene Nitrosäure schmolz bei 69° . Sie erwies sich als Dinitrochlorphenol und ist höchst wahrscheinlich identisch mit demjenigen Dinitrochlorphenol, welches Engelhardt und Latschinoff kürzlich aus β Dinitrodichlorbenzol mit Natriumcarbonat erhielten und bei 70° schmelzend befanden. Ich bezeichne es wie jene als β Phenol.

Bevor ich nun die bis jetzt bekannten, gleichzeitig gechlorten und nitrirten Phenole in kurzem Zusammenhange vorzuführen mir erlaube, muss ich in eine Discussion der Frage eintreten, wie die Constitution des flüchtigen Nitrophenols aufzufassen sei, da zahlreiche weitere Schlüsse sich darnach modificiren.

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte spricht sich Riess darüber aus. Er sieht das flüchtige Nitrophenol als Paraphenol an und stützt diese Ansicht auf die Thatsache, dass ein entschiedener Parakörper, die Methylparaoxybenzoësäure, beim Nitriren dasselbe Dinitrophenol liefere, wie die beiden bekannten Mononitrophenole, wobei doch wohl eine Nitrogruppe an Stelle der Carboxylgruppe getreten sein müsse. Ich erachte den letzteren Schluss für durchaus unstatthaft, denn bei der in Rede stehenden sehr energischen Reaction kann ebenso wohl CO_2 von seinem H abgespalten und ein anderes H nitriert worden sein. Eben dasselbe Dinitrophenol, resp. dessen Methylverbindung entsteht in der That beim Nitriren des Methyläthers der Salicylsäure, wodurch jener Schluss thatsächlich entkräftet wird. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Erfahrungen muss ich vielmehr das flüchtige Nitrophenol für eine Metaverbindung ansehen, hauptsächlich aus den folgenden Gründen.

1. Die beiden bekannten Nitrophenole haben bis jetzt nur ein Dinitrophenol geliefert, was mit der Stellung 1, 3 des flüchtigen Nitrophenols sehr gut harmonirt; wenn letzteres 1, 4 wäre, dürften gewiss einmal zwei Dinitrophenole entstanden sein. Aus den Arbeiten

von Körner, Brunck, Clemm u. A. folgt naturgemäss die Metastellung des flüchtigen Nitrophenols, wofür sich auch Körner entschieden aussprach.

Auch die Pikraminsäure geht durch Deamidirung in das gewöhnliche Dinitrophenol über und in der Pikraminsäure steht die Amidogruppe, wie mir scheint, wohl an Stelle 4; bei theilweiser Reduction des Dinitrophenols wird ja auch nach Körner die äussere Nitrogruppe amidirt.

2. Nitrophenolsulfosäure bereitete Kekulé aus flüchtigem Nitrophenol, Kolbe und Gauhe aus Phenolparasulfosäure. Nach den über beide Producte vorliegenden Beschreibungen bin ich geneigt, sie für identisch und 1, 3, 4 gelagert anzusehen. Wie dem aber auch sei, die letztgenannten Herren sagen ausdrücklich*), dass nur die längere Zeit auf 100° erwärmte Sulfosäure, also Kekulé's Parasäure 1, 4 das nitrirte Phenol, die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Sulfosäure, d. i. Metasäure 1, 3 dagegen wenig oder gar nichts von Nitrophenolsulfosäure liefere. Dieses Verhalten wäre auffallend bei der Parastellung des flüchtigen Nitrophenols, ist aber bei Annahme der Metastellung wohl begreiflich.

3. Auch die gewöhnliche Nitrobenzoesäure ist, wie ich beiläufig zu bemerken mir erlaube, ein Metakörper, da aus derselben nach vorhergegangener Amidirung oder Azotirung Oxybenzoesäure entsteht, nach Meyer's**) schöner Beobachtung eine Metaverbindung. Ich mache noch darauf aufmerksam, dass Schmitt***) das Diazophenol, Jodphenol und Chlorphenol aus flüchtigem Nitrophenol augenscheinlich für Metakörper hält, ohne indessen den directen Nachweis davon gegeben haben. Auf ein weiteres Beweismittel komme ich weiter unten noch zu reden.

Somit nehme ich für das flüchtige Nitrophenol die Metastellung an, werde indessen directe Versuche zur Entscheidung dieser wichtigen Frage in Kürze vornehmen. Gegenwärtig muss ich aber auch das Paranitroisobutylanisol von Riess****) als Metaanisol ansprechen. Der gleichzeitig gechlorten und nitrirten Phenole sind nun 9 resp. 11 aufzuführen.

Mononitromonochlorphenole.

Es ist nur eines von 86—87° Schmelzpunkt bekannt, welches Faust und Saame sowohl durch vorsichtiges Nitriren von Orthochlorphenol als auch durch Einführen von Cl in flüchtiges Nitrophenol darstellten, nach meiner Auffassung 1, 2, 3, d. i. α Orthochlornitrophenol. Bei weiterem Nitriren wird Dubois' Dinitrochlorphenol erhalten.

*) Ann. Chem. Pharm. CXLVII. 72.

***) Diese Ber. 1870. S. 114.

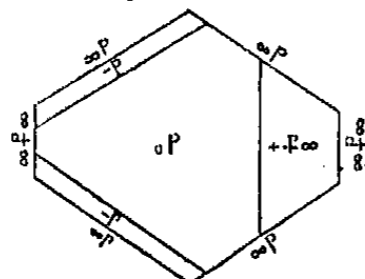
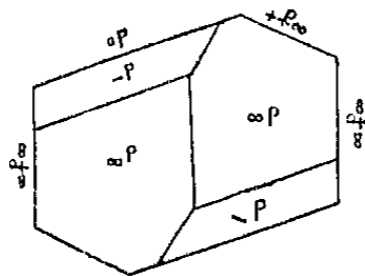
****) Diese Ber. 1868. S. 70 und 1869. S. 51.

****) Diese Ber. 1870. S. 780.

Dinitromonochlorphenole.

1. Dinitrochlorphenol von $80^{\circ}.5$ Schmelzpunkt, von Dubois aus Orthochlorphenol, von Faust und Saame auch aus flüchtigem Nitrophenol durch Chloriren und darauf folgendes Nitriren, von Engelhardt und Latschinoff aus α Dinitrodichlorbenzol mit Natriumcarbonat, ausserdem, wie bemerkt, aus den Orthochlorphenolsulfosäuren dargestellt, ist offenbar 1, 2, 3, 4 oder α Orthochlordinitrophenol.

Ich habe mich mit diesem Nitrokörper etwas eingehender beschäftigt, beschränke mich indessen hier auf eine Notiz über seine Krystallform. Sie ist, wie aus den Messungen, welche Hr. F. Hesse mit wohl ausgebildeten, aus Chloroform gewonnenen Krystallen anzustellen so freundlich war, monoklin und zwar berechnet sich der schiefe Axenwinkel C zu $109^{\circ} 30'$. Es wurden die Formen



beobachtet, zwei und mehrere Individuen häufig nach dem Orthopinakoid, wonach auch Spaltbarkeit vorhanden, verwachsen.

$$OP. - P. + P \infty . \infty P . \infty P \infty$$

2. Mein Dinitrochlorphenol von 59° Schmelzpunkt, womit das isomere von Engelhardt und Latschinoff mit einem angeblichen Schmelzpunkte von 70° identisch zu sein scheint, geht durch Auflösen in Salpetersäure, ja schon in Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen in α Phenol von $80^{\circ}.5$ Schmelzpunkt über, muss also wohl eine dem letzteren genäherte Lagerung besitzen. Ich halte nun dafür, dass in diesem Falle die beiden Nitrogruppen zunächst neben die Gruppe HSO_3 traten und dann erst SO_3 sich abspaltete und gewässert wegwanderte, die Constitution dieses Phenols, welches ich β Orthochlordinitrophenol, daher 1, 2, 4, 5 ist. Weitere Consequenzen sind noch, das α und β Dichlordinitrobenzol, welche nach Jungfleisch ebenfalls leicht in einander übergehen und welche durch Austausch von HO gegen Cl die α und β Phenole geben, mit 1, 2, 3, 4 und 1, 2, 4, 5 zu bezeichnen und das Dichlorbenzol von 53° Schmelzpunkt, den Mutterkörper, welcher ja Orthochlorphenole liefert, als 1, 2 aufzufassen. Dem entgegen besitzt das feste Dibrombenzol nach den neuesten Beobachtungen von Meyer*) die Parastellung, und da Mayer**) aus Monobromphenol und PBr_3 dasselbe Dibrombenzol erzeugte, so muss auch das aus Brom und Phenol resultierende Monobromphenol Paraphenol enthalten, — eine Annahme, welche schon Kekulé in seinem Lehrbuche gemacht hat, — ausserdem Metabromphenol, denn Körer hat daraus Oxyben-

*) Diese Ber. 1870. S. 753.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 221.

zoensäure gewonnen; endlich scheint mir daneben das Orthobromphenol nicht zu fehlen, wie aus anderen Reactionen folgt. Bei einmaliger directer Einführung von Cl, Br, J, NO₂ und SO₃ in Phenol ist die Reaction eben jedesmal verschieden, jeder substituierende Theil geht seinen besonderen Weg, und zwar entstehen regelmässig zwei, vielleicht zuweilen alle drei Isomere neben einander, bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge je nach den äusseren Umständen, nämlich bei

| Cl | Br | J | NO ₂ | SO ₃ |
|------|------------|------|-----------------|-----------------|
| 1, 2 | 1, 2; 1, 3 | 1, 2 | 1, 2 | 1, 3 |
| 1, 4 | 1, 4 | 1, 3 | 1, 3 | 1, 4. |

Dass Cl und NO₂ bei der Substitution in einem und demselben Körper verschiedene Plätze einnehmen, zeigten auch Beilstein und Kuhlberg für das Toluol.

Wenn aber das gewöhnliche Dithlorbenzol 1, 2 und das gewöhnliche Dibrombenzol 1, 4 ist, so müssen sich danach im Benzol zwei Chloratome mehr anziehen, wie zwei Bromatome.

Das β Orthochlordinitrophenol krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz so schwer löslich als sein isomeres α , und mit dessen Dämpfen es flüchtig ist, in feinen Nadeln. Aus Chloroform, worin es äusserst leicht löslich, krystallisirt es in Folge dessen weniger gut wie das α Phenol.

3. Die früher mit dem Chlorphenol ausgeführten Kalischmelzen reagirten nie auf Brenzcatechin, doch deuteten mehrere Thatsachen, namentlich die wiederholt beim Vermischen mit Eisenchlorid im ersten Augenblick beobachtete Violettfärbung darauf hin, dass neben dem reichlich gebildeten Hydrochinon etwas Resorcin vorhanden, dem Orthochlorphenol also ein wenig Parachlorphenol anhängend gewesen. Das Dinitrochlorphenol des ziegelrothen Kaliumsalzes von 114° Schmelzpunkt ist ferner nicht zufällig, sondern bei mehreren Nitrirungen in relativ gleicher, wenn auch geringer Menge erhalten worden. Es verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht in α Orthochlordinitrophenol, sondern bleibt unverändert, einmal wurde auch Pikrinsäure beobachtet. Ich bin daher geneigt, dieses Phenolderivat von Parachlorphenol abzuleiten und α Parachlordinitrophenol 1, 2, 3, 4 zu nennen. Es krystallisirt aus Wasser, worin es löslicher, als seine beiden vorgenannten Isomeren, in gelben Blättchen oder flachen Nadelchen, aus Chloroform in netten quadratischen Tafeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

4. Faust und Saame erhielten aus einem Rückstande, der beim Abdestilliren von flüchtigem Chlornitrophenol mit Wasserdämpfen zurückgeblieben war, durch weiteres Nitriren ein Dinitrochlorphenol von 111° Schmelzpunkt [ihr β], aus Wasser in gelben Blättchen, aus Chloroform in unregelmässig sechsseitigen Tafeln krystallisirend; Sei-

fast eben dasselbe aus, freilich wohl dinitrophenolhaltigem, Orthonitrophenol durch Chloriren und Nitriren. Ich war anfangs geneigt, dieses Phenol mit meinem vorerwähnten für möglicherweise identisch zu halten. Aber auch die von Faust und Saame beschriebenen Salze differieren wesentlich von den meinigen. Ich habe mir nun die Ansicht von der Constitution dieses Nitrokörpers gebildet, dass Cl auf der einen und 2NO_2 auf der anderen Seite von HO stehen, wonach das Derivat als γ Orthochlordinitrophenol 1, 2, 5, 6 aufzufassen wäre.

5. Griess beschrieb schon vor längerer Zeit ein Dinitrochlorphenol von 103° Schmelzpunkt, welches er aus ziemlich stark gechlortem, offenbar Di- oder selbst Trichlorphenol enthaltendem Phenol bereitete. Stenhouse erhielt eben dasselbe aus Pikrinsäure und Chlorjod. Wenn Pikrinsäure 1, 2, 3, 4 ist, so bleibt bei Berücksichtigung des Voranstehenden nur übrig, hier Cl an Platz 3 anzunehmen, diese Substanz daher als α Metachlordinitrophenol 1, 2, 3, 4 zu bezeichnen.

Dichlormononitrophenole.

Sind im Phenol bereits zwei Wasserstoffplätze von Cl eingenommen, so wird ein weiteres H leicht nitriert, auf die letzten beiden Wasserstoffplätze konnte die Nitrierung bis jetzt nur ausnahmsweise ausgedehnt werden. Spielt das dritte Acetylen im Benzol vielleicht eine besondere Rolle?

Dichlornitrophenole kann ich drei aufführen.

1. Aus Orthonitrophenol entsteht nach Seifart leicht durch Chlor-Einwirkung digechlortes Orthonitrophenol, nach meinem Dafürhalten 1, 2, 3, 4; es mag α Orthonitrodichlorphenol heißen. Schmelzpunkt 125° . Nach erfolgter Amidirung und Azotirung liefert es Dichlorphenol von 65° Schmelzpunkt und $218 - 220^\circ$ Siedepunkt, welches ich als 1, 3, 4 auffasse.

2. In reines digechlortes Phenol von 43° Schmelzpunkt und 210° Siedepunkt führte Fischer einmal die Nitrogruppe ein, umgekehrt in flüchtiges Nitrophenol Faust und Saame zweimal Chlor. Diese Körper zeigten dieselben Eigenschaften, Schmelzpunkt $121 - 122^\circ$. Wenn flüchtiges Nitrophenol 1, 3, so ist dieses Derivat augenscheinlich 1, 2, 3, 4 und als α Metanitrodichlorphenol zu bezeichnen. Schmitt und Glutz erhielten dieselbe Verbindung durch Chloriren von Nitrophenolsulfosäure (s. o.), wobei SO_3 leicht abgespalten wird. Auch diese Bildungsweise spricht für meine Ansicht. Dichlorphenol von 43° Schmelzpunkt würde daher 1, 2, 4 sein, welcher Ansicht meines Wissens auch Kekulé ist. Dahingegen ziehen sich in der digechlorten Benzoësäure zwei Chloratome an, sie ist, wie wir jetzt wissen 1, 3, 4 und zwar geben nach Beilstein und Kuhlberg Chlorbenzoësäure (1, 3 nach Dembey, Meyer) und Parachlorbenzoësäure (1, 4) eine und dieselbe Dichlorbenzoësäure (1, 3, 4).

Aus der Bildung des in Rede stehenden Dichlornitrophenols folgt auch die vom genannten Dichlorphenol verschiedene Lagerung des gewöhnlichen Dinitrophenols (1, 2, 3, s. o.) und weiter, unter Berücksichtigung auch noch des folgenden Absatzes, ein neuer Beweis für die Metastellung des flüchtigen Nitrophenols.

4. Das aus dem Chlorphenolsulfosäuregemenge durch Nitriren in geringer Quantität gewonnene Dichlornitrophenol von 106° Schmelzpunkt verdankt seine Entstehung augenscheinlich einem Dichlorphenol, welches dem angewandten Chlorphenol in geringer Menge anhaftete. Dieser Körper ist hell schwefelgelb von Farbe, in der Kälte fast geruchlos, äusserst wenig löslich in Wasser und mit dessen Dämpfen erheblich flüchtig. Aus wässrigem Weingeist wurde er in Blättchen, aus Alkohol in kurzen Nadeln erhalten. Bei Vergleichung mit den beiden vorstehenden Isomeren erweist er sich als verschieden von jenen. Bemerkenswerth ist, dass bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in der Wärme daraus α Dinitrochlorphenol entsteht. Ich muss danach die Ansicht vertreten, dass sich dieser Körper von einem noch unbekanntem Dichlorphenol 1, 2, 3 ableitet, welches bei dem sehr vorsichtigen Chlor-Einführen in das erkältete Phenol in geringer Menge neben Orthochlorphenol sich gebildet hatte (woher auch die etwas zu hohen Chlorbestimmungen kamen) und anhängend geblieben war und dass er als α Paranitrodichlorphenol 1, 2, 3, 4 aufzufassen ist.

Trichlornitrophenole und Trichlordinitrophenole.

Faust erhielt aus dem Aethyläther des bei $67-68^{\circ}$ schmelzenden Trichlorphenols (wohl 1, 2, 3, 4) durch Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure eine Verbindung, welche er als das Aethylsalz eines Trichlormononitrophenols ansieht, aber nicht näher untersuchte, ferner die Aethylverbindung des Trichlordinitrophenols, welches ich als α Trichlordinitrophenol, (NO_2 bei 5 und 6), auffasse.

Unter den, zumeist von Körner und Brunck beschriebenen Nitrobromphenolen correspondiren mehrere, ihrer Entstehung gemäss, mit bestimmten Nitrochlorphenolen, dazu differiren dann die Schmelzpunkte nur um wenige Grade, woraus man fast die Gesetzmässigkeit folgern könnte, dass die Nitrochlorphenole einen um beiläufig $3-4^{\circ}$ höheren Schmelzpunkt, wie die gleich gelagerten Nitrobromphenole besitzen. Nach meiner Auffassung sind zu bezeichnen:

| | Schm. | | Schm. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----|---------------|---------------|---------------|
| Dichlorphenol, | 43° . | Dibromphenol. | 40° , | HO | Cl (Br) | | Cl (Br) |
| Trichlordinitrophenol, | $80^{\circ}.5$. | Bromdinitrophenol, | 78° , | HO | Cl (Br) | NO_2 | NO_2 |
| Dinitrochlorphenol, | 114° . | Dinitrobromphenol, | 110° , | HO | NO_2 | NO_2 | Cl (Br) |
| Trichlornitrochlorphenol, | $121^{\circ}.5$. | Bromnitrobromphenol, | $117^{\circ}.5$, | HO | Cl (Br) | NO_2 | Cl (Br) |

Die Untersuchungen über substituirte, insbesondere nitrirte Phenole werde ich fortsetzen, zunächst directe Versuche anstellen über die Stellung der Nitrogruppe im flüchtigen Nitrophenol, sodann aus Dichlorbenzoësäure Dichlorbenzol 1, 2 abzuscheiden versuchen, was indessen seine Schwierigkeiten haben dürfte, nebenbei auch eine Chlor-nitrophenolsulfosäure aus Chlornitrophenol zu bereiten unternehmen.

Frankfurt a. M., 22. October 1870.

242. C. Rammelsberg: Ueber den Ytthrocerit.

(Vorgetragen vom Verf.)

Ytthrocerit nannte Berzelius ein Mineral aus der Nähe von Fahlun (Finbo), welches mit Gadolinit, Topas, tantalhaltigem Zinnstein und Flussspath auf einem Quarzgang im Gneis vorkommt. Es ist derb, von blauer oder violetter Farbe, nach dem Oktaëder spaltbar, härter als Flussspath, und hat ein V.G. = 3,447.

Aus den Versuchen, welche Berzelius im Jahre 1816 anstellte, ergab sich, dass der Ytthrocerit aus den Fluorüren von Ca, Ce und Y besteht. Wiewohl das Verhältniss dieser Elemente in zwei Analysen nahe dasselbe war, liess Berzelius es doch unentschieden, ob das Ganze eine Verbindung oder vielleicht ein Gemenge von Flussspath mit den Fluorüren von Ce und Y sein möchte.

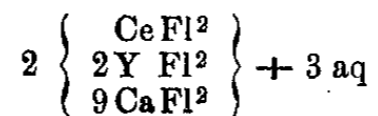
Einige Versuche mit dem Ytthrocerit von Finbo, welche ich neuerlich angestellt habe, sprechen doch für seine Selbstständigkeit. Ich erhielt

| | I. | II. |
|-------------------------|-------|---------|
| Kalk | 47,27 | 49,32 |
| Ceroxydoxydul | 9,35 | } 16,14 |
| Yttererde | 14,87 | |
| Glühverlust | 2,52. | |

Das V.G. habe ich = 3,363 gefunden.

Berzelius hatte 47,6—50,0 Kalk, 18,2—16,4 Ceroxydoxydul, und nur 9,1—8,1 Yttererde gefunden; den Glühverlust scheint er nicht bestimmt zu haben, denn er hat das Pulver vor dem Wägen geglüht.

Wenn die als Ce und Y bezeichneten Körper als Elemente mit den Atomgewichten 92 und 64 betrachtet werden, so folgt aus meinem ersten Versuch, dass (Ce, Y) : Ca = 1 : 3, und Ce : Y = 1 : 2 sind und das Ganze als



erscheint.

Berechnet:

| | |
|--|-------------|
| 9 Ca = 360 = CaO . . . | 47,42 |
| 2 Y = 128 YO . . . | 15,05 |
| Ce = 92 Ce ³ O ⁴ . | 10,66 |
| 24 Fl = 456 aq | 2,54 |
| $\frac{1}{2}$ aq = 27 | |
| | <hr/> 1063. |

Berzelius hat Y : Ce = 2 : 3 Atomen gefunden, und hierin allein liegt der Unterschied der Analysen. Entweder ist dies eine Folge der analytischen Methode, oder das Verhältniss beider ein schwankendes.

Eine weitere Prüfung hat nun gezeigt, dass das Ceroxydoxydul nahezu die Hälfte Lanthan- und Didymoxyd enthält. Ferner ergab sich, dass der als Yttererde bezeichnete Stoff aus 30 pCt. einer durch kohlen sauren Baryt fällbaren Erde, und 70 pCt. einer nicht fällbaren besteht. Es konnte meine Absicht nicht sein, näher in die Natur dieser Körper einzudringen, welche noch so wenig bekannt sind. Denn seit Mosander behauptet hat, im Y seien drei Elemente: Yttrium, Erbium und Terbium versteckt, haben Bahr und Bunsen zu zeigen gesucht, dass es deren nur zwei sind, Yttrium und Erbium, wogegen Delafontaine die erste Annahme für richtig erklärt, zugleich aber darauf hinweist, dass das Erbium von Bahr und Bunsen identisch sei mit dem Terbium Mosander's. Nach diesem Chemiker wird das Yttrium durch Barytcarbonat nicht gefällt, zeigt keine Absorptionslinien im Spectrum und hat das kleinste Atomgewicht, 58—60. Das Oxyd ist weiss und das basische Nitrat ebenfalls. Dagegen ist das Erbium (Mosander, Delafontaine) nahe = 79, giebt ein gelbes Oxyd, aber keine Spectralreaction. Das Terbium endlich, dessen Atomgewicht das höchste, etwa 112 ist, giebt ein röthliches Oxyd, das im Glühen grün leuchtet, und ein röthliches basisches Nitrat. Dieser, von Bahr und Bunsen als Erbium bezeichnete Körper, zeigt eigenthümliche Linien im Spectrum.

243. B. Rathke: Ueber das Sulfocarbonylchlorid und einen neuen Chlorschwefelkohlenstoff, das Perchlormethylmercaptan.

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 5. November.)

Im Jahre 1845 bereits ist von Kolbe angegeben worden, dass bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff neben Chlorkohlenstoff das zwischen beiden in der Mitte stehende CSCI² erhalten werde. Es war indess offenbar nicht gelungen, diesen Körper rein darzustellen; derselbe enthielt vielmehr noch beträchtliche Mengen von CS² und CCl⁴ zu ungefähr gleichen Molekulan beigemengt, so dass die Analyse dennoch annähernd die Zusammensetzung CSCI² ergab. Seit jener Zeit ist das Sulfocarbonylchlorid keiner erneuten Untersuchung

unterworfen worden; die Hoffnung, mittelst desselben eine Anzahl interessanter Derivate darzustellen, veranlasste mich, den Versuch Kolbe's zu wiederholen. Schwefelkohlenstoff wurde mit Braunstein und Salzsäure in grossen Kolben unter häufigem Umschütteln einige Wochen stehen gelassen. Die Einwirkung wird bedeutend erleichtert, wenn man noch eine geringe Menge Jod hinzugeibt; in diesem Falle wurde die Digestion nur eine Woche lang fortgesetzt; die entstehenden Produkte sind in beiden Fällen dieselben. Der Inhalt der Kolben wurde der Destillation unterworfen, wobei theils vor, theils mit den Wasserdämpfen ein gelbes Oel überging und zuletzt in dem Kühler sich ein fester Körper, das von Kolbe beschriebene Trichlormethylsulfonchlorid CSCl^4O^2 verdichtete, welches in jenem Oele löslich ist. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, durch gebrannten Kalk entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Dasselbe wurde so in vier Theile geschieden; es wurde nämlich erhalten: 1) Ein unter 80° siedender Theil, welcher neben viel unverändertem Schwefelkohlenstoff und neben Chlorkohlenstoff das Sulfocarbonylchlorid enthält, welches ihm eine rothgelbe Farbe und einen erstickenen phosgenähnlichen Geruch ertheilt. Dasselbe durch Fractioniren zu trennen gelingt nicht. Bei Darstellung der unten zu erwähnenden Umsetzungsprodukte zeigte sich sogar, dass seine Menge stets ziemlich gering war. 2) Bei $80-140^\circ$ ziemlich geringe Mengen eines Gemisches von 1. und 3. 3) Bei $140-150^\circ$ beträchtliche Quantitäten eines gelben Oeles. 4) In der Retorte bleibt Trichlormethylsulfonchlorid, durchtränkt mit dem vorigen Produkt. — Ist bei der Darstellung Jod angewandt worden, so sammelt sich dieses grösstentheils in 2. an; 1 und 3 werden von dem Rest durch Schütteln mit Quecksilber befreit.

Unter den Bedingungen, unter welchen ich arbeitete, bildete die Fraktion 3. das Hauptprodukt. Durch mehrmals wiederholtes Fractioniren gereinigt zeigte diese Flüssigkeit den Siedepunkt $146-147^\circ$ (corr.). Sie ist von goldgelber Farbe, von einem Geruch, der von dem des CSCl^2 nicht unterschieden werden kann, heftig zu Thränen reizend. An feuchter Luft beginnt sie bald Dämpfe von Chlorwasserstoff auszugeben, während die Gefässwände sich mit Schwefel beschlagen.

Die Analyse ergab

| | | | | | Ber. für CSCl^4 |
|----|------|------|-------|-------|--------------------------|
| C | 6,27 | 6,12 | — | — | 6,45 |
| S | — | — | 17,05 | — | 17,20 |
| Cl | — | — | — | 75,50 | 75,84 |
| H | 0,08 | 0,09 | — | — | 0,00 |

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung $\text{CSCl}^4 = \text{CCl}^3 \cdot \text{SCl}$, er ist also dem Methylmercaptan gleich constituirt und somit als Per-

chlormethylmercaptan zu bezeichnen. Er war vielleicht noch verunreinigt durch etwas CSCl^4O^2 , welches bei 170° siedet, aber schon mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt werden kann, bei dem Siedepunkt des CSCl^4 also jedenfalls schon eine sehr hohe Tension besitzt.

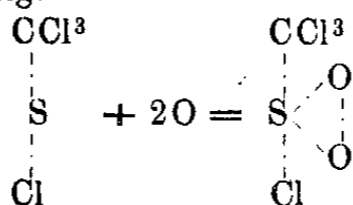
Erhitzt man das Perchlormethylmercaptan mit Wasser anhaltend auf 160° , indem man das Rohr ab und zu öffnet, um die erzeugten Gase entweichen zu lassen, so wird es ganz glatt zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Schwefel, welcher rein zurückbleibt: $\text{CSCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 4\text{HCl} + \text{S}$.

Da diese Umsetzung auch mit der Feuchtigkeit der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur in erheblichem Grade vor sich geht, so muss der Chlorschwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden.

Dieselbe Umsetzung erfährt derselbe sogleich durch Kalilauge; er löst sich darin auf unter Bildung von kohlensaurem Kali. Im Wesentlichen gleich wirkt Ammoniak; nur wird hier der Schwefel nicht gelöst, sondern als solcher ausgeschieden. Nebenher geht aber noch eine andere Reaction; es bildet sich Schwefelcyanammonium und ein Schwefel und Stickstoff enthaltender fester Körper, welcher, nach Ausziehen des zugleich niedergefallenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, als ein leichtes gelbbraunes Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, zurückbleibt. Derselbe wurde noch nicht analysirt. Er tritt immer nur in geringer Menge auf.

Auch das Sulfocarbonylchlorid wird, wenn man die dasselbe enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak schüttelt, sogleich zerstört, wie man an dem Verschwinden von Farbe und Geruch erkennt. Es wird dabei neben Chlorammonium, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak ebenfalls Schwefelcyanammonium gebildet (wie dieses ja, freilich viel schwieriger, auch bei dem Zusammentreffen von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak geschieht). Es treten nur Spuren eines festen Körpers auf.

Uebergiesst man das Perchlormethylmercaptan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, so verwandelt es sich in 2 bis 3 Wochen in einen festen weissen Körper, welcher, mit Wasserdämpfen sublimirt, den Schmelzpunkt 135° und die sonstigen Eigenschaften des Trichlormethylsulfonchlorids zeigt:

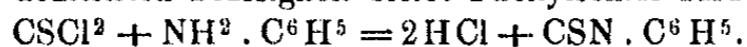


Wenn also letzterer Körper bei Einwirkung von Chlor und Wasser auf Schwefelkohlenstoff erzeugt wird, so entsteht er offenbar durch Oxydation aus dem zunächst gebildeten CSCl^4 .

Auf Jodkaliumlösung wirkt das Chlormethylmercaptan schon in der Kälte ziemlich schnell ein unter Gasentwicklung, Bildung von Jodwasserstoff und Ausscheidung von Jod, und verschwindet zuletzt vollständig unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge eines weisslich gelben, zähen festen Körpers.

Wird CSCI^4 in einem verschlossenen Rohr einige Stunden auf 200° erhitzt, so ändert es sein Aussehen nicht, auch zeigt sich beim Öffnen des Rohrs kein Druck. Dennoch hat eine Zersetzung stattgefunden. Bei einem solchen Versuche konnte nun mehr als die Hälfte des ganzen Volumens schon aus dem Wasserbade abdestillirt werden. Das Destillat bestand fast ausschliesslich aus Chlorkohlenstoff, nebst wenig Chlorschwefelkohlenstoff. Der in der Retorte gebliebene Rückstand enthielt viel Chlorschwefel, kenntlich am Geruch und an der durch Wasser augenblicklich erfolgenden Schwefelabscheidung.

Ich habe begonnen, die Einwirkung der beiden Chlorschwefelkohlenstoffe auf Anilin zu untersuchen. Dieselbe gestattet, die Existenz eines Sulfoacetylchlorids mit Sicherheit zu constatiren. Setzt man nämlich zu dem oben erwähnten Gemisch dieses Körpers mit Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff tropfenweise Anilin, solange noch ein Niederschlag entsteht, so fällt salzsaures Anilin, und beim Verdunsten der hievon abfiltrirten Flüssigkeit bleibt Phenylsenföls zurück:



Es beweist diese Reaction besonders noch das, dass die Flüssigkeit, in welcher CSCI^2 angenommen wird, ihre Eigenschaften nicht etwa einer Beimischung von CSCI^4 verdankt, wie man trotz des so viel höhern Siedepunktes dieses Körpers vielleicht vermuthen möchte. Aus CSCI^4 nämlich erzeugt das Anilin, ebenfalls unter Bildung von Chlorwasserstoff, Produkte, welche schon äusserlich ganz verschieden erscheinen, und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Auf meine Veranlassung hat ferner im hiesigen Laboratorium Hr. Albrecht die Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf CSCI^2 und CSCI^4 zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, von der ich, da sie zu einer Inauguraldissertation verwendet werden soll, hier nur die Hauptresultate in Kürze anführe. — Uebergiesst man Perchlormethylmercaptan mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, so findet lebhaftere Erhitzung statt, und das Gemisch geseht bald zu einem Krystallbrei, aus welchem leicht ein ziemlich schwerlösliches Salz von der Zusammensetzung $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{SH}$ in grossen Krystallen gewonnen wird. Die freie Säure desselben giebt, selbst in äusserster Verdünnung mit Eisenchlorid, eine tiefblaue Färbung. Wird die Lösung des Kalisalzes mit Brom versetzt, so wird dasselbe in das noch schwerer lösliche, schön krystallisirende $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{OH}$ verwandelt, während Schwefelsäure gebildet wird.

Ich schlage für diese Salze die Namen methylmercaptan-trisulfosaures und methylalkohol-trisulfosaures Kali vor.

Bringt man Sulfocarbonylchlorid mit schwefligsaurem Kali zusammen, so entsteht dasselbe Salz, wie aus dem Perchlormethylmercaptan. Man kann sich denken, dass zunächst $\text{CS}(\text{SO}^3\text{Ka})^2$ entsteht und hiezu HSO^3Ka sich addirt; das Salz erfordert übrigens zu seiner Bildung nicht die Anwesenheit von saurem schwefligsaurem Kali, sondern es entsteht selbst dann, wenn dem schwefligsaurem Kali noch erhebliche Mengen von kohlensaurem Kali beigemischt sind; es muss dann bei der Reaction Kali in Freiheit gesetzt werden. Dasselbe Salz wird sogar auch, aber immer nur in geringer Menge, erzeugt, wenn man Schwefelkohlenstoff vor dem umgekehrten Kühler mit schwefligsaurem Kali digerirt, am Besten unter Zusatz von verdünntem Alkohol.

Ich schliesse hieran die vorläufige Bemerkung, dass auch das Chlorpikrin leicht auf schwefligsaures Kali wirkt und damit ein verpuffendes schwerlösliches Salz erzeugt, wahrscheinlich $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{NO}^2$, welches dann neben den beiden obigen Salzen und dem von Theilkuhl dargestellten und als methintrisulfosaures Kali bezeichneten $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3\text{H}$ das vierte die Gruppe $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3$ enthaltende Salz wäre. Ich bin ferner damit beschäftigt, zu untersuchen, ob es gelingt, durch Erhitzen von Kolbes trichlormethylsulfosaurem Kali $\text{CCl}^3 \cdot \text{SO}^3\text{Ka}$ mit schwefligsaurem Kali das Salz $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^4$ zu erhalten.

Die Untersuchung weiterer Umsetzungen des Perchlormethylmercaptans behalte ich mir vor. Besonders hoffe ich daraus durch Chlor-entziehung des Einfach-Schwefelkohlenstoff, und durch Einwirkung von Zinkmethyl Verbindungen des tertiären Butyls zu erhalten.

Auf Grund eines Vorversuchs bemerke ich schliesslich noch, dass man die Chlorschwefelkohlenstoffe CSCI^2 und CSCI^4 (vielleicht auch noch $\text{CSCI}^6 = \text{CCl}^3 \cdot \text{SCI}^3$) voraussichtlich auch durch nicht zu lange fortgesetztes Einleiten von trockenem Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff wird darstellen können.

Halle, den 3. November 1870.

244. Alex. Naumann: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 7. November.)

Nach der in diesen Berichten III, 828 von Thomsen ausgesprochenen Meinung ist in der von mir ebendas. II, 690 und ausführlicher in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 339 gegebenen Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Gastheorie ein Irrthum wodurch das Resultat ungiltig werde. Die Einwendungen Thomsen's betreffen den Beweis, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige

Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung bei gleicher Temperatur gleich groß ist, auf dessen nähere Erörterung ich deshalb auch hier eingehen muß.

Zunächst sei hervorgehoben, daß die Temperatur eines Gases von der mittleren lebendigen Kraft der einzelnen Moleküle, von $\frac{m c^2}{2}$ abhängt und nicht etwa von der Summe der lebendigen Kraft in der Volumeinheit, nicht von $\frac{n m c^2}{2}$, also unabhängig ist von der Menge und dem von ihr eingenommenen Volum eines Gases. Dies wird gesagt von der mit Hilfe des Gesetzes von Mariotte und Gay-Lussac in diesen Berichten II, 693 abgeleiteten Gleichung (8) und geht auch aus dem in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 346 angeführten bekannten Versuch hervor, wonach bei der Ausdehnung eines Gasvolums in einen leeren Raum hinein keine Temperaturänderung eintritt.

Um nun zu beweisen, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Moleküle hinsichtlich der fortschreitenden Bewegung bei gleicher Temperatur gleich groß ist, habe ich in diesen Berichten II, 693 gesagt: „beim Mischen verschiedener, nicht aufeinander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur bleibt diese ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniß der gemischten Gase und ihren Volumen“ und in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 346: „Zunächst hat die Erfahrung gezeigt, dass beim Mischen verschiedener nicht aufeinander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibt. Da hierbei, wenn der Druck der gemischten Gase gleich und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, auch der Druck sich nicht ändert; so muss, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molekularbewegung nur in Form von Molekularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmäßig das Verhältniß, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile der Mischung einzeln für sich diffundiren. Danach hat die Molekulargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molekularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müsste aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Moleküle beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoß der Moleküle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Moleküle der verschiedenen Gase verschieden wäre. Daher muß die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Moleküle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich groß sein“. Es ergab sich dann leicht eine gleiche Anzahl von Molekülen verschie-

dener Gase in gleichen Volumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, d. h. $n = N$.

Wie hiernach Thomsen behaupten kann, ich habe von vornherein $n = N$ gesetzt, trotzdem die Unabhängigkeit der bei dem Mischen eintretenden Erscheinung von der relativen Menge der verschiedenen Gase ausdrücklich erwähnt und für die Temperatur nur das allein maßgebende einzelne Molekül in Betracht gezogen wurde, dies scheint nur begreiflich unter der Vermuthung, daß Thomsen irriger Weise den Entwicklungen die Voraussetzung unterschiebt, die Temperatur werde durch die Summe der lebendigen Kraft $\frac{nm c^2}{2}$ einerseits und $\frac{N M C^2}{2}$ andererseits bedingt, während doch dieselbe nach den vorausgeschickten Beweisen von der mittleren lebendigen Kraft des einzelnen Moleküls und nicht von der Zahl der letzteren, also von $\frac{m c^2}{2}$ einerseits und $\frac{M C^2}{2}$ andererseits abhängt.

Gegen die Berufung auf Diffusionserscheinungen hat Thomsen einzuwenden, dass es keine Versuche gäbe mit Mischungen, welche Stickoxyd, Untersalpetersäure oder andere Gase und Dämpfe von abnormer Dichte enthielten. Wenn nun auch in dieser Hinsicht ebenso wenig wie überhaupt bezüglich irgend eines Erfahrungsergebnisses, z. B. bezüglich des allgemein angewandten Gay-Lussac'schen Gesetzes, sämtliche einzelnen Körper durchprobiert sind, so betrachtet man es doch als genügend, wenn eine Erscheinung für Körper von verschiedenen für das fragliche Verhalten möglicherweise in Betracht kommenden Eigenschaften als gültig befunden wurde. Nun sind aber die auf ihre Diffusionserscheinungen untersuchten Körper der mannigfachsten Art. Man findet unter ihnen solche mit zweiatomigen Molekülen neben verschiedener Werthigkeit der Atome, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, ferner solche mit mehratomigen Molekülen, welche Atome von mannigfacher Werthigkeit in mancherlei Verbindungsweisen enthalten, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Stickoxydul, Kohlensäure, Sumpfgas, Aethylen und auch Kohlenoxyd, das dem Stickoxyd an die Seite zu stellen ist. In dem Kohlenoxyd ist der zweierwerthige Sauerstoff mit einem Körper von sonst höherer Werthigkeit verbunden, gleichwie in dem Stickoxyd. Man hat in beiden Fällen freie Verwandtschaftseinheiten anzunehmen oder — um auch denjenigen Rechnung zu tragen, deren chemisches Gewissen dies nicht erlaubt — einen Wechsel der Valenz. Es darf desshalb das, was für die Diffusion des Kohlenoxyds in Uebereinstimmung mit den genannten Körpern erwiesen ist, auch auf das Stickoxyd ausgedehnt werden, da es von mechanischen Gesichtspunkten aus, auf die es hierbei ausschließ-

lich ankommt, jedenfalls gleichgültig ist, ob ein Molekül mit 1, 2 oder 3 freien Verwandtschaftseinheiten herumschwirrt, oder anderenfalls ob ein Wechsel der Valenz in ihm enthaltener Atome mehr oder weniger beträchtlich gewesen ist. Es müßte denn Thomsen im Stande sein, wesentliche Unterschiede beider beizubringen, die ein verschiedenes Verhalten bei der Diffusion begründen könnten. Was des Weiteren die Körper von sogenannter abnormer Dampfdichte und insbesondere die Untersalpetersäure anlangt, so erlaube ich mir daran zu erinnern, dass nach der Art der Dichteabnahme sowie des Farbenwechsels bei steigender Temperatur der Untersalpetersäuredampf eine Dissociation*) erleidet, und man es also bis zum Constantwerden der Dichte mit einer Mischung verschiedener Moleküle zu thun hat. Die Abnormität der Dampfdichte ist nur eine scheinbare, sie besteht nur unter gewissen ganz unberechtigten, weil durch Thatsachen widerlegten Voraussetzungen. Das Gleiche gilt für viele andere Körper von sogenannter abnormer Dampfdichte.***) Ueberhaupt ist die Existenz wirklich abnormer Dampfdichten, so weit diese in ihren Abweichungen den Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Moleküle überschreiten, nirgends erwiesen, während im Gegentheil in allen bis jetzt genauer untersuchten der dahin gerechneten Fälle sich stets eine Mischung verschiedenartiger Moleküle ergab. Auch für die Essigsäure, deren Dampfdichte in stärkerem Grade in der Nähe des Siedpunkts abweicht, glaube ich dieses nachgewiesen zu haben, indem die unter verschiedenartigen Temperatur- und Druckverhältnissen von mir ausgeführten Dampfdichtebestimmungen***) das gleichzeitige Bestehen polymerer Moleküle †) fordern. Es liegt hierin nebenbei ein fernerer Beweis, dass man keineswegs berechtigt ist, unter allen Umständen chemisches und physikalisches Molekül zu identificiren, was schon 1860 gelegentlich der internationalen Chemikerversammlung zu Carlsruhe Kekulé betonte.

Uebrigens lassen sich zum Ueberfluss noch andere Gründe beibringen, die beim Mischen gleich temperirter Gase eine bleibende Uebertragung von lebendiger Kraft der Molekularbewegung von einem Gase auf das andere ausschliessen. Nach der mechanischen Wärmetheorie steht die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniss††). Die-

*) Vgl. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 203, bezüglich der Dampffärbung Salet, Compt. rend. 1868, LXVII, 488; oder Naumann, Thermochemie 1869, S. 62 bis 65.

**) Vgl. z. B. Naumann, Thermochemie S. 65 ff.

***) Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1870, CLV, 325, in kurz. Ausz. diese Berichte III, 702.

†) Ueber die Möglichkeit des Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform vgl. Naumann, diese Berichte 1869, II, 345.

††) Clausius, Pogg. Ann. 1857, C, 355, 377 und Abhandl. über die mechan. Wärmeth. II, 232, 256.

ses Verhältniss ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in dem besonderen Falle gleichatomiger Moleküle gleich, wie ausser theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen*). Es kann mithin im Allgemeinen lebendige Kraft der Molekularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne dass zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige lebendige Kraft in solche für Molekularbewegung oder umgekehrt umgewandelt, also Druckänderungen beim Mischen erzeugt würden, die im Widerspruch mit den Ergebnissen der Erfahrung stehen. Wenn mithin ein Ausgleich stattfinden müsste bei verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molekularbewegung verschiedener Gase für gleiche Temperatur, d. h. bei verschiedener Molekülzahl in der Volumeinheit bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase eine gleiche Zahl von Molekülen. Dasselbe Avogadro'sche Gesetz ergibt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomzahl im Molekül nach dem Satze, dass wenn zwei Dinge einzeln genommen einem dritten gleich sind, dieselben auch unter sich gleich sein müssen; oder um ein Beispiel zu wählen, wenn zufolge der Unveränderlichkeit der Temperatur beim Mischen die Molekülzahlen für gleiche Volume bei gleichem Drucke für Sauerstoff und Kohlensäure einerseits und für Wasserstoff und Kohlensäure andererseits gleich sind, so enthält auch Wasserstoff in gleichem Volum bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ebensoviel Moleküle wie Sauerstoff, d. h. das Avogadro'sche Gesetz ist dann ganz allgemein gültig.

Durch Vorstehendes glaube ich zunächst nachgewiesen zu haben, dass weder die Behauptung Thomsen's, ich habe von vornherein $n = N$ gesetzt, d. h. das Avogadro'sche Gesetz angenommen, begründet, noch dessen Einwände gegen die Bezugnahme auf Diffusionserscheinungen berechtigt sind; und ferner gezeigt zu haben, dass das, was ich durch Diffusionserscheinungen zu beweisen versuchte, auch auf ganz verschiedenem Wege, durch die Erkenntnisse, zu welchen die mechanische Wärmetheorie über specifische Wärme gelangt ist, erreicht werden kann. Ich fürchte hier zu weitläufig zu werden, wollte ich auch noch einen dritten Weg einschlagen und zeigen, wie die Annahme einer Uebertragung von lebendiger Kraft beim Mischen gleich temperirter Gase bezüglich der dann für die einzelnen Bestandtheile der Mischung eintretenden Temperaturen zu unzulässigen Schlussfolgerungen führt.

Wenn nun dennoch das Avogadro'sche Gesetz nicht statthätte, so müsste bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Moleküle für verschiedene Gase verschieden sein, ohne dass

***) Dasselbst, und Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, CXLII, 265, ferner Rudde, diese Berichte III, 726.

beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss ein Ausgleich oder auch nur eine Aenderung stattfindende, was ich nicht anstehe, geradezu für eine mechanische Unmöglichkeit zu erklären.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergibt sich neben der Nichtigkeit der gegen die Beweisführung vorgebrachten Einwände auch die Unrichtigkeit des Thomsen'schen Schlusssatzes, in welchem ein Gegensatz zwischen Erfahrung und Avogadro'schen Gesetz behauptet wird, der in Wirklichkeit nirgends besteht, sondern nur ein gemachter ist auf Grundlage gewisser theoretisch-chemischer Anschauungen, für welche freilich das Avogadro'sche Gesetz zu vernichtenden Folgerungen hindrängt.

Giefsen, 5. November 1870.

Correspondenzen.

245. V. von Richter, aus St. Petersburg den 10/22. October.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 10 22. Sept.

Aus Odessa war eine Mittheilung des Hrn. Werigo eingegangen. Hr. Werigo hat früher durch Einwirkung von Brom auf Azobenzol eine Bromverbindung erhalten, die er für das Additionsproduct $C^{12}H^{10}N^2Br^2$ hielt. Auf Grund näherer Untersuchungen betrachtet er jetzt dieselbe als ein Substitutionsproduct $C^{12}H^8Br^2N^2$. Dieselbe krystallisirt aus heissem Benzin in gelbrothen dicken Prismen, die ohne Zersetzung sublimiren. Durch Kalilauge wird sie, selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, nicht verändert. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung vereinigt sich die Bromverbindung (wie das Azobenzol) direct mit Wasserstoff zu einem Körper $C^{12}H^{10}Br^2N^2$, der nach seinen Eigenschaften dem Hydrazobenzol sehr ähnlich ist. Er bildet weisse Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber unlöslich sind. Beim Erhitzen wird derselbe gelb, schmilzt bei 110° und zersetzt sich gegen 180° . Ausser diesem Körper erhält man bei der Reduction mit Schwefelammonium noch einen andern Körper in gelben Blättchen, von derselben Zusammensetzung, aber ganz andern Eigenschaften. Die gelben Blättchen lösen sich schwer in Alkohol, schmelzen bei 120° und schwärzen sich bei $140-160^{\circ}$.

Salpetersäure wirkt auf die ursprüngliche Bromverbindung ähnlich wie auf Azobenzol; ausser dem Mono- und Di-Nitroproduct $C^{12}H^7(NO^2)Br^2N^2$ und $C^{12}H^6(NO^2)^2Br^2N^2$, erhält man ein Oxydationsproduct $C^{12}H(NO^2)^3Br^2NO$.

Ausser dem Dibromproduct erhält man unter gewissen Umständen in geringen Mengen auch Tri- und Tetrabromazobenzol, $C^{12}H^7Br^3N^2$

und $C^{12}H^6Br^4N^2$. Letzteres durch Einwirkung von Brom auf eine alkoholische Lösung erhalten, bildet weisse Nadeln, die in kochendem Benzin löslich sind. Mit Schwefelsäure giebt die Bibromverbindung eine Sulfosäure, $C^{12}H^8Br^2N^2SO^3 + 3H^2O$.

Wirkliche Additionsproducte des Azobenzol's erhielt Hr. Werigo bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Azobenzol's in Schwefelkohlenstoff. Es scheiden sich hierbei glänzende gelbe Blättchen aus, die die Formel $C^{12}H^{10}N^2 \cdot HBr \cdot Br^2$ besitzen. Es zersetzt sich dieser Körper leicht an der Luft unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff, indem Azobenzol hinterbleibt. Ebenso wird das Azobenzol regenerirt durch Wasser, Ammoniak, Kalilauge und Silbersalze, durch Metalle und bei vorsichtigem Erhitzen.

Bei der Einwirkung von trockenem HBr auf die Schwefelkohlenstofflösung von Azobenzol werden nadelförmige Krystalle gefällt von der Zusammensetzung $C^{12}H^{10}N^2 \cdot \frac{1}{2}HBr$; dieselben zersetzen sich leicht unter Ausscheidung von HBr, wobei Azobenzol hinterbleibt.

Mit HCl wurde eine ganz ähnliche Verbindung $C^{12}H^{10}N^2 \cdot \frac{1}{2}HCl$ erhalten.

Durch Brom wird aus der Lösung der HBr-Verbindung in Chloroform ein Körper $C^{12}H^{10}N^2 \cdot HBr \cdot Br^2$ gefällt, der jedoch verschieden ist von dem zuerst erwähnten. Dieselben beiden Körper wurden auch bei der Einwirkung von PBr^5 auf Azobenzol und Azoxybenzol in ätherischer Lösung erhalten. Phosphorchlorid wirkt auf Azoxybenzol in ätherischer Lösung in derselben Weise; in trockenem Zustande dagegen wird letzteres zu Azobenzol reducirt.

Hr. P. Alexejeff in Kiew findet, dass das Azonaphtalin (von Doer) in seinen Eigenschaften mit der Naphtase von Laurent übereinstimmt. Da nun Letzterer diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Nitronaphtalin erhalten hat, versucht Hr. Alexejeff Azoverbindungen aus den Nitroverbindungen vermittelst Chlorcalcium darzustellen. Bei Versuchen, das Nitrophtalen $C^8H^7(NO^2)$ von Dussart darzustellen, erhielt Hr. A. nur Nitronaphtalin.

Fräulein Anna Wolkow hat, wie in einer früheren Correspondenz mitgetheilt, gefunden, dass die Amide der Toluolsulfosäure beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt werden, sondern Verbindungen von der Zusammensetzung $N(C^7H^7SO^2)KH$ geben, die durch Kohlensäure zersetzt werden. Sie betrachtet daher die Amide $N(C^7H^7SO^2)H^2$, ihrem chemischen Charakter gemäss, als Alkohole, und erwartete durch weitere Einführung von Säureradikalen in dieselben, Säuren zu erhalten. In der That entsprach das Resultat der Erwartung. Das Benzoyl-Paratoluolsulfosäure-Amid $N(C^7H^7SO^2)p(C^7H^5O)H$, erhalten durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf das Para-Amid, verhält sich durchaus wie eine Säure. Es scheidet aus kohlensauren Alkalien Kohlensäure aus, und seine Lösungen röthen blaues Lacmus-

papier. Es krystallisirt in flachen Prismen oder Nadeln, löst sich leicht in kochendem Alkohol und schmilzt bei 147—150°. Das Kalium- und Baryumsalz sind wasserfrei; das Calciumsalz hat die Formel $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5O)Ca + \frac{1}{2}H^2O$. Das Silbersalz wird als weisser Niederschlag gefällt. Das Benzoyl-Metatoluolsulfosäure-Amid $N(C^7H^7SO^2)^m(C^7H^5O)H$ verhält sich wie die Paraverbindung. Es krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 110—112°. Das Kaliumsalz ist $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5O)K + \frac{1}{2}H^2O$; das Baryumsalz $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5O)Ba + \frac{1}{2}H^2O$; das Calciumsalz dagegen wasserfrei. Eine ähnliche Verbindung, das Benzoyl-Benzolsulfosäure-Amid $N(C^6H^5SO^2)(C^7H^5O)H$ ist schon von Gerhardt beschrieben.

Durch Ersetzung des dritten Wasserstoffs im Amid durch Säureradicale konnte man die Bildung anhydridartiger Körper erwarten, die bei der Vereinigung mit Wasser und Ammoniak Säuren von Typus $N(ABC) + H^2O$ und $N(ABC) + NH^3$ geben würden, was schon von Gerhardt an dem Succinyl-Benzolsulfosäure-Amid gezeigt worden (Jahresber. 1856, 506).

Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Para-Toluolsulfosäure-Amid erhielt Frl. Wolkow zwei Körper. Der eine $N(C^7H^7SO^2)(C^4H^4O^2)$ krystallisirt in vierseitigen Prismen. Er löst sich in Ammoniak; Salzsäure fällt aus der Lösung die Verbindung $N^2(C^7H^7SO^2)(C^4H^4O^2)H^3$, welche aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 100° schmelzen. Diese Verbindung verhält sich wie eine Säure; sie röthet Laccuspapier und löst sich in kohlen sauren Alkalien. Das Silbersalz $N^2(C^7H^7SO^2)(C^4H^4O^2)H^2Ag + H^2O$ wird als krystallinischer Niederschlag gefällt. Die andere Verbindung $N^2(C^7H^7SO^2)^2(C^4H^4O^2)H^2$ verhält sich wie eine zweibasische Säure; ihr Baryumsalz hat die Formel $N^2(C^7H^7SO^2)(C^4H^4O^2)Ba^2$.

Hr. N. Tawildarow hat aus dem Dinitroisoxylol (bei 92° schmelzend) mittelst der Amidonitroverbindung und dann durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol ein Nitroisoxylol erhalten, welches bei + 2° schmilzt und bei 237—239° siedet. Es ist dasselbe identisch mit demjenigen, welches man durch Nitriren des Isoxylol's erhält (s. diese Berichte 1869, S. 553). Beim Oxydiren des Nitroisoxylol's mit Chromsäure wurde die Paranitrotoluylsäure von Beilstein und Kreuzler erhalten, welche, wie Beilstein und Kuhlberg gezeigt haben, Metatoluidin giebt. Es ist daher dieses Nitroxylol als Metanitro-Isoxylol zu betrachten.

Das aus dem Nitro-Isoxylol erhaltene Xylidin giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure Nitroxylol $C^8H^9(NO^2)O$; es krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 69° schmelzen.

Bei der Bearbeitung des rohen Xylols mit Salpetersäure erhielt Hr. Tawildarow durch Destillation mit Wasser eine Säure $C^8H^8O^2$.

die verschieden war von den drei bekannten Toluylsäuren. Diese Säure, von Hrn. T. Pseudotoluylsäure benannt, schmilzt bei 85° ; ihr Barytsalz $(C^8H^7O^2)^2Ba + 2H^2O$ krystallisirt in Blättchen.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 8/20. October.

Hr. A. Sayzeff in Kasan hatte eine längere gedruckte Abhandlung über die Darstellung der normalen Alkohole aus den Säurechloriden eingesandt. Das Wesentliche davon ist schon früher mitgetheilt worden; es bleibt nur noch, einige neue Facta zu referiren.

Das bei 130° siedende Jodür des normalen Butylalkohols zersetzt sich nur schwierig mit Natriumalkoholat. Es entsteht nur wenig Butylen; hauptsächlich bildet sich Aethyl-Butyläther $\left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix} \right\} O$. Derselbe stellt eine ätherische Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist; siedet bei $91,5-92,5^{\circ}$, spec. Gewicht 0,761. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, zerfällt der Aether in C^2H^5J und C^4H^9J .

Das Butylen aus dem normalen Jodbutyl ist ein Gas, welches sich in einer Kältemischung verdichtet. Mit Jodwasserstoffsäure verbindet es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Jodür C^4H^9J , das bei $116-120^{\circ}$ siedet. Dieses Jodbutyl reagirt heftig auf ein Gemenge von essigsäurem Silber und Essigsäure; neben viel Butylen bildet sich dabei Essigsäure-Butyläther, der bei $110-113^{\circ}$ siedet. Durch Zersetzen dieses Aethers mit Kalilauge wurde secundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol) gewonnen, welcher beim Oxydiren Methyläthylketon gab. Das Butylen aus dem normalen Jodbutyl hat demnach die Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$; das aus ihm erhaltene Jodür die Formel $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CHJ \cdot CH^3 = \left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} CHJ$.

Dieses Butylen wurde ferner mit $HClO$ verbunden und mit Natriumamalgam ein Butylalkohol gewonnen, welches bei der Oxydation mit Chromsäure nur Essigsäure gab, also wahrscheinlich ebenfalls secundärer Butylalkohol war.

Hr. Glinzky hat früher durch Einwirkung von $HClO$ auf Chlorvinyl Chloraldehyd erhalten. Beim Destilliren der Verbindung dieses Chloraldehyds mit saurem schwefligsaurem Natron erhielt er jetzt ein Hydrat des Chloraldehyds $C^2H^3ClO + \frac{1}{2}H^2O$; dasselbe ist krystallinisch, siedet bei $85-95^{\circ}$ und schmilzt bei gegen 75° . Ausser diesem Hydrat wurden noch höher siedende flüssige Producte erhalten, wahrscheinlich Condensationsproducte des Chloraldehyds.

Hr. Mendelejeff entwickelte die Constitution der Polythionsäuren, welche er als Sulfosäuren auffasst. Er vergleicht zunächst die Schwefelwasserstoffe mit den Kohlenwasserstoffen. Wie sich letztere aus dem Methan CH^4 , durch Substitution von H durch Methyl CH^3 ableiten, so deriviren die Schwefelwasserstoffe aus SH^2 (welches dem

CH^4 entspricht durch Substitution von H durch den Rest SH, welcher dem Methyl entspricht. Es leiten sich so folgende Schwefelwasserstoffe ab: $\text{SH} \cdot \text{SH} + \text{S}^2 \text{H}^2$, $\text{SH} \cdot \text{S} \cdot \text{SH} = \text{S}^3 \text{H}^2$, $\text{S}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array} \right. = \text{S}^4 \text{H}^2$,

$\text{S}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{SH} \end{array} \right. = \text{S}^5 \text{H}^2$. Höhere Schwefelwasserstoffe sind nicht bekannt und

wahrscheinlich nicht möglich. Es entstehen nun die Carboxylsäuren durch Substitution von Carboxyl $\text{CO}^2 \text{H}$ (dem Rest der Kohlensäure $\text{CO}^2 \text{H}^2 - \text{OH}$) an Stelle von H in den Kohlenwasserstoffen und in H^2 :

aus H^2 deriviren $\text{H} \cdot \text{CO}^2 \text{H}$ Ameisensäure,

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 \text{H} \\ \text{CO}^2 \text{H} \end{array} \right.$ Oxalsäure,

aus CH^4 „ $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2 \text{H}$ Essigsäure,

$\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^2 \text{H} \\ \text{CO}^2 \text{H} \end{array} \right.$ Malonsäure.

Den Carboxylsäuren entsprechen die Sulfosäuren, welche das Radical Sulfoxyl $\text{SO}^3 \text{H}$ (den Rest der Schwefelsäure) enthalten. Substituirt man nun das Sulfoxyl in die Schwefelwasserstoffe und in H^2 , so erhält man folgende Säuren:

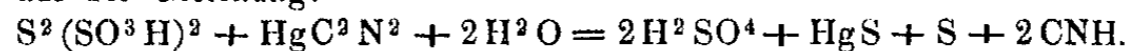
| | | |
|-----------------------------|--|-------------------------|
| aus H^2 derivirt | $\text{H} \cdot \text{SO}^3 \text{H}$ | schwefelige Säure, |
| „ „ „ | $(\text{SO}^3 \text{H})^2 = \text{S}^2 \text{H}^2 \text{O}^6$ | Dithionsäure, |
| „ SH^2 „ | $\text{SH}(\text{SO}^3 \text{H}) = \text{S}^2 \text{H}^2 \text{O}^3$ | unterschwefelige Säure, |
| „ „ „ | $\text{S}(\text{SO}^3 \text{H})^2 = \text{S}^3 \text{H}^2 \text{O}^3$ | Trithionsäure, |
| „ $\text{S}^2 \text{H}^2$ „ | $\text{S}^2 \text{H}(\text{SO}^3 \text{H}) = \text{S}^3 \text{H}^2 \text{O}^3$ | unbekannt, |
| „ „ „ | $\text{S}^2 (\text{SO}^3 \text{H})^2 = \text{S}^4 \text{H}^2 \text{O}^6$ | Tetrathionsäure, |
| „ $\text{S}^3 \text{H}^2$ „ | $\text{S}^3 \text{H}(\text{SO}^3 \text{H}) = \text{S}^4 \text{H}^2 \text{O}^3$ | unbekannt, |
| „ „ „ | $\text{S}^3 (\text{SO}^3 \text{H})^2 = \text{S}^5 \text{H}^2 \text{O}^6$ | Pentathionsäure. |

Für diese Ableitung spricht zunächst die unsymmetrische Constitution der schwefeligen Säure, wie sich dieselbe aus der Reaction von Strecker ergibt. Die Säuren mit 3 O, welche Hr. Mendelejeff thionige Säuren nennen möchte, sind, mit Ausnahme der unterschwefeligen Säure, noch unbekannt. Die Thionsäuren ergeben sich hier nach als Disulfosäuren; sie enthalten alle O^6 und H^2 .

Aus dieser Constitution lassen sich nun alle Eigenschaften derselben erklären. Wie die Sulfosäuren sind die Thionsäuren nicht flüchtig und geben keine Anhydride. Sie sind in Wasser leicht löslich, wie auch ihre Baryt- und Bleisalze. Aus derselben Ursache vielleicht sind die sauren Salze der schwefeligen Säure $\text{HSO}^3 \text{M}$ löslich, während die neutralen Salze $\text{M} \cdot \text{SO}^3 \text{M}$, in welchem ein Metallatom mit Schwefel verbunden ist, unlöslich sind. Die mehrfach-Schwefelwasserstoffe sind in saurer Lösung beständiger, als in alkalischer; dem entsprechend sind die Tetra- und die Pentathionsäure, da sie sich von $\text{H}^2 \text{S}^2$ und $\text{H}^2 \text{S}^3$ ableiten, in freiem Zustande beständiger, während die Di- und die Trithionsäuren leicht zerfallen.

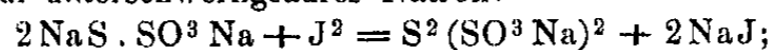
Wie die Sulfosäuren zersetzen sich die Thionsäuren unter Ausscheidung von SO^2 ; die Dithionsäure giebt hierbei H^2SO^4 , die Polythionsäuren ausserdem noch Schwefel. Die Zersetzung der Dithionsäure in SO^2 und H^2SO^4 entspricht ganz der Zersetzung der Oxalsäure in CO und CO^2H^2 .

Die Reaction der Thionsäuren mit Cyanquecksilber erklärt sich aus der Gleichung:



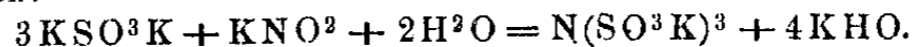
Wie die Sulfosäuren oxydiren sich die Thionsäuren nur sehr schwierig, obgleich ihre Formeln niedrigeren Oxydationsstufen entsprechen als die schwefelige Säure.

Aus dieser Constitution erklären sich weiter die Bildungsweisen der Thionsäuren. So entsteht die Tetrathionsäure durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natron:



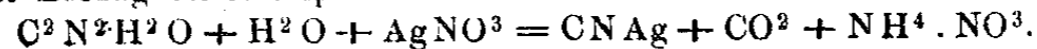
eine Reaction, welche derjenigen von Jod auf die Mercaptide und die Salze der organischen Thionsäuren entspricht (Kekulé und Linne-mann).

Ferner erhält man Anhaltspunkte für die rationelle Darstellung der Polythionsäuren; so wäre bei der Einwirkung von S^2Cl^2 auf $2\text{K} \cdot \text{SO}^3\text{K}$ die Bildung der Tetrathionsäure, — aus KSO^3K und ClSO^3K die Dithionsäure zu erwarten. Es wäre ferner die Existenz folgender Körper vor auszusehen: $\text{P}(\text{SO}^3\text{K})^3$, $\text{Bo}(\text{SO}^3\text{K})^3$ und diesem entsprechend denkt sich Hr. Mendelejeff die Constitution der Schwefelstickstoffsäuren von Fremy durch folgende Formeln ausgedrückt: $\text{NH}^2(\text{SO}^3\text{K})$, $\text{NH}(\text{SO}^3\text{K})^2$, $\text{N}(\text{SO}^3\text{K})^3$, welche durchaus der Bildungsweise dieser Körper und ihren Eigenschaften entsprechen (siehe auch Claus und Koch, Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 684). So wäre die Reaction zwischen salpetrigsaurem und schwefeligsaurem Kali, bei welcher freies Kali auftritt, durch folgende Formel auszudrücken:



Ich bin bei der Darlegung dieser Formulierungen ausführlicher gewesen, weil mir dieselben als durchaus gelungen und mannigfaltige Thatsachen umfassend erscheinen.

Hr. N. Beketoff in Charkow hatte folgende Mittheilung eingesandt. Durch Einwirkung von Cyan auf krystallinische Essigsäure, die sehr wenig Wasser enthält (gegen 0,5 %), entsteht ein Körper $\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O}$, welchen Hr. Beketoff Cyanocyanid benennt. Bei grösserem Gehalt der Essigsäure an Wasser bildet sich ausser diesem Körper noch Oxamid. Das Cyanocyanid ist gut krystallisirbar und leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die wässrige Lösung desselben mit Silbernitrat auf 50° erwärmt, scheidet Cyansilber aus; in der Lösung bleibt salpetersaures Ammonium:



Diese Reaction wurde quantitativ constatirt. Wird die wässrige Lösung des Cyanocyanids gekocht, so wird sie direct durch Silbersalze gefällt; es findet also Zersetzung statt. Das trockene Cyanocyanid schmilzt bei gegen 60° und zersetzt sich darnach in Cyanursäure und Cyanwasserstoff: $3\text{C}^2\text{N}^2\text{H}^2\text{O} = \text{C}^3\text{N}^3\text{H}^3\text{O}^3 + 3\text{CNH}$. Hr. Beke-
toff betrachtet das Cyanocyanid als eine Verbindung von Cyansäure mit Cyanwasserstoff = $\text{CNOH} \cdot \text{CNH}$.

Hr. Engelhardt berichtete über eine Arbeit des stud. Skandarrow. Derselbe hat die Azobenzolsulfosäure $\text{C}^{12}\text{H}^9(\text{SO}^3\text{H})\text{N}^2$ untersucht. Das Kaliumsalz $\text{C}^{12}\text{H}^9(\text{SO}^3\text{K})\text{N}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ bildet glänzende orangegelbe Blättchen, die in kaltem Wasser schwerlöslich sind; die Lösung wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium gefällt. Das Chloranhydrid $\text{C}^{12}\text{H}^9(\text{SO}^2\text{Cl})\text{N}^2$ scheidet sich aus Aether in orangegelben Warzen aus und zersetzt sich nur schwierig mit Wasser. Das Amid $\text{C}^{12}\text{H}^9(\text{SO}^2 \cdot \text{NH}^2)\text{N}^2$, als orangegelbes Pulver erhalten, ist in kochendem Alkohol nur schwer löslich. Es löst sich nicht in Kalilauge, und entwickelt beim Kochen mit derselben Ammoniak; während die von Engelhardt untersuchten Amide der Toluolsulfosäuren mit Kali Verbindungen geben.

Schliesslich habe ich Ihnen noch folgende Kundgebung der russischen chemischen Gesellschaft mitzutheilen:

„Da die russische chemische Gesellschaft findet, dass durch die Abhandlung von Volhard „die Begründung der Chemie durch Lavoisier“ und die Abhandlung von Kolbe „über den Zustand der Chemie in Frankreich“, welche vor Kurzem in dem Journale für praktische Chemie erschienen sind, in das Gebiet der Wissenschaft ein derselben fremdes und schädliches Element hineingetragen wird, hält es die russische chemische Gesellschaft für nöthig, ihr Bedauern darüber auszudrücken.“

246. R. Gerstl: Die Chemie auf der 40. Versammlung der British Association in Liverpool.

(Fortsetzung.)

In den folgenden Zeilen sollen die interessanteren Vorträge in der chemischen Section auszugsweise mitgetheilt werden. Der bereits erwähnte Weldon'sche Process zur Chlorgewinnung besteht in der Wiederoxydation des beim gewöhnlichen Verfahren entstehenden Manganchlorids. Die Chlorfabrikation ist hierdurch continuirlich gemacht. Die Oxydation wird mittelst Luft und Wasserdampf bewerkstelligt, in Gegenwart von Kalk. Nur wenn diese letztere Bedingung erfüllt ist, findet die Oxydation der niederen Mangan-Sauerstoff-Verbindungen zum Mangansuperoxyd statt. Hr. Weldon gab das folgende, als in den Lancashire Fabriken eingeführte Verfahren an: das im Laufe der bis-

herigen Art von Chlorerzeugung erhaltene Manganchlorid, das sauer reagirt, wird mit fein vertheiltem kohlensaurem Kalk versetzt bis zur Neutralisation. Die Flüssigkeit, welche nun eine Mischung von Manganchlorid und Calciumchlorid ist, und in welcher schwefelsaurer Kalk und in geringern Mengen auch Eisenoxyd und Thonerde suspendirt sind, wird der Ruhe überlassen bis zum Klarwerden, worauf dann ein Strom von Luft und Wasserdampf durch Maschinenkraft in die Lösung getrieben wird, unter gleichzeitigem Einleiten von Kalkmilch. Wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Bleichpulverlösung versetzt nicht weiter die Manganreaction zeigt, so wird eine gewisse Menge von Kalkmilch noch zugefügt und das Eintreiben von Luft und Dampf ein wenig noch fortgesetzt. Die Operation ist als beendet anzusehen, wenn 80 bis 85 pCt. des in Lösung befindlichen Mangans in Mangansuperoxyd verwandelt worden. Die schwarze schlammige Masse, bestehend aus Calciumchloridlösung mit suspendirten Mangansuperoxyd-Theilchen — letztere verbunden mit variirenden Mengen von Manganoxydul und Kalk — wird so lange absetzen gelassen, bis ungefähr eine Hälfte ihres Volumens klar geworden; die klare überstehende Lösung — Calciumchloridlösung — wird abgezapft, und der zurückbleibende Absatz, der etwa vier Pfund Manganhyperoxyd auf den Kubikfuß enthält, ist nun bereit für die erneuerte Chlorerzeugung. Der Verlust an Mangan in diesem Wiederbelebungs-Verfahren beträgt von 4 zu 10 pCt. Dieser Verlust rührt von dem Fortschaffen des schwefelsauren Kalkes und der übrigen in der ursprünglichen Manganchloridlösung enthaltenen Stoffe her, welche entfernt werden, bevor der eigentliche Oxydationsprocess mittelst Eintreibens von Luft und Dampf beginnt. Würden diese ersten Absätze, welche mit einem Theile der Manganchloridlösung einen dünnen Schlamm bilden, gehörig gewaschen werden, so könnte man den Verlust wohl auf 3 oder 2 pCt. herabbringen. Eine weitere Verlustquelle sind schadhafte Stellen in den Kufen und nachlässiges Verfahren der Werkleute. Die ersteren dieser Verlust-Ursachen sollte eigentlich nicht existiren; der zweiten wird dadurch vorgebeugt, dass man die abgezapften Chlorcalcium-Lösungen nicht sofort wegrinnen lässt, sondern vorerst in Gruben sammelt, wo selbe der Ruhe überlassen, den durch der Arbeiter Nachlässigkeit mitgerissenen manganhaltigen Schlamm absetzen. Somit ist das Calciumchlorid die einzige Substanz, die bei diesem Verfahren verloren geht. Hr. Weldon hat versucht, durch Anwendung von Magnesia statt von Kalk, und durch darauf folgende Zersetzung des Chlorids mittelst Hitze, das hier gebundene Chlor wieder zu gewinnen, allein diese Versuche müssen erst noch in größerem Maassstabe gemacht werden, bevor ihr Werth für die Praxis entschieden werden kann.

Deacon's Verfahren der Chlorerzeugung beruht auf dem Prin-

zipe der Zersetzbarkeit des Salzsäuregases durch Sauerstoff in höherer Temperatur. Diese bekannte Reaction war aber für die Praxis ohne Werth, da die Zersetzung eine bloss theilweise, die gewonnene Menge Chlors eine nur sehr geringe ist. Theoretische Speculationen haben Hrn. Deacon auf die Idee geleitet, dass obenerwähnte Zersetzung durch das Gegenwärtigsein eines dritten Körpers vermehrt werden könnte. Eine Reihe von Versuchen ergab, dass, wenn man eine Mischung von Salzsäuregas und Sauerstoff über Kupfervitriol in einer erhitzten Röhre leitet, alles Chlor der angewandten Salzsäure frei gesetzt wird. Es ist nicht nöthig Stücke von schwefelsaurem Kupfer zu nehmen, es genügt Ziegelstücke, welche mit Kupfervitriollösung getränkt werden, in die Röhren zu bringen, und die Röhren brauchen bloss auf 400° F. erhitzt zu werden, um wirksam zu sein, — jedoch muss man, um die Reaction vollständig zu haben, bis auf 750° F. erhitzen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist wieder unvortheilhaft, weil dann Kupferchlorid gebildet wird, das sich verflüchtigt. Beim Betriebe im Grossen wäre natürlich atmosphärische Luft statt reinen Sauerstoffs zu nehmen, und diese Bedingung enthüllt uns sofort eine der Schwierigkeiten, die der Einführung dieser Methode in die Praxis im Wege stehen, — die ungeheuern Volumina von Gasen würden ausserordentlich grosse Räumlichkeiten erfordern. Andere Nachtheile, wie Schwierigkeit, passendes Material für die Erhitzungsröhren zu finden, starke Verdünnung des Chlors durch den Stickstoff, — dürften wohl beseitigbar sein.

Eine weitere Methode der Chlorbereitung besteht in der Erzeugung von Eisenchlorid aus Eisenchlorür mittelst mässigen Erhitzens bei Zutritt von Luft, und nachheriger Zersetzung des Chlorides. Das Chlorür wird erhalten als ein Nebenproduct bei der Abscheidung von Phosphor aus Eisenschlacken durch Behandlung mit Salzsäure. Dieser Scheidungsprocess, von Hargreaves, wird weiter unten beschrieben werden.

Dr. Hurter machte Mittheilung über Studien, die er angestellt um das Verhältniss von Zeit zu chemischer Reaction durch mathematische Formeln auszudrücken. Die Kenntniss der Thatsache, dass 98 Theile Schwefelsäurehydrat 65,4 Theile metallischen Zinkes lösen, ist nicht genügend ein Maass abzugeben für die Affinität der Säure zum Metalle. Ein Physiker würde sich nicht begnügen zu wissen, dass eine gewisse Kraft ein gewisses Gewicht heben könne, sondern er würde auch die Frage stellen: Wieviel Zeit erfordert die Kraft um die Arbeit zu vollenden? Um nun diese Frage in Bezug auf chemische Vorgänge zu erörtern, stellt sich Hr. Hurter folgendes Experiment vor: Ein prismatisches Stück Zink mit 1 Quadrat-Cent. Grundfläche werde der Einwirkung von Schwefelsäure ausgesetzt; das Prisma ist, mit Ausnahme seiner Grundfläche, an allen Seiten gegen die Wir-

kung der Säure geschützt. Nennt man n die Anzahl der Sekunden, erforderlich um ein gewisses Stück Zink aufzulösen; W_0 , die Menge der Säure nöthig um dieses Zinkstück zu lösen; W_n , die Menge der noch nicht neutralisirten Säure im Beginne der n -ten Secunde, und α den Quotienten erhalten bei Dividiren von W_1 — Menge der Säure, nachdem die Reaction für 1 Minute statt gehabt — durch W_0 , so läßt sich die Zeitdauer der Reaction durch die folgende Formel ausdrücken:

$$n = \frac{\log W_n - \log W_0}{\log \alpha}.$$

Dr. Gladstone hatte eine Note über denselben Gegenstand eingesendet. Da diese Arbeit in ausführlicherer Weise wohl bald einer unserer gelehrten Gesellschaften unterbreitet werden wird, so mag deren Mittheilung bis dahin aufgeschoben sein.

Perkin's Vortrag über „künstliches Alizarin“ und Roscoe's Memoir über „Vanadium“ waren Wiederholungen der in der Londoner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vorträge und sind zur bezüglichen Zeit in diesen Blättern berichtet worden. *)

Hargreaves beschrieb mehrere Methoden zur Gewinnung des Phosphors aus Eisenschlacken. Er denkt diese Gewinnung müsste eine lohnende sein, wenn man den Bedarf von Phosphaten für den Landbau in Betracht zieht. Eine der Methoden besteht im Lösen der Schlacke in Salzsäure, Neutralisiren der in dieser Lösung befindlichen Phosphorsäure durch Kalk, Verdampfen der Lösung in geeigneten Gefässen zur Trockne (wobei das Eisenchlorid zersetzt, Chlor frei gemacht, und Eisenoxyd gebildet wird), Glühen des Rückstandes, und nachher Behandeln desselben mit kalter verdünnter Salzsäure, welche allen phosphorsauren Kalk löst und das Eisenoxyd nahezu ganz rein zurücklässt. Bei der grossen Billigkeit der Salzsäure in den Fabrikdistrikten Englands, dürfte obiges Verfahren zur Phosphorgewinnung sehr bald in die Praxis eingeführt sein.

Berger Spence ist es gelungen, Soda-Alaun zu erzeugen. Ein interessanter Umstand in der Darstellung ist, dass die Krystalle nicht unmittelbar in der Mutterlauge sich bilden, sondern dass ihrer Formation ein amorpher Zustand vorangeht. Um diesen amorphen Zustand einzuleiten ist es nöthig, die Alaunlösung bis auf eine bestimmte Concentration einzukochen. Die Ersetzung des kostspieligen Ammoniaks durch das unvergleichlich geringwerthigere Natron muss als ein entschiedener Gewinn für den Alaunfabrikanten einerseits, den düngerbedürftigen Landwirth andererseits, angesehen werden.

Vernon Harcourt hat eine einfache, genaue Methode zur Bestimmung des Schwefels in Leuchtgas angegeben. Ich war verhindert,

*) Diese Berichte III, S. 251 u. S. 432.

den Vortrag anhören zu können und vermochte auch keinen Bericht über selben zu finden.

Tichborne hat Experimente angestellt über die Fähigkeit von „Staub“ aus verschiedenen Lokalitäten Gährung in Zuckerlösungen hervorbringen zu können. Es ist überraschend zu finden, dass Staub gesammelt in einer Höhe von 134 Fufs (auf der Nelsonsäule in Dublin) noch organische Materie enthielt, welche Gährung erzeugen konnte.

Nächste Sitzung: 14. November.

Berichtigung.

In No. 15, S. 841, Zeile 15 von unten statt „von“ lies „mit“.

Sitzung vom 14. November.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach erfolgter Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung macht der Präsident die Mittheilung, dass seitens des *Central-Comité's zur Pflege der Verwundeten und Kranken im Felde* ein Dankschreiben eingegangen sei für die demselben zur Verfügung gestellten Desinfectionsmittel. Er fordert sodann Hrn. E. Junghans auf, einen Bericht über seine im Auftrage des Vorstandes unternommene Reise in Desinfections-Angelegenheiten abzustatten.

Hr. Junghans: Im Monat October d. J. habe ich im Auftrage des Vorstandes der Gesellschaft die Umgegend von Metz bereist und bin auf den Schlachtfeldern von St. Privat, Amanvillers, Vernéville im grösseren Maasse für Desinfection thätig gewesen. Die Mittel, welche für diesen Zweck zu Gebote standen, waren Chlorkalk, Manganlauge (saure Rückstände bei der Chlorgasentwicklung), Carbolsäure in grösseren Mengen, Eisenvitriol und ein Desinfectionspulver, welches Carbolsäure und Eisenvitriol enthielt, in kleineren Mengen.

Bei den dortigen Massengräbern, zahlreich nahe beisammen gelegen, und oft 100 bis 200 Tode bergend, so wie an den vielen, fast überall nur eingescharten, Pferdecadavern, kam es darauf an, mit den gegebenen Mitteln sowohl eine sofortige Desinfection zu erreichen, als auch dieselbe auf längere Zeit wirksam zu machen. Es wurde zu diesem Zwecke auf den grossen Grabhügeln, welche eine Erddecke von 1—3 Fuss zeigten, mittelst Chlorkalk und der sauren Manganlauge eine sofortige reichliche Chlorentwicklung dadurch eingeleitet, dass in eine Längsfurche, welche man einen Spatenstich tief auf dem Grabe zog, reichlich Manganlauge einfliessen gelassen wurde; hierauf wurde Chlorkalk in grösserer Menge, bis 100 Pfund, eingeschüttet, die Rinne mit Erde zugedeckt, der Hügel weiter mit Chlorkalk bestreut und Erde aufgeworfen, resp. der Hügel, da wo nöthig, erhöht. — In der That zeigte sich noch nach 10 bis 12 Tagen — so lange konnte die Beobachtung ausgedehnt werden, in der nächsten Umgebung und bis auf einige hundert Schritte von Orten, wo mehrere so behandelte Gräber zusammenlagen, ein deutlicher Chlorgeruch. Namentlich trat der Geruch nach stärkerem Regen, der die Chemikalien in Lösung zusammenführte, merklich hervor.

Es wurde auch die Desinfectionskraft der Manganlauge für sich allein bestätigt gefunden. — Einige Pferdecadäver, welche wie alle, in der Verwesung schon weiter fortgeschritten waren, als die Menschenleichen, auf die wir stiessen, — und welche grossen Gestank entwickelten, — waren mit Manganlauge reichlich besprengt worden, ohne dass an diesem Tage Chlorkalk aufgestreut werden konnte. Nach einigen Tagen, als wieder an dieser Stelle gearbeitet wurde, war jeder Gestank verschwunden. — Es sei erwähnt, dass die Manganlauge unverdünnt, so wie sie aus Mannheim von dem *Verein chemischer Fabriken* erhalten war, angewendet wurde.

Die Carbolsäure, eine bessere rohe Säure des Handels, mit angeblich 60 $\frac{1}{2}$ reiner Säure, wurde bei den Pferdecadavern verwendet; soweit die Vorräthe reichten, in Verbindung mit Eisenvitriol oder Desinfectionspulver. — Es wurden die Cadaver, die meistens zum Theil blosslagen, alle jedoch nur über der Erde verscharrt waren, möglichst direct mit Carbolsäure besprengt, Eisenvitriol oder Desinfectionspulver aufgegeben und Erde aufgeworfen. — Allerdings konnte durch die Carbolsäure, ein wie geschätztes Mittel, Fäulniss zu verhindern, sie auch ist, keine augenblickliche Desinfection erzielt werden; am meisten noch da, wo zugleich Eisenvitriol mitangewendet wurde. War indessen schliesslich der Gestank durch Aufstreuen von Chlorkalk einmal beseitigt, so konnte auch hier ein erneuertes Auftreten desselben nicht bemerkt werden. — Dies wurde namentlich an einer grösseren Anzahl von Cadavern beobachtet, die in einem Stalle der ausgebrannten Meierei „Champenois“ bei Vernéville lagen, und welche nicht mit Erde bedeckt werden konnten. — Es war die Anwendung der Carbolsäure als mumificirendes Mittel bei diesen grossen Fleischmassen, welche wahrscheinlich auch jetzt noch nicht besser vergraben sind, immerhin nützlich.

Aus diesen an Ort und Stelle gemachten Beobachtungen und Erfahrungen glaube ich entnehmen zu dürfen, dass es gerathen ist, so frühzeitig wie möglich die Erddecke der Gräber stark mit Salzlösungen zu tränken, welche die Fähigkeit haben, Gase zu binden resp. zu zersetzen. — Eisenvitriol- und Manganlösung haben den Vortheil, dass sie bei bekannter grosser Wirksamkeit sehr billig zu beschaffen wären. Sind schon Miasmen aufgetreten, so wird die gleichzeitige Anwendung von Chlorkalk das bequemste Mittel zur Zerstörung derselben sein.

Brom, ebenso energisch wirksam als Chlor, ist bei Desinfection von stinkenden Gewässern schon mit Vortheil angewendet worden. Auf den Gräbern der Schlachtfelder ist es wohl zu flüchtig, auch unquem bei der Anwendung.

Pferdecadaver, welche leider stets am schlechtesten verscharrt werden, müssten sofort in passender Weise mit Carbolsäure imprägnirt

werden. Es würde genügen, wenn man die Säure in die Ohren und in die Bauchhöhle einführte und äusserlich davon aufsprengte.

Ein sorgfältiges Begraben jedoch, ohne zu grosse Aufhäufung von Cadavern an einem Orte, selbst mit Aufbieten grosser Arbeitskräfte, und wenn es viel Zeit erforderte, wäre unbestritten das sicherste Mittel, späteren Calamitäten vorzubeugen.

Es ist schon Vieles officiell und nichtofficiell, aus humanen und egoistischen Gründen, für den Krieg ermöglicht worden, — auch das genügende Beerdigen der Todten ist zu ermöglichen!

Der Präsident spricht darauf Hrn. Junghans im Namen der Gesellschaft Dank aus für seine Thätigkeit und seinen Bericht.

Es werden gewählt

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

P. Beiersdorf, Berlin,
K. Chojnacki, Stud. chem., Berlin,
Carl Fischmann, Berlin,
Henry C. Humphrey, Berlin,
K. Sturz, Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Anton Fleischer, Dr. phil., Assistent am Univ.-Lab., Pesth,
A. Steiner, Dr. phil., Assistent am Univ.-Lab., Pesth.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

„The american chemist“, a monthly journal of theoretical, analytical and technical chemistry new series Vol. I, 3 u. 4.

Mittheilungen.

247. Alexander Müller: Methode der Wasseranalyse.

(Vorgetr. vom Verfasser.)

III. Schwefelsäurebestimmung.

Es ist viel darüber gesprochen worden, wie man Schwefelsäure durch directe Fällung mittelst einer titrirten Chlorbariumlösung nach dem Verbrauch dieser letzteren quantitativ bestimmen könne oder auf Umwegen dadurch, dass man mit einer gewissen überschüssigen Menge Chlorbarium fällt und den durch Soda in Carbonat verwandelten Ueberschuss alkalimetrisch feststellt. Beide Methoden passen nicht für eine so verdünnte Schwefelsäurelösung, als Wasser aus Brunnen und in noch höherem Grade Wasser aus Flüssen und Seen zu sein

pflügt. Bei solcher Verdünnung erfolgt die Ausfällung zu langsam und zu unvollständig.

Auch ein Versuch, das Ende der gegenseitigen Zersetzung von gelöstem Sulfat und Chlorbarium durch Zusatz von Natrium-c-phosphat und Lacmusblau oder Schwefelalkali mit Nitroprussidnatrium (der angeblich empfindlichsten Mischung für Säurereaction) zu erkennen, liess mich unbefriedigt und so habe ich auf meine alte Idee*) zurückgegriffen, die Bestimmung durch Zuhülfenahme von Chrom zu ermöglichen, um so mehr als mich meine chromometrischen Studien (vergleiche Journal für praktische Chemie LXVI, S. 193 und verschiedene spätere Abhandlungen) die Chromsäure als einen recht stabilen Körper kennen gelehrt hatten.

Das Princip ist ein äusserst einfaches.

In neutraler Lösung wird Chlorbarium so gut wie gleich vollständig durch Schwefelsäure und durch Chromsäure gefällt. Wenn man in neutraler Lösung ein Sulfat successive erst mit einem Ueberschuss von Chlorbarium und dann mit einer diesem äquivalenten Menge Chromat versetzt, so bleibt genau so viel Chromsäure in Lösung, als der erst gefällten Schwefelsäure äquivalent ist.

Die Ausführung ist folgende:

Für die Schwefelsäurebestimmung nehme ich in der Regel von der Wasserportion, welche zur Ermittlung der bleibenden Härte in einem grossen Reagireylinder von 150 auf 100 Cubikcentim. verkocht worden ist, 50 Cubikcentim.

Mit sehr seltenen Ausnahmen ist nach meinen bisherigen Erfahrungen das in Berlin vorkommende Wasser weit davon entfernt, eine gesättigte Gypslösung vorzustellen, und zeigt weniger Schwefelsäuregrade als Grade der bleibenden Härte. Ein nach den Graden der letzteren bemessener Zusatz von Chlorbarium, d. h. von so viel Zehntel-Cubikcentimetern einer Zehntel-Normallösung (12,2 Grm. BaCl + 2 aq im Liter, wenn H = 1,0 Grm.), als Grade der (scheinbaren) bleibenden Härte (nämlich des von 75 auf 50 verkochten Wassers) gefunden worden sind, schliesst demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Ueberschuss in sich. Man mischt aber das Wasser (und am liebsten heiss) erst dann mit der berechneten Menge Chlorbariumlösung, nachdem von ihm etwas mehr als das doppelte Volum des Barytzusatzes weggekocht worden ist.

Das mit Chlorbarium gefällte Wasser lässt man bis zum nächsten Tage stehen; man vermischt es darauf mit einer äquivalenten Menge Chromsäure in Form einer Lösung reinen Kaliumbichromats und mit so viel einer Ammoniaknormallösung, als zur Neutralisirung des Bi-

*) Vergleiche die Brochüre: „das Complementär-Colorimeter“, Chemnitz, G. Ernesti, 1854.

chromats nöthig ist, also $\frac{1}{10}$ von dem Volumen der Chlorbarium-Zehntellösung, füllt es mit Wasser genau auf 50 Cubikcentim. auf und überlässt die Mischung abermals einen Tag der Ruhe, während dessen das Absetzen des Niederschlags durch gelindes Wenden der Reagirröhren befördert wird.

Die geklärte neutrale sowohl von Schwefelsäure als Baryt befreite Chromsäurelösung untersuche ich so, dass ich 40 Cubikcentim. davon abhebe, mit 1 Cubikcentim. concentrirter reiner Salzsäure versetze und die Intensität der entstandenen Bichromatlösung chromometrisch mit salzsauren Normallösungen von reinem Bichromat vergleiche, was bis herab zu einer Verdünnung von $\frac{1}{2}$ Milliatom Chromsäure per Liter bei Wolkenlicht recht befriedigend geschehen kann.

Es scheinen mir hierzu noch einige Bemerkungen nöthig zu sein, deren ausführlichere Begründung leider der Raum verbietet.

Bariumchromat ist in verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, ziemlich löslich, weniger in Salmiak und in Kaliumpolychromat, wie solches durch Mischen von Chlorbarium und Kaliumbichromat entsteht. Seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit im Wasser ergibt sich theils aus der Entfärbung von neutraler Chromlösung durch Chlorbarium theils aus der Trübung der beiderseitigen Lösungen bis beinahe zu Verdünnungsgraden, bei welchen Baryt auch nicht mehr durch Schwefelsäure gefällt wird.

Aus verdünnten Chromsäurelösungen, welche Spuren von Schwefelsäure enthalten, bildet sich auf Chlorbarium-Zusatz allmählich an der Wandung des Reagirglases ein lichtgelber Anflug von mikroskopischen Schwerspathkrystallen, welche viel Bariumchromat enthalten und von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen werden. Die Reactionsempfindlichkeit von Chlorbarium auf Schwefelsäure wird durch Chromsäure erhöht.

Ein ähnlich zusammengesetzter Niederschlag entsteht in concentrirteren Mischungen von Schwefelsäure und Chromsäure. Ein fertig gebildeter Niederschlag von Bariumsulfat wird durch einfache Berührung von Kaliumchromat binnen einem Tage nicht merkbar angegriffen.

Die chromometrische Bestimmung der Chromlösung führe ich bis jetzt nicht in der neutralen, sondern in der sauren Lösung aus, weil die saure Lösung ebensowohl intensiver gefärbt als chromatisch constanter ist.

Das Verkochen des zu prüfenden Wassers muss vor dem Chlorbariumzusatz geschehen, weil sich sonst letzterer theilweise mit dem gelösten Calciumcarbonat umsetzen und als Bariumcarbonat abscheiden würde.

Die durch das Kochen des Wassers abgeschiedenen Carbonate

von Calcium und Magnesium entziehen der Lösung keine merkbare Menge Chromsäure.

Darüber, dass der Chlorbarium-Zusatz wirklich ein überschüssiger war, vergewissert man sich durch die Farbe des Barytniederschlags, welcher wegen eingemengten Chromates gelblich sein muss, oder durch Prüfung einiger Cubikcentimeter der über dem Niederschlage befindlichen (klaren) Lösung, nach vorheriger Ansäuerung, mittelst Chlorbarium, welches keine Trübung verursachen darf.

Bei so verdünnten Lösungen, als die Brunnenwässer zu sein pflegen, vermeide ich wennmöglich jede Filtrirung, weil nicht nur die Papierfaser auf viele Körper absorbirend wirkt, sondern auch deren Aschengehalt fremdartige Mineralbestandtheile in Reaction bringt.

Die vorstehend skizzirte Methode der Schwefelsäurebestimmung hat bezüglich der praktischen Ausführung grosse Aehnlichkeit mit der Polarisation von Zuckerrübensaft; die Vorbereitungen können wie das Seifentitriren leicht von einer Person ohne wissenschaftliche Bildung eingelehrt werden und dem Chemiker bleibt gewissermassen nur das Ablesen des Resultats übrig.

Die Formeln zur Berechnung der Schwefelsäuregrade vom frischen (unverkochten) Wasser sind nachstehende:

Wenn man setzt:

G = Chromsäure-Grade*) der chromometrischen Normallösung,

M = der zur Neutralisation der Complementärplatte nöthigen Säule der Normallösung in Millimetern,

H = der M -coloräquivalenten Säule des chromometrischen Objects (des zu prüfenden Wassers),

c = Verdünnungscoefficienten des Wassers nach dem Verkochen (z. B. von 150 auf 100 Cubikcentim.),

d = Verdünnungscoefficienten nach Ansäuerung durch Salzsäure und

x = Schwefelsäuregehalt des frischen Wassers, ausgedrückt in Graden, so ist

$$x = \frac{cdGM}{H}$$

Oder wenn man eine kürzere Säule des chromometrischen Objects, als zur Neutralisation der Complementärplatte erforderlich ist, von h Millimeter Länge (z. B. $h = 100$ Mm., wenn $H = 120$ Mm. wäre) einschaltet und den Farbenrest durch m Millimeter der Normallösung neutralisirt, so ist

$$x = \frac{cdG(M - m)}{h}$$

*) $1^\circ = 0,2$ Milliatom CrO_3 per Liter, wenn $H = 1,0$ Grm. nach den alten Atomgewichten.

Selbstverständlich kann die den Schwefelsäuregehalt repräsentirende Chromsäure auch auf andere Weise bestimmt werden; wo es sich aber nur um ein ungefähres Abschätzen grösserer Mengen Schwefelsäure, wie bei verschiedenen technischen Prozessen handelt, kann man die Fällungen mit Baryt und Chromsäure schnell hintereinander vornehmen und nach geschehener Filtration den Chromsäuregehalt durch directe Vergleichung der noch neutralen (oder auch basischen) Lösung mit einer ähnlichen Normallösung annähernd ermitteln.

248. A. Emmerling und C. Engler: Die Synthese des Indigblau's.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Seit der Anwendung der modernen Lehre von der Constitution der aromatischen Verbindungen auf die interessante Familie des Indigo's, wie sie zuerst in der schönen Arbeit von Baeyer und Knop*) über die Reductionsprodukte des Isatins gemacht wurde, hat die Geschichte dieser Gruppe wesentliche Fortschritte gemacht. Nachdem es Baeyer**) gelungen war, durch Anwendung eines neuen Reductionsmittels das erste sauerstofffreie Indigoderivat, das Indol, zu erhalten, welches er als die Muttersubstanz des Indigo's bezeichnete, wurde auch zum ersten Male der synthetische Weg auf diesem Gebiete mit Erfolg betreten, indem die künstliche Darstellung des kaum entdeckten Indols gelang.***) War hierdurch schon die Aussicht auf eine einstmalige Synthese des Indigblau's selbst näher gerückt, so wurde diese Hoffnung noch durch die bald darauf gemachte Entdeckung der Reduction des Isatins zu Indigblau†) verstärkt, welche den ersten Fall einer Darstellung des blauen Farbstoffes aus einem ferner stehenden Derivate repräsentirte.

Was die Constitution betrifft, so schien die Synthese des Indols die früheren Formeln zu bestätigen, doch lieferten die bekannten Thatsachen noch keine hinreichenden Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Stellung der Sauerstoffatome im Indigblau und seinen Derivaten, weshalb sich hierüber auch verschiedene widersprechende Ansichten geltend zu machen suchten.

Wir freuen uns daher, heute eine neue Thatsache berichten zu können, welche namentlich auf die erwähnte Sauerstoffstellung einiges Licht zu werfen vermag. Es ist uns nämlich im Verlaufe einer gemeinschaftlichen Untersuchung „über aromatische Ketone“ gelungen, durch einen eigenthümlichen Reductionsprozess von einem Nitroderivate des Acetophenons in ähnlicher Weise zum Indigblau überzugehen, wie

*) Baeyer u. Knop, Annalen d. Chem. u. Pharm. CXL. S. 1.

**) Baeyer ibid. CXL 295.

***) Baeyer u. Emmerling, diese Berichte II, S. 679.

†) Dieselben, diese Berichte III, S. 514.

man früher das Nitrostyrol (resp. die Nitrozimmtsäure) in Indol umgewandelt hatte.

Wir theilen dieses erste Resultat unserer Untersuchung nun in Folgendem mit:

Ueber die Nitroderivate des Acetophenons.

Das von uns angewandte Acetophenon C_8H_8O (Methylketon der Benzoësäure), dargestellt durch trockene Destillation gleicher Moleküle von benzoësaurem und essigsaurem Kalk, siedete bei 198° und war vollkommen rein, wie die Analyse zeigte. Bei der Nitrirung desselben erhält man je nach Umständen verschiedene Körper:

a) Krystallinisches Mono-Nitro-Acetophenon wird erhalten, wenn man Acetophenon in kalte, rothe rauchende Salpetersäure einträgt und die von selbst eintretende Erhitzung durch fortwährendes Abkühlen vermindert. Nach etwa 8—10 Minuten giesst man die Masse in kaltes Wasser, wobei sich ein dickes Oel abscheidet, das nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die nadelförmigen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier ausgepresst, gewaschen und getrocknet und ergaben dann bei der Analyse Zahlen, welche zeigten, dass sie die Mononitroverbindung $C_8H_7O \cdot NO_2$ sind. — Unsere Versuche lehrten, dass dieser Körper einer Ueberführung in Indigblau unfähig ist. Wir beobachteten nun noch ein zweites Nitroproduct:

b) Syrupförmiges Nitro-Acetophenon wird erhalten, wenn man in der Wärme nitriert. Will man ein zur Umwandlung in Indigblau taugliches Product erhalten, so hat man genau alle Versuchsbedingungen einzuhalten, die wir durch sehr zahlreiche Versuche ermittelt haben und im Folgenden angeben:

70—80 Gr. rothe rauchende Salpetersäure werden in einem Kölbchen auf $45-50^{\circ}$ erhitzt und 5—7 Gr. Acetophenon dann rasch eingetragen. Die Temperatur steigt schnell bis zu einem Punkte, wo aus der Mündung des Kölbchens dicke rothe Dämpfe austreten. Nun muss man, bevor die Reaction heftig wird, den Inhalt des Kölbchens in kaltes Wasser giessen.

Es scheidet sich eine rothgelb gefärbte syrupartige Masse ab, die selbst nach längerem Stehen nicht erstarrt. Die Zusammensetzung ist, wie durch die Analyse constatirt wurde, ebenfalls die des Mono-Nitro-Acetophenons.

Nimmt man die Anfangstemperatur niedriger, so bildet sich zu viel von der krystallinischen Modification, ist sie zu hoch, so bilden sich höher nitrirte, in fester Form durch Wasser abscheidbare Producte, die auch stets in reichlicher Menge sich bilden, wenn man die Reaction nicht frühzeitig genug unterbricht. In beiden Fällen erleidet man Verlust an dem zur Umwandlung in Indigblau geeigneten Material.

Auf folgendem Wege lässt sich nun eine theilweise, allerdings noch sehr unvollkommene Umwandlung in Indigblau ausführen:

Umwandlung des syrupförmigen Mono-Nitro-Acetophenons in Indigblau.

Wie die empirische Formel schon anzeigt, muss bei einer Umwandlung des Nitroderivats: $C_8H_7NO_3$ resp. von 2 Moleculen: $C_{16}H_{14}N_2O_6$ in Indigblau: $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ein Austritt von 4 Atomen O und 4 Atomen H stattfinden, oder von 2 Mol. H_2O und 2 Atomen O.

Der ganze Prozess muss demnach aus folgenden 2 Reactionen zusammengesetzt sein:

- 1) Entziehung von Wasser,
- 2) Reduction ohne Wasserstoffaufnahme.

Wir fanden, dass beide Reactionen sich gleichzeitig vollziehen, wenn man durch ein trockenes Reductionsmittel bei hoher Temperatur reducirt. Als Reductionsmittel fanden wir eine Mischung von Zinkstaub und Natronkalk allein brauchbar, wasserentziehend wirkte die hohe Temperatur.

Später fanden wir, dass es zweckmässiger ist, den ganzen Prozess in 2 Phasen sich vollziehen zu lassen:

- 1) Wasserentziehung.

Dieselbe wird am Besten dadurch bewirkt, dass man das Nitroderivat in kleinen Portionen im Porzellanschälchen bis zu beginnender Zersetzung vorsichtig erhitzt. Es tritt leicht tiefergehende Zersetzung unter starkem Aufbrausen ein, was zu verhüten ist. Da man bei Anwendung grösserer Mengen die Temperatur nicht hinreichend reguliren kann, darf man nur 5—10 Gr. auf einmal erhitzen und zwar so weit, dass die Masse nach dem Erkalten zu einer zähen harten Masse erstarrt.

Nimmt man die Erhitzung unter genannten Umständen in einem kleinen Retörtchen vor, so kann man an den im Halse sich verdichtenden Wassertröpfchen deutlich die Wasserabspaltung beobachten.

- 2) Reduction.

Für das von uns angewandte Reductionsmittel hat sich folgendes Mischungsverhältniss am besten erwiesen:

- 1 Th. fein gepulverter Natronkalk,
- 9 Th. Zinkstaub.

Um eine möglichst feine Zertheilung des nach Vorschrift erhitzten Nitroderivats in dem reducirenden Agens zu bewirken, wird 1 Theil des ersteren in Chloroform gelöst, die Lösung mit ca. 40—50 Theilen der Reductionsmischung zu einem dünnen Brei zusammengerieben und bei gelinder Temperatur das Chloroform wieder verjagt. Häufig

nimmt man jetzt schon, namentlich beim Reiben der trockenen Masse mit dem Pistill, den für Indigo charakteristischen Geruch wahr.

Ein weiteres Gelingen der Operation erfordert nun, die Erhitzung in der Weise vorzunehmen, dass der sublimirende Indigo möglichst rasch der heissen zersetzenden Reductionssphäre entrissen und abgekühlt wird.

Es haben uns nämlich Versuche gezeigt, dass, wenn man reinen Indigo aus unserer Reductionsmischung unter gleichen Bedingungen zu sublimiren sucht, stets das meiste zersetzt wird und nur schwer ein Sublimat zu erhalten ist. Dieser Umstand macht es erklärlich, dass wir nur eine geringe Ausbeute erhielten und es ist uns leider bis jetzt noch nicht gelungen, durch Abänderungen der Methode eine bessere zu erzielen.

Am meisten erhält man, wenn man immer nur eine kleine Quantität auf einmal rasch erhitzt. Das schlechteste Resultat erfolgt, wenn man im Grossen, etwa aus einer Retorte oder im Verbrennungsrohr zu sublimiren versucht, selbst wenn man einen raschen Kohlensäurestrom zu Hülfe nimmt.

Am Besten verfährt man auf die Weise, dass man kleine Mengen in engen Reagenzröhrchen über einer guten Bunsen'schen Lampe erhitzt. An dem kalten Theil des Röhrchens setzt sich dann ein dunkles Sublimat an, während zahlreiche Zersetzungsproducte entweichen, und den für Indigo charakteristischen Geruch verbreiten. — Der dunkle Anflug lässt sich von einer Stelle zur andern sublimiren, und man beobachtet beim Erhitzen deutlich die jodähnlichen violetten Dämpfe, die den Indigo mit keinem andern bekannten organischen Körper verwechseln lassen.

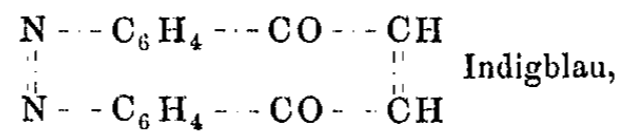
Indessen mussten wir uns doch noch weitere Beweise für die Identität unseres Sublimats mit dem blauen Farbstoffe verschaffen. Die zur analytischen Untersuchung erforderliche Quantität konnten wir nach dieser Methode noch nicht erhalten, und wir versuchten daher, einen weiteren Beweis durch Darstellung der Indigküpe aufzubringen.

Zu diesem Zweck wurde die erwähnte Reduction in Reagenzröhrchen etwa 300 mal wiederholt, der Theil von jedem Röhrchen, an welchem der dunkle Anflug sich befand, abgesprengt, die zertrümmerten Glasstückchen getrocknet, mit Alkohol und Aether gewaschen, und nun mit einem Gemisch von Eisenvitriol und Kalk (in den von Erdmann empfohlenen Verhältnissen) unter gelindem Erwärmen im verschlossenen Kölbchen einige Tage stehen gelassen. Die klare Lösung abgegossen und der Luft ausgesetzt, schied an ihrer Oberfläche bald die für das Indigblau so charakteristische purpurfarbige Haut ab.

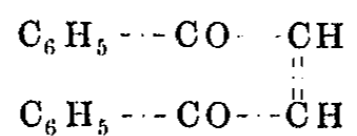
Hoffentlich wird es gelingen, die Methode noch zu verbessern, und zur Darstellung grösserer Mengen geeignet zu machen.

Ueber die Constitution des Indigblau's und seiner
Derivate.

Die beschriebene Synthese des Indigblau's führte uns sogleich auf eine bestimmte Vorstellung über die Constitution dieses Farbstoffs, welche durch folgende Strukturformel ausgedrückt wird:



d. h. Indigblau ist das Azoderivat eines eigenthümlichen Ketons von der Formel:



dessen Darstellung noch zu erwarten ist. Unsere Formel stützt sich auf die beiden Voraussetzungen:

- 1) Der Sauerstoff ist Ketonsauerstoff, und zwar in der dem Acetophenon entsprechenden Stellung.
- 2) Der Stickstoff ist in der Form der Azogruppe vorhanden.

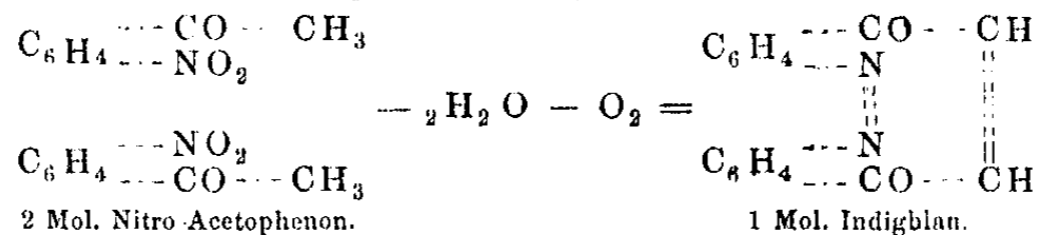
Da bei der Bildung des Indigblau's von den drei Sauerstoffatomen des Nitroacetophenons zwei austreten, so bestimmt die Stellung des dritten, nicht austretenden O-Atoms zugleich die Sauerstoffstellung im Indigblau. Es kann aber in Anbetracht der leichten Beweglichkeit der Sauerstoffatome der Nitrogruppe, im Vergleich zu dem der Kohlenoxydgruppe keinem Zweifel unterliegen, dass der letztere der beständigere ist, und folglich in dem Indigblau die Stellung des Sauerstoffs dieselbe ist, wie im Acetophenon.

Schon durch den Umstand, dass die Oxydation des Methylwasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppen stattfindet, ist die Bildung der Azogruppe ermöglicht, ausserdem sind auch die Versuchsbedingungen bei der Reduction derart, wie sie für die Entstehung jener Gruppe am günstigsten sind, indem wir die Reduction in alkalischer Atmosphäre vornahmen. Dass die beiden, ausser dem Benzolwasserstoff noch vorhandenen Wasserstoffatome Reste des Methylwasserstoffs des Acetophenons sind, geht aus der Synthese hervor und bedarf keines weiteren Beweises.

Die Bildung des Indigblau's aus Nitroacetophenon verläuft also in der Weise, dass beim Erhitzen zunächst eine Condensation je zweier Moleküle vor sich geht, indem ein Theil des Methylwasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs irgend welcher der vorhandenen Nitrogruppen verbrennt.

Dem so erhaltenen Molecül wird bei der darauf folgenden Reduction bei Gegenwart von Alkali der Nitrosauerstoff unter Bildung der Azogruppe entzogen.

Wir haben also folgendes Bildungsschema:

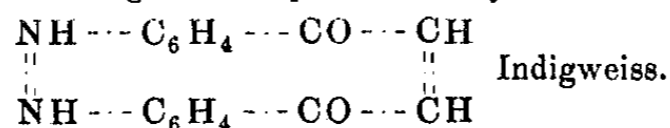


Hierbei ist selbstverständlich immer die der Salicylsäure entsprechende Stellung der Seitenketten vorausgesetzt (Metareihe).

Das von uns dargestellte krystallinische Nitroderivat gehört wahrscheinlich der Parareihe an, indem wir bei jedem Versuche, es in Indigblau zu verwandeln, negative Resultate, hell gefärbte Zersetzungsprodukte erhielten. Das syrupförmige Derivat gehört jedenfalls theilweise der Metareihe an. Wir sind damit beschäftigt, uns durch Darstellung der entsprechenden Benzoësäuren über die Natur der beiden Modificationen Aufschluss zu verschaffen.

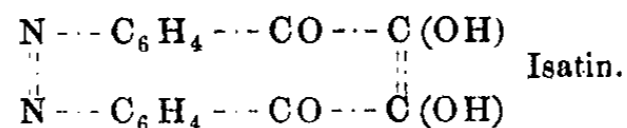
Aus der von uns aufgestellten und bewiesenen Constitutionsformel des Indigblau's lassen sich nun auch noch Schlüsse ziehen auf die Constitution der übrigen Indigoderivate.

In Anbetracht der grossen Leichtigkeit mit der sich Azoverbindungen zu Hydrazoverbindungen reduciren lassen, und der Thatsache, dass letztere schon an der Luft sich wieder zu ersteren oxydiren, — ein Verhältniss, wie wir es genau zwischen Indigblau und Indigweiss wiederfinden, — kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass das Indigweiss die dem Indigblau entsprechende Hydrazoverbindung ist:



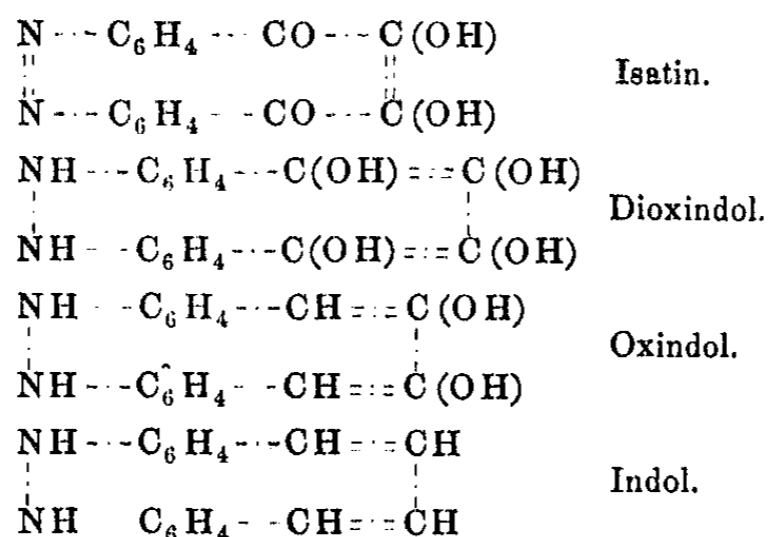
Bei der Oxydation des Indigblau's bietet sich als erster Angriffspunkt der Wasserstoff der Seitenkette dar, der dabei in Hydroxyl übergeht.

Die Constitution des Isatins ist also offenbar die folgende:



Bei der Reduction in alkalischer Lösung findet die Anlagerung von 4 Wasserstoffatomen statt, von denen 2 zur Ueberführung der Azogruppe in die Hydrazogruppe, 2 zur Verwandlung des Keton-Sauerstoffs in Hydroxyl dienen; bei der Reduction des Dioxindols zu

Oxindol tritt an Stelle des letztgenannten Hydroxyls Wasserstoff, welcher Prozess beim Uebergang des Oxindols zu Indol in Bezug auf die beiden andern Hydroxyle sich wiederholt. Wir haben demnach für die genannten Reductionsstufen folgende Formeln:



Für die in diesen Formeln enthaltene Verdoppelung der Molekulargrösse des Isatins und seiner Derivate sprechen übrigens auch noch andere Gründe. So liefert das Dioxindol z. B. ein Silbersalz, welches auf 16 Atome Kohlenstoff drei Atome Silber enthält, und es hatte Knop*) deshalb auch in seiner ersten Arbeit die Formeln des Isatins und der Hydrindinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ geschrieben. Die Gründe, welche Baeyer und Knop später veranlasst haben zu der halben Formel zurückzukehren, waren besonders die einfachen Beziehungen, die sich dadurch zwischen den Reductionsproducten des Isatins ergaben. Bedenkt man indessen, wie leicht das Indigblau in Isatin und das Isatin wieder in Indigblau verwandelt werden kann, so erscheint es doch natürlicher anzunehmen, dass dabei nicht eine Spaltung und Wiedervereinigung von Molekülen stattfindet.

Die Thatsache, dass die Reduction des Isatins zu Indigblau durch die gewöhnlichen Reductionsmittel nicht zu vollziehen ist, erklären wir durch den Umstand, dass der Ketonsauerstoff den reducirenden Agentien einen leichteren Angriffspunkt bietet, als das vorhandene Hydroxyl, und daher letzteres ohne Veränderung des ersteren schwierig zu reduciren ist. Die Auffassung des Indigblau's und Isatins als Azoverbindungen erklärt auch die Farbstoffnatur dieser Körper, wenn wir die von Gräbe und Liebermann**) aufgestellten Principien über die allgemeine Constitution der Farbstoffe als massgebend anerkennen. Andererseits sehen wir im Einklange mit dieser Theorie überall ein Verschwinden des Färbevermögens, wo die Azogruppe in die Hydra-

*) Knop, Reductionsproducte des Isatins J. für pr. Chem. Bd. 97, S. 65.

**) Liebermann und Gräbe, diese Berichte 1868, S. 106.

zogruppe übergeht. Wir können also die Glieder der Indigogruppe in zwei Klassen theilen, in Azoverbindungen, welche Farbstoffe sind und in ungefärbte Hydrazoverbindungen.

| Azoverbindungen | Hydrazoverbindungen |
|-----------------|---------------------|
| (Farbstoffe) | (farblos) |
| Indigblau | Indigweiss |
| Isatin. | Dioxindol |
| | Oxindol |
| | Indol. |

Unsere Synthese ist endlich für die Aufklärung der chemischen Prozesse des Thier- und Pflanzenlebens gewiss nicht ohne Bedeutung. Das Indigblau, bisher nur als ein Product der Stoffmetamorphose gewisser Pflanzen, und auch zuweilen als Zersetzungsproduct thierischer, jedenfalls eiweissartiger Stoffe beobachtet, kann durch directe Synthese aus den drei Säuren, Benzoësäure, Essigsäure, Salpetersäure mit Hilfe von Wasserentziehenden und reducirenden Kräften künstlich dargestellt werden, welche Kräfte der Pflanze ja auch, wenn auch unter ganz anderen Formen und Bedingungen, zu Gebote stehen.

Für die Azogruppe ist ein natürliches Vorkommen gefunden: sollte dieselbe unter den mannichfaltigen stickstoffhaltigen Derivaten des Pflanzen- und Thierkörpers vielleicht eine grössere Verbreitung haben, als man in Anbetracht der bisherigen Beobachtung von nur künstlichen Bildungsweisen dieses Atomcomplexes vermuthen möchte?

249. L. Henry: Ueber Chlorjod.

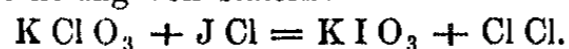
(Eingegangen am 5. Nov.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter der Einwirkung von Chlorjod lassen sich die Oxysäuren des Chlors und ihre Salze unter Entbindung freien Chlors leicht zersetzen und Umbildungen unterwerfen, während Sauerstoffverbindungen des Jods, insbesondere Jodsäure und deren Salze entstehen. Mit unterchloriger Säure und ihren Salzen ist die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaftere, mit Chlorsäure vollzieht sie sich langsam in der Kälte, dagegen energisch unter Anwendung von Wärme, wobei eine reichliche Entwicklung von Chlor stattfindet.

Ich habe Chlorjod und die zusammengesetzten Sauerstoffverbindungen des Chlors in wässriger Lösung oder bei Gegenwart von Wasser angewendet. Das Dreifach-Chlorjod übrigens verhält sich hierbei wie das Einfach-Chlorjod. Es scheint mir, dass diese Reaction eine leichte und wünschenswerthe Art der Herstellung von jodsaurem Kali begründe.

*) Um nicht über die Wahrheit der angestellten Versuche hinauszugehen, muss ich gestehen, dass ich das Verhalten der Ueberchlorsäure nicht untersucht habe.

Man leitet in kalt gehaltenes Wasser, welches Jod suspendirt enthält, Chlorgas bis zur vollständigen Auflösung des Jods und fügt zu dieser Lösung des Chlorjods eine berechnete Menge festen chlorsauren Kali's (1 Mol. = 122,5 Th., für ein Atom gelöstes Jod zu 127 Th. genommen). Wenn man nun erwärmt, geht die Reaction bald unter reichlicher Chlorentwicklung von statten:



Bei der Abkühlung krystallisirt das jodsaure Kali aus der Flüssigkeit und ist demnach im Zustande der grössten Reinheit vorhanden. Es kommt nicht darauf an, dass die erste Stufe der Chlorürung des Jods überschritten werde, weil das Dreifach-Chlorjod in gleicher Weise wie das Chlorjod reagirt.

Ich mache darauf aufmerksam, dass diese Austreibung des Chlors aus seinen Sauerstoffverbindungen mittelst des Chlorjods in der von mir so eben bezeichneten Weise viel leichter zu bewerkstelligen ist, als wenn man das Jod allein anwendet. Wenn man seine Aufmerksamkeit auf das Spiel der Affinitäten richtet, hat man hier eine interessante Thatsache zu registriren.

Diese Reaction bildet einen wirklichen, theoretisch interessanten Vorlesungs-Versuch; möge es mir nun auch erlaubt sein, auf all das aufmerksam zu machen, was sich bezüglich der in den Vorlesungen mit Chlorjod anzustellenden Versuche ergibt.

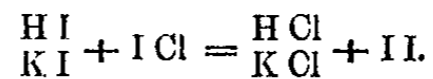
Die vergleichende chemische Darstellung der Halogene (Cl, Br, I) lässt sich bekanntlich in folgenden allgemeinen Sätzen zusammenfassen:

I. Die Verwandtschaft der Salzbildner gegen den Wasserstoff und die Metalle, im Allgemeinen gegen die elektropositiven Körper, nimmt ab in demselben Verhältnisse, wie die Atomgewichte von Chlor bis Jod wachsen.

II. Die Affinität gegen den Sauerstoff dagegen wächst mit den Atomgewichten von Chlor bis Jod.

Das Chlorjod, welches die beiden äussersten Grenzen der Halogenreihe einschliesst, eignet sich sehr wohl für die Veranschaulichung der voraufgehenden beiden Sätze.

Ich habe weiter oben darauf hingewiesen, mit welcher Leichtigkeit Chlor unter der Einwirkung dieses Körpers durch Jod aus seinen Sauerstoffsäuren und den entsprechenden Salzen ausgetrieben wird. Andererseits werden Jodwasserstoff und die Jodmetalle in Lösung unmittelbar durch Chlorjod zersetzt, während Jod frei wird und ein Chlorür sich bildet:



Ebenso kann man sagen: Unter allen Umständen, wo eine Verbindung eines der im Chlorjod enthaltenen Elemente mit einem posi-

tiven Elemente, Wasserstoff oder einem Metalle möglich ist, bindet sich letzteres zuerst an das Chlor, wobei es das Jod in Freiheit setzt; dies trifft zu für die kaustischen Alkalien, die Reductionsmittel, wie für die schweflige Säure und ihre Salze, die löslichen unterschwefligsauren Salze, die arsenige Säure mit ihren Salzen u. s. w.

Giesst man in die orangerothe wässrige Lösung von Chlorjod successive in kleinen Portionen eine Auflösung von Kalihydrat oder schwefliger Säure u. s. w., so verschwindet die Farbe der Lösung fortschreitend, während sich pulverförmiges Jod absetzt, welches wieder verschwindet, wenn man eine weitere Portion des angewendeten Reagens hinzufügt.

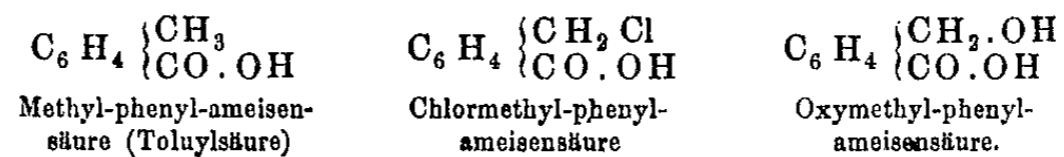
Louvain, im November 1870.

250. W. Dittmar und Aug. Kekulé: Ueber eine aromatische Glycolsäure:

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 12. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Auf der vorjährigen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte hat der eine von uns darauf hingewiesen, dass die Existenz aromatischer Substanzen, die den Glycolen, den Säuren der Milchsäurereihe u. s. w. analog sind, von der Theorie als naheliegende Analogie angedeutet wird. Er konnte damals schon über Versuche berichten, die Hr. Dr. Czumpelik in dieser Richtung angestellt hatte, und durch welche die Existenz einer von der Cuminsäure sich ableitenden einbasisch-zweiwerthigen Säure nachgewiesen wurde, die seitdem näher beschrieben worden ist. Gleichzeitig hatten wir es unternommen, das erste Glied dieser Säurereihe, also die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure darzustellen, aber unsere Versuche haben etwas längere Zeit in Anspruch genommen, weil das Untersuchungsmaterial verhältnissmässig schwer zu beschaffen ist, und die Veröffentlichung der Resultate ist dann, veranlasst durch die Zeitverhältnisse, noch weiter verzögert worden.

Die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure steht zur Methyl-phenyl-ameisensäure (Toluylsäure) genau in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure, oder wie die Milchsäure zur Propionsäure. Sie kann aus der Toluylsäure dadurch dargestellt werden, dass man in das Methyl dieser Säure zunächst Chlor oder Brom einführt und das Haloid dann durch den Wasserrest ersetzt.



Da es nun drei Modificationen der Toluylsäure giebt, so müssen auch drei verschiedene Oxymethyl-phenyl-ameisensäuren existiren. Wir

haben zunächst nur die Darstellung der einen dieser drei Modificationen versucht, und zwar derjenigen, welche in Bezug auf die Stellung der Seitenketten der Terephtalsäure entspricht. Zur Bereitung dieser Säure diente die der Terephtalsäure entsprechende Modification der Toluylsäure, welche wohl am leichtesten aus Cymol in reinem Zustand erhalten wird. Dieser Kohlenwasserstoff kann bekanntlich mit Leichtigkeit aus dem Kampher in grossen Mengen dargestellt werden. Er liefert bei gemässiger Oxydation nur eine Modification der Toluylsäure, und bei stärkerer Oxydation nur Terephtalsäure. Die Darstellung des reinen Tere-xylols, des synthetischen Dimethylbenzols aus festem Bromtoluol, ist offenbar schwieriger. Das Xylol des Steinkohlentheers aber ist bekanntlich ein Gemenge von Tere-xylol mit viel Iso-xylol; es liefert bei der Oxydation neben wenig Tere-toluylsäure viel Isotoluylsäure, und wenn auch die letztere ohne allzugrosse Schwierigkeiten rein abgeschieden werden kann, so ist doch die Reindarstellung grösserer Mengen der ersteren, aus dem uns zugänglichen Material wenigstens, kaum auszuführen.

Das Kampher-Cymol haben wir mittelst Schwefelphosphor, also nach der von Hrn. Dr. Pott angegebenen Methode dargestellt, über welche der Gesellschaft vor einiger Zeit berichtet worden ist. Aus ihm wurde die Toluylsäure durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure bereitet. Bei dieser Oxydation wird fast immer, neben Toluylsäure und etwas Nitrotoluylsäure auch Terephtalsäure gebildet, deren Auftreten bei derartigen Oxydationen mittelst Salpetersäure bis jetzt übersehen oder wenigstens nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Gleichzeitig entsteht auch eine beträchtliche Menge von Essigsäure, woraus wir mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen zu können glauben, dass das Cymol normales Propyl und nicht Isopropyl enthält. Die Trennung der Toluylsäure von der Terephtalsäure bietet keine Schwierigkeit; sie gelingt am besten, indem man die Toluylsäure mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdunstet und die Säure dann mit Wasserdampf überdestillirt.

Nachdem verschiedene Versuche zur Darstellung der Chlormethylphenyl-ameisensäure unbefriedigende Resultate gegeben hatten, haben wir der entsprechenden Bromverbindung den Vorzug gegeben. Einige Vorversuche lehrten, dass diese am besten in folgender Weise erhalten wird. Man erhitzt die Toluylsäure in einem langhalsigen Kolben auf 160° bis 170° und saugt mittelst eines Wasserasspirators etwas mehr als die theoretische Brommenge im langsamen Strom durch den Apparat. Da die Reinigung der bromhaltigen Säure Schwierigkeiten darzubieten scheint, so haben wir vorläufig auf ihre nähere Untersuchung Verzicht geleistet. Das Verhalten des Rohproductes zeigt, dass die Säure schon beim Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser ihr Brom gegen den Wasserrest austauscht. Wir haben uns zur Umwand-

lung der gebromten Säure in die Oxysäure des Barytwassers bedient. Die Oxysäure ist in Wasser verhältnissmässig löslich; eine Eigenschaft, die bei der Darstellung berücksichtigt werden muss und die auch bei der weiteren Reinigung treffliche Dienste leistet.

Die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure stellt weisse Plättchen oder platte Nadeln dar. Sie ist in heissem Wasser sehr löslich und auch in kaltem Wasser weit löslicher als die Toluylsäure. Auch von Aether wird sie gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt etwas höher wie der der Toluylsäure. Sie sublimirt in federartig gruppirten Nadeln.

Mehrere Analysen der freien Säure führen zu der Formel:

$$C_8 H_8 O_3 = C_6 H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{cases}$$
, und diese Formel wird durch die Analysen eines durch Fällung dargestellten Silbersalzes bestätigt.

251. E. Erlenmeyer: Synthese substituierter Guanidine.

(Vorgetragen in der Sitzung der K. Akademie zu München am 5. November; eingegangen am 14. Nov., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher mitgetheilt, dass man salzsaures Guanidin synthetisch darstellen kann, wenn man Chlorammonium in weingeistiger Lösung mit Cyanamid erhitzt. Indem ich 1) salzsaures Anilin, 2) salzsaures Toluidin, 3) salzsaures Methylamin in gleicher Weise gegen Cyanamid wirken liess, erhielt ich die entsprechenden salzsauren Salze von Phenyl-Tolyl-Methyl-Guanidin. Von diesen habe ich zunächst die Platin-Doppelsalze, dann die freien Basen und einige Salze dargestellt und untersucht und werde demnächst die erhaltenen Resultate mittheilen.

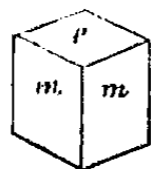
Unstreitig ist der interessanteste dieser Körper das Methyl-Guanidin oder Methyluramin, welches zuerst Dessaignes*) aus Kreatin und Kreatinin durch Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd erhalten hat, und das später von Neubauer**) aus Kreatinin durch Behandeln mit Chamäleonlösung dargestellt wurde. Das von mir durch Synthese gewonnene Methyluramin zeigt in Zusammensetzung und Eigenschaften und in seinen Salzen, soweit die vorhandenen Beschreibungen eine Vergleichung gestatten, keinen bemerkbaren Unterschied. Nur in Betreff der Krystallform des Platindoppelsalzes stimmen die Angaben von Senarmont***), nach welchen es in Rhomboëdern krystallisiren soll, nicht mit den Beobachtungen überein, welche Herr Professor v. Kobell an den von mir dargestellten sehr schönen und grossen Krystallen zu machen die Güte

*) Jahresb. Chem. 1854. 682 und 1855. 730.

**) Ann. Chem. u. Pharm. 119. 46.

***) Jahrb. Chem. 1857. 542 Anm.

hatte. Ich gebe diese Beobachtungen wörtlich so wieder, wie sie mir Herr v. Kobell mitgeteilt hat.



„Die mitgetheilten Krystalle haben sich, insoweit dieses mit einigen Messungen und dem stauroskopischen Verhalten abzumachen war, als klinorhombisch erwiesen. Es sind Hendyoeder mit $m : m = 109^\circ$; $p : \frac{m}{m}$ etwa 103° (unsicher, da die Fläche p vertieft und gefurcht ist.) Entsprechend dem klinorhombischen System zeigten die Flächen m bei Einstellung nach den Seitenkanten im Stauroskop Kreuzdrehung nach links und rechts gegen den klinodiagonalen Hauptschnitt mit einem Winkel von etwa 20° , und stellte sich das Kreuz auf p nach den Diagonalen. Charakteristisch ist eine leicht zu erhaltende Spaltungsfläche, welche der klinodiagonalen Fläche parallel läuft.“

Dessaignes beschrieb Jahrsb. Chem. 1854. 682 die Krystalle des Platindoppelsalzes desjenigen Methyluramins, welches er aus Kreatin mit Quecksilberoxyd erhalten hatte, als abgeplattete Prismen. Später giebt er Jahrsb. 1855. 731 an, dass ein durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure aus Kreatin erhaltenes Methyluramin das Platindoppelsalz in Prismen geliefert habe, deren Form etwas anders gewesen sei, wie die des eben erwähnten.

Es liegen also drei verschiedene Angaben über die Krystallform des Platindoppelsalzes von Methyluramin aus Kreatin vor, deshalb halte ich es für nothwendig, mir selbst Dessaignes'sches Methyluramin darzustellen. Herr Professor v. Kobell wird dann die Güte haben, die Krystalle des Platindoppelsalzes mit denen aus synthetisch gewonnenem Methyluramin zu vergleichen. Andererseits werde ich versuchen, durch Einwirkung von synthetisch dargestelltem Methyluramin auf Monochlor-Essigsäure Kreatin zu erzeugen.

252. E. Erlenmeyer: Ueber die Säuren, welche bei der Oxydation des Gährungsbutylalkohols entstehen.

(Vorgetragen in der Sitzung der K. Akademie zu München am 5. Nov.; eingegangen den 14. Nov. Verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.

Michaelson*) hat im Jahre 1864 angegeben, dass bei der Oxydation des Gährungsbutylalkohols durch chromsaures Kali und Schwefelsäure neben Buttersäure auch Propionsäure und Kohlensäure gebildet werden.

Als ich den Gährungsbutylalkohol auf seine Constitution untersuchte**), überzeugte ich mich, dass bei dessen Oxydation neben der

*) Compt. rend. 59. 442. Zeitschrift Chem. 1864. 573.

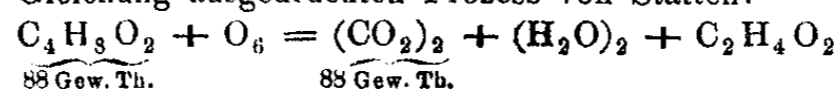
**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5. 338.

Buttersäure, die ich als Isobuttersäure erkannte, Kohlensäure und Essigsäure entstehen.

Michaelson hat das saure Destillat mit kohlen saurem Silber gesättigt und die Silbersalzlösung zur Trockne verdampft. In dem Salzlückstande bestimmte er den Silbergehalt und fand 57,35 Proc. Daraus schliesst er, der Salzlückstand habe buttersaures und propionsaures Silber enthalten. Ich habe dagegen das saure Destillat mit kohlen saurem Silber fractionirt gesättigt und jedes Silbersalz krystallisirt dargestellt. So bekam ich in einem Falle fünf, in zwei anderen Fällen je 15 verschiedene Silbersalze. Die erstoren 5 stammten von einer Oxydation, die ohne Zufuhr von Wärme ausgeführt war und erwiesen sich alle als isobuttersaures Silber. Von den beiden anderen Oxydationen, die unter Erwärmung vorgenommen worden waren, zeigten die ersten 2 - 5 Fractionen Form und Silbergehalt des isobuttersauren Silbers, die 1 bis 3 letzten Fractionen Form und Silbergehalt des essigsuren Silbers. Die mittleren Fractionen waren der Form nach Gemenge und ergaben einen intermediären Silbergehalt. Einmal erhielt ich als zehnte Fraction ein Silbersalz, das fast genau die dem propionsauren Silber entsprechende Menge Silber enthielt.

Trotz der grossen Unwahrscheinlichkeit, dass die Isobuttersäure bei der Oxydation (wenn man sie nicht nach Berthelot*) vornimmt) in Propionsäure verwandelt wird, hielt ich es doch für nothwendig, meine bisherigen Versuche noch zu vervollständigen.

Nach den gemachten Erfahrungen lag die Vermuthung nahe, dass die Isobuttersäure vollständig zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt werden könne. Einige in Gemeinschaft mit Herrn C. Grünzweig aus Schorndorf angestellte Versuche haben diese Vermuthung bestätigt; die Oxydation der Isobuttersäure ging nach dem durch folgende Gleichung ausgedrückten Prozess von Statten:



100 Gewichts-Theile Isobuttersäure müssen daher 100 Gew.-Thl. Kohlensäureanhydrid liefern. Bei einem Versuch wurden 98,4, bei einem zweiten 100,4 Gew.-Th. CO₂ erhalten und die in dem Destillat enthaltene Säure wurde durch Ueberführung in ein Silbersalz als reine Essigsäure erkannt.

Es ist damit wohl auch ein weiteres Mittel gewonnen, die Isobuttersäure von der Normalbuttersäure zu unterscheiden, da die letztere nach den Versuchen von Veiel**) bei der Oxydation keine kohlenstoffärmeren Säuren von der Zusammensetzung C_nH_{2n}O₂, sondern Buttersäure-Propyl- und Aethylester zu liefern scheint.

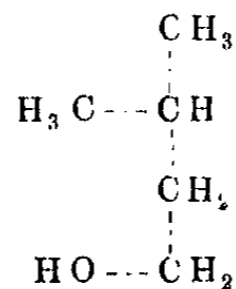
*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 45.

**) ibid. 148. 167.

253. E. Erlenmeyer: Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

(Vorgetragen in der Sitzung der k. Akademie zu München am 5. Nov.; eingegangen am 14. Nov.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wie ich vor einiger Zeit*) mitgetheilt habe, ist der Gährungsamylalkohol nicht der normale, sondern ein Isoalkohol der Quintangruppe von folgender Constitution:



Als entscheidendes Argument hierfür betrachtete ich die Thatsache, dass die aus Isobutylcyanür dargestellte Säure $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$ mit der durch Oxydation von Gährungsamylalkohol entstehenden Valeriansäure in allen wesentlichen Eigenschaften und in ihren Salzen übereinstimmt. Welches Verhalten diese beiden Säuren gegen das polarisirte Licht zeigen, hatte ich jedoch zu ermitteln unterlassen, einmal weil ich der Meinung war, dass die bisher angestellten chemischen Experimente vollkommen ausreichten, um zu beweisen, dass die Valeriansäure aus Amylalkohol nichts anderes ist als isobutylirte Ameisensäure oder pseudopropylirte Essigsäure; dann aber auch, weil ich für die Entscheidung der Frage, ob zwei Körper chemisch identisch oder isomer sind, auf eine Verschiedenheit in ihrem optischen Verhalten keinen Werth legte.

Ich dachte mir nämlich, dass in Flüssigkeiten ähnlich wie in festen Körpern chemisch identische Molecüle je nach den Bedingungen, welchen sie unterworfen waren, bald nach bestimmten Symmetriegesetzen zu kleineren oder grösseren Gruppen, die sich als solche umeinander bewegen, geordnet sein, bald als einzelne Molecüle neben einander existiren könnten, die sich einzeln umeinander bewegen. Im ersten Falle wäre je nach dem Gesetze der Anordnung, oder wenn dieser Ausdruck erlaubt ist, je nach dem Krystallsystem eine Wirkung auf das polarisirte Licht zu erwarten, oder es würde wie in dem zweiten Falle keine solche Wirkung stattfinden können.

Als ich nun später sowohl den Amylalkohol, der mir zur Darstellung der Valeriansäure gedient hatte und diese selbst, als auch die aus dem Isobutylcyanür bereitete Säure auf ihr optisches Verhalten untersuchte, fand ich, dass die drei genannten Körper ohne jegliche Wirkung waren, dass also auch in dieser Beziehung die beiden mit-

*) Zeitschr. Chem. 1867, 117 und Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 333.

einander verglichenen Säuren übereinstimmten. Hiernach konnte man es wohl als unanzweifelbar betrachten, dass dem optisch inactiven Amylalkohol die von mir angegebene relative Constitution zukommt und als ebenso unzweifelhaft muss es angesehen werden, dass die von Frankland und Duppa dargestellte Isopropessigsäure (Pseudopropyllessigsäure) mit der Valeriansäure aus inactivem Amylalkohol identisch ist.

Ich hatte aber auch auf Grund meiner oben angeführten Anschauungen kaum noch einen Zweifel, dass die optisch active Valeriansäure und der optisch active Amylalkohol gleich constituirt seien mit den respectiven inactiven Körpern. In dieser Ansicht wurde ich durch die Angaben von Frankland und Duppa *) bezüglich der sonstigen Eigenschaften der activen Säure und der Pseudopropyl-Essigsäure bestärkt und ich würde mich vollkommen dabei beruhigt haben, wenn nicht Stalman **) angegeben hätte, dass das Barytsalz einer Valeriansäure, welche durch Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnen war, unkrystallisirbar sei, während das Barytsalz der Säure, aus Baldrianwurzel leicht in grossen Blättern krystallisire.

Diese Angabe stimmte nicht mit meinen Erfahrungen überein; denn die Valeriansäure, welche ich aus Gährungs-Amylalkohol (inactivem) gewonnen hatte, lieferte ebenso wie die aus Isobutylcyanür ein leicht krystallisirendes Barytsalz. Ich musste es darnach für möglich halten, 1) dass Stalman activen Alkohol oxydirt und active Säure zur Vergleichung mit der Säure aus Baldrianwurzel benutzt hatte; 2) dass die letztere Säure identisch sei mit den Säuren, die ich untersucht hatte; 3) dass die active Säure von diesen letzteren nicht bloß in ihrem optischen Verhalten, sondern auch in ihrer chemischen Constitution verschieden sei.

Um über diese Punkte Aufklärung zu bekommen, unternahm ich mit Hrn. C. Hell aus Stuttgart eine vergleichende Untersuchung mehrerer Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs, deren bis jetzt gewonnene Hauptresultate ich mir im Nachfolgenden mitzutheilen erlaube.

Wir fanden

- 1) dass die Valeriansäure aus Baldrianwurzel optisch inactiv und chemisch identisch ist mit der Säure aus inactivem Alkohol und der aus Isobutylcyanür und dass diese drei Säuren dasselbe leicht krystallisirende Barytsalz liefern.
- 2) Dass die Säure aus activem Amylalkohol sowohl, als auch die durch Oxydation von Leucin aus Eiweisskörpern dargestellte optisch activ ist, ein etwas höheres specifisches Gewicht und einen etwas niedrigeren Siedepunkt besitzt, wie die inactiven

*) Zeitschr. Chem. 167, 120.

**) Ann. Chem. Pharm. 147, 131.

und dass sie ein zu einem amorphen Glas eintrocknendes Barytsalz liefert.

- 3) Dass die optisch active Säure zwar bis jetzt nicht durch Erhitzen für sich, wohl aber durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf 200° unter theilweiser Verkohlung in eine optisch vollkommen inactive Säure verwandelt wird, die aber die sonstigen Eigenschaften der activen Säure noch besitzt und besonders darin mit dieser übereinstimmt, dass ihr Barytsalz zu einem amorphen Glas eintrocknet*). Dies scheint dafür zu sprechen, dass die active Säure und die daraus erhaltene inactive eine andere Constitution besitzen, als die ursprünglich inactive Säure. Es scheint ferner daraus hervorzugehen, dass in der That dieselbe chemische Substanz, je nach den Bedingungen unter welchen sie gestanden hat, optisch activ oder inactiv sein kann, so dass von einer Verschiedenheit im optischen Verhalten nicht unbedingt auf eine Verschiedenheit in der chemischen Constitution geschlossen werden kann. Ich glaube auch annehmen zu dürfen, dass bei dem Versuch von Chapman**), nach welchem activer Amylalkohol bei der Destillation über Natronhydrat oder Chlorcalcium in inactiven überging, der entstandene inactive Alkohol noch chemisch identisch mit dem activen und isomer mit dem ursprünglich inactiven gewesen ist. Jedenfalls kann hier nur ein eingehendes chemisches Studium der beiden Alkohole und ihrer Säuren den entscheidenden Aufschluss geben.***)

Das Eine will ich noch hinzufügen; wenn, wie ich jetzt überzeugt bin, die active Valeriansäure eine andere Constitution besitzt wie die ursprünglich inactive, so kann dieselbe nach den Untersuchungen von Lieben nicht die der Normalvaleriansäure sein; die active Säure könnte nur entweder Trimethylelessigsäure oder Methyläthylelessigsäure sein. Wir sind mit der Synthese dieser beiden Säuren beschäftigt um Vergleichsobjecte zu bekommen.

254. H. Vogel: Die New-York-Oxyhydrogengascompany.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Der Process der fabrikmässigen Sauerstoff- und Wasserstoff-erzeugung von Tessié de Mothay ist bekannt. An sich nicht nur

*) Wir werden diese Säure nach einiger Zeit wieder auf ihr optisches Verhalten untersuchen, weil es nicht unmöglich ist, dass sie in der Ruhe wieder activ wird.

**) Diese Ber. III., 148.

***) Um dieses Studium vollständig durchzuführen, fehlt es mir an der nöthigen Menge activen Alkohols oder activer Valeriansäure, und ich möchte daher an meine Fachgenossen die Bitte stellen, mir möglichenfalls anzugeben, woher man diese Körper beziehen kann, oder im Falle der eine oder andere solche selbst besitzt, mir dieselben zu überlassen.

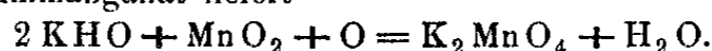
ingeniös, sondern auch wissenschaftlich von höchstem Interesse und praktisch, ist er, wie es scheint, in Europa dennoch nicht viel über das Stadium des Versuchs hinausgekommen. In New-York dagegen fand ich eine nicht unbedeutende Anstalt, in der bereits Sauerstoff und Wasserstoff fabrikmässig dargestellt wird.

Ich wurde zuerst durch Hrn. Prof. Joy vom Columbia College darauf aufmerksam gemacht, der mir einen eisernen Cylinder zeigte, vollkommen ähnlich unsern Selterwasser-Recipienten, welcher 60 Gallonen Sauerstoff von circa 10 Atmosphären Druck enthielt und welcher dort nach seiner Angabe für 5 Dollars *greenbacks* (circa 6 Thlr. preussisch) von der Oxyhydrogengascompany abgegeben wird.

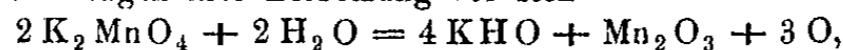
Dieser käufliche Sauerstoff wird, wie ich nachher erfuhr, in Amerika vielfach benutzt, nicht bloss für chemische Experimente, sondern auch zu medicinischem Gebrauch und zur Erzielung intensiver Lichtquellen für Leuchttürme, Signale, Bauten, Laterna magica u. s. w. u. s. w. So wurden die Wasserbauten der jetzt in Ausführung begriffenen grossen Brooklynbrücke über den Eastriver mit Hydrooxygengas erleuchtet und sind dort zwölf Lampen in Betrieb, die täglich 2000 Cubikmeter Sauerstoff verbrauchen.

Ich nahm die Gelegenheit wahr, diese Sauerstofffabrik kennen zu lernen und gebe nachfolgend meine Notizen darüber.

Es ist bekannt, dass ein Gemenge von Aetzkali oder Aetznatron mit Braunstein an der Luft leicht geglüht oder besser bis circa 450° C. erhitzt Kaliummanganat liefert



Erhitzt an dieses Gemenge in einem überhitzten Dampfströme, so geht die umgekehrte Zersetzung vor sich



Sauerstoff entweicht und es bleibt ein Gemenge von Aetzkali und Manganesquioxid zurück, das in einem Luftstrom geglüht, wiederum sich in Kaliummanganat verwandelt. Dieser Process kann mit derselben Mischung unzählige Male wiederholt werden, so dass die Quantität von Sauerstoff, welche dieselbe Portion des Gemenges liefert, theoretisch bis ins Unendliche geht.

Sind die Materialien rein und in obigem Verhältniss gemengt, so liefern sie nach der Formel 14½ Procent Sauerstoff, 100 Zollpfund demnach etwas über 5 Cubikmeter. Die technischen Vorrichtungen zur Ausübung dieses Processes erinnern sehr an unsere Leuchtgas-erzeuger.

Das Gemenge von 1 Theil Braunstein und ½ Theil Aetznatron wird zunächst mit Wasser übergossen und in einer eisernen Schaaale unter tüchtigem Umrühren abgedampft, dann in einem kleinen Flammofen o (Fig. 2) calcinirt und schliesslich in die eisernen Retorten (Fig. 1), die unsern Glasretorten ähneln, eingetragen. Um das Schmelzen zu

verhüten, mengt man die Masse vorher mit Kupferoxyd und rohem Manganoxyd.

Die Retorten (in Fig. 1 in Längs- und Querschnitt dargestellt)

Fig. 1.

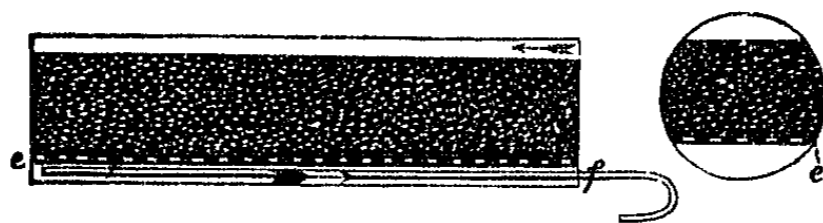
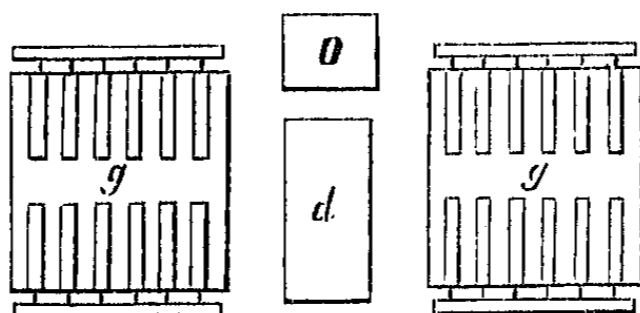


Fig. 2.



haben eine Art Rost, auf welchem die Masse aufgeschichtet wird, so dass oben und unten ein leerer Raum bleibt. Die Retorten sind 6 Fuss lang und 2 Fuss weit. 12 Retorten liegen in einem Ofen, je 6 *dos à dos*. (Siehe *gg* Fig. 2). Die Quantität von Manganatmischung beträgt für jede Retorte 900 Pfund. Dampf und Luft treten oben ein, gehen durch die poröse Masse und treten durch das Rohr *f* (Fig. 1) wieder aus.

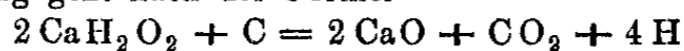
Sobald die Retorten zur Kirschrothglut erhitzt sind, wird erhitzte Luft eingepumpt, dieselbe passirt vorher ein Gefäss mit kaustischer Natronlauge um die Kohlensäure abzugeben, welche sonst sich mit dem Aetznatron der Schmelze vereinigen und dieses unwirksam machen würde. 15 Minuten Erhitzen im Luftstrome genügen zur Oxydation, die Desoxydation erfolgt alsdann durch Einleiten von überhitztem Dampf (aus dem Kessel *d*, Fig. 2) von circa 10 Pfund Ueberdruck durch dieselben Rohre. Innerhalb 10 Minuten ist aller Sauerstoff fortgeführt und wird von dem beigemischten Dampf in einem Condensator befreit, in welchen kaltes Wasser sprüht. Das Gas wird in einem grossen Blechgasometer gesammelt um schliesslich nach Bedarf mit einer Compressionspumpe in kleine Recipienten von Eisenblech gefüllt zu werden.

Bei meiner Anwesenheit wurden täglich 30000 Cubikfuss Sauer-

stoff gefertigt, der Cubikfuss zu einer Atmosphäre kam auf 5 Cent., d. i. circa 2 Sgr., zu stehen.

Gewöhnlich wurden 6 Retorten mit Luft gespeist, während die 6 übrigen gedämpft wurden.

Die Company liefert gleichzeitig Wasserstoff nach Tessié de Mjothay's Process durch Erhitzen von Kalkhydrat mit Anthracit. Die Zersetzung geht nach der Formel



vor sich. Das Gemenge wird in ganz ähnlichen Retorten erhitzt, als die Manganschmelze für die Sauerstofferzeugung. Der Process der Wasserstoffentwicklung dauert bei Rothglut 15 Minuten. Es wird dann Dampf eingeleitet, dadurch wieder Kalkhydrat gebildet und dieses durch abermaliges Erhitzen zersetzt. Natürlich wird die Kohle nach und nach aufgezehrt und hält das Gemenge daher nur drei Wochen aus; dann ist Zusatz neuer Kohle nöthig. Der Preis des so gelieferten Wasserstoff ist 2 Cent. per Cubikfuss und werden jetzt täglich ungefähr 2000 Cubikfuss gefertigt und ebenfalls in Cylindern von Kesselblech auf 10 Atmosphären comprimirt, verkauft.

Der Bedarf an Wasserstoff ist bedeutend geringer als der an Sauerstoff, da zum Speisen der Hydrooxygengaslampen meistens Leuchtgas oder neuerdings Alkohol gebraucht wird. Die Helligkeit einer Hydrooxygenflamme, die mit Leuchtgas gespeist wird, ist ungefähr $16\frac{1}{2}$ mal so gross als die Helligkeit einer gewöhnlichen Leuchtgasflamme mit demselben Gasverbrauch.

Eine keineswegs untergeordnete Rolle spielt dieses Hydrooxygen- gaslicht für die Benutzung der Laterna magica. Dieses Instrument, welches in Deutschland für nicht mehr angesehen wird als eine optische Spielerei, ist in Amerika ein wichtiges Hilfsmittel für den Unterricht. Man druckt wissenschaftliche Abbildungen oder technische Zeichnungen kleineren Umfangs auf durchsichtige Gelatinetafeln oder fertigt danach Glasphotographieen, die nachher bis 100 fach durch die Laterna magica vergrössert, zur Demonstration in Vorlesungen dienen und ein viel besseres Bild gewähren als unsere im grossen Maassstabe gezeichneten, oft sehr mangelhaften Wandtafeln. Kleine, am Schreib- tische gefertigte Skizzen auf Gelatine, aus wissenschaftlichen Werken entnommene Holzschnitte werden auf diese Weise mit leichter Mühe einem grossen Zuhörerkreise anschaulich gemacht. Diese Vorrichtung ist auch bei Tage anwendbar, falls das Tageslicht durch Vorhänge gedämpft werden kann, wie dieses auch hier in physikalischen Hörsälen bei optischen Versuchen oft geschieht.

255. C. Liebermann: Ueber Naphtazarin.

(Vorgetragen vom Verf.)

Der Farbstoff, welchen Roussin 1861 beim Erhitzen von Binitronaphtalin mit Zink und Schwefelsäure bei 200° gewonnen und für Alizarin angesehen hatte, erhielt, nachdem die Verschiedenheit beider Farbstoffe festgestellt war, von E. Kopp den Namen Naphtazarin, um gleichzeitig seinen Ursprung aus dem Naphtalin und seine Aehnlichkeit mit Alizarin anzudeuten.

Da die eigenthümliche Reaction, welcher diese Substanz ihren Ursprung verdankt, sich mit ähnlichem Erfolg auch bei andern Nitroverbindungen z. B. dem Isobinitroanthrachinon*) (Fritzsche's Isobinitrooxyphenol) anwenden lässt, so war ich begierig, genauer Einsicht in die chemische Natur des von Roussin erhaltenen stickstofffreien und sublimirbaren Farbstoffs zu erlangen.

Bei seiner Darstellung verfährt man nach Roussin's Vorschrift und mit Zugrundelegung folgender Verhältnisse: Man erhitzt in einer 2 Liter fassenden Porzellanschale 400 Gr. conc. Schwefelsäure, der 40 Gr. rauchende zugesetzt werden, im Sandbade auf 200° C, und trägt in Portionen von 5 Gr. 40 Gr. Binitronaphtalin abwechselnd mit kleinen Mengen Zink, wovon man im Ganzen 10 — 15 Gr. verbraucht, ein. Die Temperatur darf nur wenige Grade über 200° steigen, und soll nicht unter 195° sinken. Ein heftiges Aufbrausen begleitet die Reaction, welche beendet ist, sobald eine Probe der Flüssigkeit sich in kochendem Wasser mit violetter Farbe löst, und die filtrirte Lösung beim Erkalten schleimige Farbstoffflocken abscheidet. Man kocht mit 1600 Gr. Wasser auf und filtrirt heiss durch ein Faltenfilter von einer meist bedeutenden Menge einer nicht näher untersuchten schwarzen Substanz, welche bei wiederholtem Auskochen noch neue Mengen Farbstoff liefert. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff gallertartig aus. Man wäscht ihn gut aus, trocknet und sublimirt in einem grösseren Porzellantiegel, wobei ein Theil der Substanz verkohlt. Auch so noch bleibt die Ausbeute an sublimirtem Farbstoff dem angewandten Binitronaphtalin gegenüber sehr gering.

Bei niedriger Sublimationstemperatur erhält man nur kleine rothbraune Krystalle; bei etwas höherer aber bilden sich lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Nadeln von ungemein lebhaftem grünen Metallglanz, die sich häufig zu federbartähnlichen Formen zusammenlagern. Sie zeigen hierin, mit Ausnahme der Farbe ein dem Alizarin völlig gleiches Verhalten.

*) Mit Graebe gemeinschaftlich habe ich angegeben, dass Anthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure erhitzt, einen rothen Farbstoff liefert. Hierbei bildet sich zunächst Isobinitroanthrachinon, welches bei stärkerem Erhitzen in Schwefelsäure (mit oder ohne Zink) den Farbstoff giebt.

Das Naphtazarin trägt noch in vielen anderen Reactionen, in seinen farbigen Fällungen, dem Anfärben der Beizen, sowie Lösungsmitteln gegenüber eine gewisse Familienähnlichkeit mit dem Alizarin zur Schau, nur sind die Farbentöne, namentlich des sublimirten Farbstoffes, von denen, welche Alizarin zeigt, so verschieden, dass man über die frühere Verwechslung beider erstaunt. Mit Baryt- und Kalkwasser erhält man schön violettblaue Fällungen, Thonerde giebt einen karmoisinrothen, basisch essigsäures Blei einen blauen, Eisenoxyd einen schwarzen Niederschlag. Ammoniak löst das Naphtazarin mit himmelblauer, bei längerem Stehen röthlichviolett werdender Farbe; concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. In kochendem Wasser ist es nur schwer löslich, leichter mit rother Farbe in Alkohol, woraus es sehr gut krystallisirt.

Meine Analysen ergaben $C_{10}H_6O_4$ als Formel des Naphtazarins, abweichend von Roussin's Resultaten, welcher einen um $1,3\frac{0}{0}$ abweichenden und zwar niedrigeren H-Gehalt angiebt. Ich vermag diese Differenz unsrer Bestimmungen nicht zu erklären, doch hat Roussin nicht mitgetheilt, ob er den sublimirten oder den nicht sublimirten Farbstoff analysirte. Bei der Reduction mit glühendem Zinkstaub erhielt ich Naphtalin.

Danach ist Roussin's Farbstoff Bioxynaphtochinon, er steht zum Naphtalin in demselben Verhältniss, wie das Alizarin zum Anthracen, er ist das Alizarin der Naphtalinreihe;



eine Thatsache, die wegen des Irrthums, zu welchem das Naphtazarin Anlass gab, nicht ohne Interesse sein dürfte.

Welchem der beiden isomeren Binitronaphtaline das Naphtazarin seine Entstehung verdankt, habe ich bisher nicht nachgewiesen, da ich zur Darstellung ein Gemisch beider anwandte, wie man es nach Troost's Methode aus Mononitronaphtalin erhält.

Nach Persoz's Angaben entsteht ein dem Roussin'schen ähnlicher, wahrscheinlich mit demselben identischer Farbstoff beim Erhitzen von Binitronaphtalin mit Schwefelsäure allein, nur liegt die Reactionstemperatur bedeutend höher. Hiernach wäre die Schwefelsäure im Stande, bei höherer Temperatur Nitrogruppen zu eliminiren, während umgekehrt die Salpetersäure z. B. bei der Darstellung der Pikrinsäure aus Phenolsulfosäure oder des Binitronaphtols aus Naphtolsulfosäure den Schwefelsäurerest ausstösst. Die Wirkung des Zinks beruht darauf, dass die Nitrogruppen reducirt und alsdann leichter entfernt werden, wie aus dem leichten Uebergang der beiden

Amidgruppen in Martius und Griess Base aus Binitronaphtol*) in die Chinongruppe schon länger bekannt. Die geringe Menge des verbrauchten Zinks lässt schliessen, dass die Reduction nicht bis zu Amid- resp. Imid-, sondern vielleicht nur bis zu Nitrosogruppen geht. Danach ist es möglich, dass man aus Seminaphtalidin oder aus Ninaphtylamin in leichterer Weise Naphtazarin erhält.

Nach dieser Erklärung der Reaction darf es nicht auffallen, dass beim Entstehen des Naphtazarin neben der Reduction eine Oxydation stattfindet, welche 2 Wasserstoffatome des Naphtalinkerns in Hydroxyl überführt.

256. Ad. Lieben: Ueber die Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol.

(Eingegangen am 17. November.)

Vor mehr als 12 Jahren habe ich eine Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf wässrigen Alkohol**) veröffentlicht, die hauptsächlich die Erforschung der Natur des schweren Salzäthers zum Zweck hatte. Es ergab sich, dass die mit diesem Namen belegte ölige Flüssigkeit, welche sich bekanntlich aus mit Chlor behandeltem Alkohol durch Wasserzusatz ausscheidet, zum grossen Theil aus Chlor-substitutionproducten des Acetals, besonderes Dichloracetat, besteht. Diese Untersuchungen haben ferner die Existenz des Trichloracetals***) sehr wahrscheinlich gemacht und mich zur vermuthungsweisen Aufstellung einer Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und über die Entstehung des Chlorals†) geführt. Seitdem hat Paternò††) das Trichloracetal kennen gelernt und gezeigt, dass es durch Spaltung Chloral liefern kann. Meine Hypothese über die Entstehung des Chlorals erhielt dadurch eine neue Stütze.

Mir selbst war jedoch in der Reaction des Chlors auf Alkohol noch Mancherlei unklar und ich habe mich daher ab und zu immer wieder mit diesem Gegenstande beschäftigt. Obgleich nun meine

*) Beim Erwärmen von Binitronaphtol mit concentrirter Schwefelsäure findet eine heftige Gasentwicklung statt.

**) Annal. d. Chimie et de Physique (3) LII. p. 313.

***) Es ist ein Irrthum, der offenbar aus einem Missverständniss beim Lesen meiner Abhandlung entsprungen ist, wenn in mehreren neuen Handbüchern (z. B. Kekulé's, Erlenmeyer's etc.) die Entdeckung des Trichloracetals Dumas zugeschrieben wird. Dumas hatte von der Existenz der zuerst von mir gefundenen gechlorten Acetale in mit Chlor behandeltem Alkohol gar keine Kenntniss. Ich habe dort nur hervorgehoben, dass Dumas's alte Analysen, die er mir damals freundlichst mittheilte und die er selbst nie zu interpretiren versuchte, sich in Folge meiner Arbeit sehr gut erklären liessen.

†) l. c. p. 326.

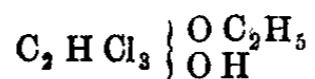
††) Compt. rend. LXVII, p. 765.

Untersuchungen unvollständig geblieben sind, theile ich doch heute um so eher meine Beobachtungen mit, als sich gegenwärtig viele Chemiker mit diesen Fragen beschäftigen und als die jetzt stattfindende fabrikmässige Darstellung des Chlorals in dieser Beziehung Behelfe an die Hand giebt, wie sie mir im Laboratorium nicht, zu Gebote stehen.

Bekanntlich hat Personne*) die wichtige Beobachtung gemacht, dass ein von Roussin durch erschöpfende Einwirkung von Chlor auf Alkohol dargestelltes und für Chloralhydrat gehaltenes Product kein Chloralhydrat war, sondern vielmehr Chloralalkoholat. Personne hat sich jedoch nicht darüber ausgesprochen, ob das Chloralkoholat das constante Product der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol sei, oder ob seine Gewinnung durch Roussin auf einem Zufall beruhe.

Diese Frage darf um so eher aufgeworfen werden, als einerseits bei einem so complicirten Process es wohl denkbar ist, dass je nach den Bedingungen des Experiments verschiedene Producte erhalten werden, und als andererseits auch noch neue Angaben von Müller und Paul (diese Berichte, II., S. 541) und von Thomsen (daselbst, S. 597) vorliegen, welche die alten Angaben von Liebig bestätigen, dass das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Alkohol Chloralhydrat ist. Auch stimmen die Angaben Thomsen's über die Eigenschaften seines Productes näher mit den früher vorliegenden Angaben über Chloralhydrat überein, als mit denen, die Roussin über sein von Personne als Chloralalkoholat erkanntes Product macht. Dagegen haben wieder in einer noch neueren Mittheilung (diese Berichte, III., S. 443) Martius und Mendelssohn-Bartholdy, indem sie die Eigenschaften des durch directe Vereinigung von Chloral mit Alkohol dargestellten Alkoholates beschreiben, darauf aufmerksam gemacht, dass diese mit den von Thomsen für sein Product angegebenen übereinstimmen.

Zur selben Zeit als Personne seine Versuche anstellte, war ich gerade mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, die mich zu dem Resultat führten, dass die krystallinische Substanz, die man als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol erhält, stets Chloralalkoholat ist. Es ist demnach nicht streng richtig, wenn man, wie dies bisher geschieht, Chloral oder Chloralhydrat als die Endproducte jener Einwirkung bezeichnet. Die Behandlung des Rohproducts mit Schwefelsäure ist kein blosses Reinigungsverfahren, wie man geglaubt hat. Das Chloral ist ein Spaltungsproduct, welches erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die den gechlorten Acetalen ähnlich constituirte Substanz



*) Compt. rend. LXIX., p. 1363.

entsteht. Etwas Chloralhydrat kann sich allerdings neben dem Alkoholat bilden. In einer Bereitung habe ich aus der Mutterlauge, die durch Auspressen der nach beendeter Einwirkung von Chlor auf Alkohol festgewordenen Masse erhalten wurde, durch fractionirte Destillation, wobei der Siedepunkt von 95° bis gegen 200° stieg (doch war das Meiste schon unterhalb 118° übergegangen), etwas Chloralhydrat abscheiden können; offenbar aber ist dasselbe nur Nebenproduct.

Die Eigenschaften des krystallinischen Körpers, der durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol schliesslich erhalten wird, ergeben sich aus folgenden Analysen, welche sich auf Producte zweier verschiedener Bereitungen beziehen. Das eine war durch Auspressen und durch Destillation, das andere blos durch wiederholtes Auspressen gereinigt worden.

0,6487 Grm. gaben 0,5876 Grm. CO_2 und 0,2115 Grm. H_2O .
0,4137 Grm. gaben bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk 0,9097 Grm. AgCl und 0,0057 Grm. Ag .

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$\text{C}_4 \text{H}_7 \text{Cl}_3 \text{O}_2 = \text{C}_2 \text{HCl}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{O C}_2 \text{H}_5 \\ \text{O H} \end{array} \right.$$

| | Gefunden | Theorie |
|-------------|----------|---------|
| Kohlenstoff | 24,7 | 24,81 |
| Wasserstoff | 3,62 | 3,62 |
| Chlor | 54,85 | 55,04 |

Die Eigenschaften des so bereiteten Chloralalkoholates stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche Martius und Mendelssohn-Bartholdy für ihr durch directe Vereinigung von Chloral mit Alkohol dargestelltes Product angeben.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 46° . Bei Anwendung der Glasfadenmethode trat schon bei 43° eine beginnende Schmelzung ein, doch konnte ich nie vollständige Schmelzung erreichen ohne auf 46° zu erhitzen. Ich bestimmte den Schmelzpunkt auch noch in der Weise, dass ich die geschmolzene Substanz einige Grade unter den Schmelzpunkt abkühlte und dann mit dem Thermometer tüchtig umrührte, während ich die Masse erstarren liess. Dabei trat Erwärmung ein und das Maximum der Temperatur wurde beobachtet. Im Mittel ergab sich 46° . Uebrigens können bei dem Schmelzpunkt nahen Temperaturen feste und flüssige Substanz ziemlich lange neben einander bestehen.

Den Siedepunkt fand ich bei $114--115^{\circ}$; doch muss ich hierzu bemerken, dass nach längerer Digestion der geschmolzenen Masse mit Chlorcalcium, wobei sonst keine Veränderung einzutreten scheint, in wiederholten Versuchen der Siedepunkt bei $112^{\circ},5$ (Bar. = 740^{mm}) gefunden wurde. Die Angabe von Roussin (Compt. rend., LXIX.,

p. 1144), dass der Siedepunkt bei 145° liege, muss demnach auf einem Irrthum beruhen.

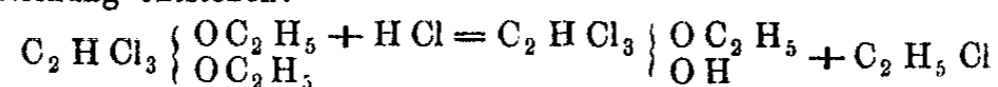
Das Chloralalkoholat erfordert zwar nur wenig Wasser zur Lösung, löst sich aber, wie bekannt, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, so dass man diese Eigenschaft zur Unterscheidung vom schnell löslichen Chloralhydrat benutzen kann. Zur Unterscheidung kleiner Mengen von Chloralalkoholat dürfte übrigens meine Methode zur Erkennung von Alkohol durch Bildung von Jodoform am geeignetsten sei. Es ist dabei zweckmässig, erst Kali zuzusetzen und zu erwärmen, dann Jod einzutragen.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung kann man durch Zusatz von Chlorcalcium das Chloralalkoholat als eine Schicht abscheiden, die bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt.

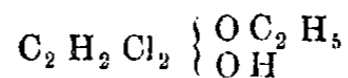
Die Dampfdichtenbestimmung nach Dumas's Methode gab mir 3,68 bei 157° und in einem zweiten Versuch 3,49 bei 198°. Die theoretische Dampfdichte ist 6,68. Es ist also klar, dass, ebenso wie beim Chloralhydrat, bei höherer Temperatur eine Zerlegung in zwei Molecüle eintritt, die sich beim Abkühlen wieder zu einem Molecül vereinigen. Eine solche Zerlegung in Chloral und Alkohol tritt, wenigstens theilweise, auch schon bei der Destillation ein. Wenn man dabei fractionirt, erstarren nicht alle Fractionen vollständig, oder sie bleiben wenigstens von Flüssigkeit durchfeuchtet. Als etwas Flüssigkeit der ersten Fraction mit Flüssigkeit, die von den Krystallen einer späteren Fraction abgetropft war, gemischt wurde, ward das Gemenge fest. Auch bemerkt man an dem frisch destillirten Product den durchdringenden Chloralgeruch.

Die Thatsache, dass das Endproduct, welches durch Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol erhalten wird, Chloralalkoholat und nicht Chloral ist, steht nicht im Widerspruch mit meiner früher erwähnten Theorie, sondern erfordert nur eine leichte Modification derselben bezüglich der letzten der dort gegebenen Gleichungen.

Das Chloralalkoholat könnte aus Trichloracetat nach folgender Gleichung entstehen:



Auch ist es sehr wohl möglich, dass schon das Dichloroacetal durch nascirenden Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise zerlegt wird, indem



entsteht, und dieser Körper weiter durch Chlor in Chloralalkoholat verwandelt wird. —

Ich möchte jedoch die Aufmerksamkeit der Chemiker noch besonders auf einen chemischen Process lenken, der neben denjenigen, die ich in meiner alten Abhandlung besprochen habe, bei der Ein-

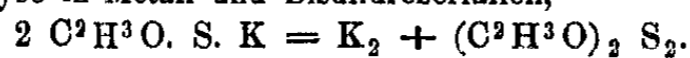
wirkung von Chlor auf Alkohol stattzufinden scheint. Die Menge des erhaltenen Chloräthyls sammt seinen Substitutionsproducten war in meinen Versuchen stets geringer, als man sie erwarten darf. Ich glaube, dass ein erheblicher Theil des im Laufe der Reaction entstehenden Chloräthyls sich mit Alkohol zu Aether umsetzt und dass dieser durch das einströmende Chlor in Dichloräther verwandelt wird. Auf die Gegenwart dieses Körpers weisen die Eigenschaften des unfertigen Productes, sowie auch der in den vorgelegten Ballons condensirten, zum grössten Theil aus Substitutionsproducten des Chloräthyls bestehenden Flüssigkeit mit grosser Wahrscheinlichkeit hin. Der Dichloräther dürfte dann auf den Alkohol reagiren und Aethoxylchloräther bilden, der mit Monochloracetat gleich zusammengesetzt und, soweit ich aus meinen Untersuchungen über die Eigenschaften beider Körper schliessen kann, wahrscheinlich identisch ist. Die eben entwickelte Reihe von Reactionen liefert eine Ergänzung zu meiner Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und scheint mir manches bisher Unverständliche in dieser complicirten Reaction aufzuklären.

Turin, den 17. November 1870.

257. N. Bunge: Ueber die Electrolyse einiger chemischen Verbindungen.

(Zweite kurze Notiz; eingegangen am 22. Novbr.)

Electrolyse der Mercaptane. In meiner ersten Notiz (Berichte, III, 295) habe ich gezeigt, dass die Salze der Thiosäuren bei der Electrolyse in Metall und Bisulfurezerfallen,

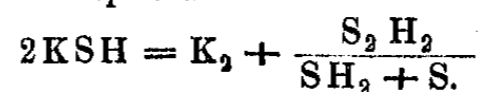


Thioessigsäure.

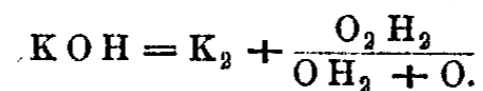
Jetzt kann ich mittheilen, dass die metallischen Derivate der Mercaptane ganz analog durch den galvanischen Strom zersetzt werden. Eine alkoholische Lösung von Natrium-Phenylmercaptan (Wasser zersetzt die Verbindung) gab mir bei der Electrolyse am — Pol Wasserstoff und Aetznatron (welches während des Versuchs mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde) und am + Pol einen krystallinischen Körper, welcher sich nach der Analyse und Schmelzpunkt als Bisulfür des Phenyls erwies. Die wässrigen Lösungen von Natrium-amyl- und -aethylmercaptan verhalten sich zum galvanischen Strom auf ähnliche Weise, wie ich es aus vorläufigen Versuchen schliessen darf.

Schwefelwasserstoff — Schwefelkalium (KHS) scheidet bei der Electrolyse seiner wässrigen Lösungen am — Pol Wasserstoff, am + Pol Schwefelwasserstoff und Schwefel aus. Es ist klar, dass das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium sich anfangs, analog den

Mercaptanen, in Kalium und Bisulfür des Wasserstoffs zersetzt, dass sich aber das letztere in Gegenwart von Schwefelalkalien in Schwefel und Schwefelwasserstoff spaltet.



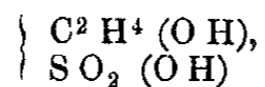
Diese Reaction macht es wahrscheinlich, dass auch das Aetznatron oder Aetzkali nach folgender Gleichung electrolysirt wird:



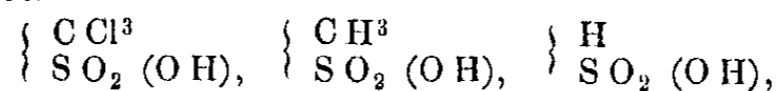
Die eben angeführten Thatsachen sind weitere Beweise für die Richtigkeit der von mir ausgesprochenen Ansicht, dass die bei der Electrolyse sich am + Pol ausscheidende zusammengesetzte Gruppe anfangs als ein zusammenhängendes Ganzes erscheint, und dass die Alkohole analog den Säuren durch den galvanischen Strom zersetzt werden.

Electrolyse der Sulfoverbindungen. — Was diese Verbindungen anbetrifft, so haben sie wenig interessante Resultate geliefert, da sie sich sehr beständig gegen den galvanischen Strom erwiesen haben. Die wässrigen Lösungen des sulfobenzoesauren und isäthionsauren Kali's gaben bei der Electrolyse am + Pol Wasserstoff, am — Pol hauptsächlich Sauerstoff und die freie Säure.

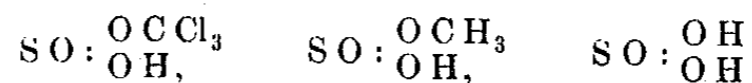
Das trichlormethylschwefelsaure Kali ($\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{OK}$) in wässriger Lösung gab mir bei der Electrolyse (die Zelle, welche den — Pol enthielt, war mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali gefüllt) dieselben Produkte, welche schon früher Kolbe erhalten hat, nämlich am + Pol O , CO_2 , Cl , SH_2O_4 und ClKO_4 . Dieses Verhalten der Trichlormethylschwefelsäure im Vergleich der Beständigkeit der Isäthionsäure



und der leichten Zersetzbarkeit der Schwefelweinsäure (Guthrie, Ann. chem. Chem. 99, 64; 1856) macht es wahrscheinlich, dass die Trichlormethylschwefelsäure, so wie auch die Methylschwefelsäure nicht die Struktur



sondern vielmehr die Struktur



haben, und das um so mehr, da wir bis jetzt keine thatsächlichen Beweise haben, dass die beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure wirklich einen verschiedenen chemischen Charakter besitzen, wie es z. B. für die phosphorige Säure bewiesen ist.

Die oben besprochenen Versuche, mit deren Fortsetzung ich mich

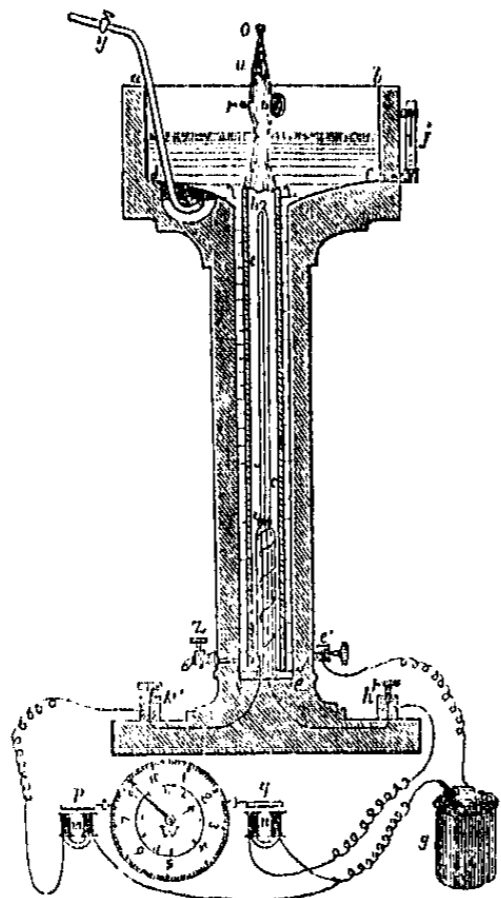
zu beschäftigen beabsichtige, waren im vorigen Sommersemester im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe in Leipzig ausgeführt.

Odessa, November 1870.

Correspondenzen.

258. Ad. Lieben, aus Turin am 10. November.

Hr. A. De-Negri (Genua) hat an dem bekannten Bunsen'schen Apparat zur Messung der Dichte von Gasen durch Bestimmung ihrer Ausflussgeschwindigkeit aus engen Oeffnungen eine Modification angebracht, welche hauptsächlich den Zweck haben soll, die Zeit des Ausflusses genauer zu bestimmen und zugleich den Grad der Genauigkeit von der Geschicklichkeit des Experimentators ganz unabhängig zu machen. Die beistehende Zeichnung giebt Ihnen von dem „Pneumodensimetro automatico“, wie der Verfasser seinen Apparat nennt, eine deutliche Vorstellung.



Der Fuss der cylindrischen hölzernen Quecksilberwanne wird von drei Kupferdrähten durchsetzt, die mit Platinenden versehen sind. Der eine von ihnen *e'* setzt das Quecksilber mit der schwachen Säule *g* in Verbindung. In der Mitte der Wanne erhebt sich vertical eine Glasröhre, die den zweiten Draht *h'h'* einschliesst, so dass er nur an seiner herausragenden Spitze *h* mit dem Quecksilber in Berührung kommen kann. Das untere Drittheil dieser Röhre ist von einem concentrischen Glasrohr umschlossen und in dem ringförmigen Raume zwischen beiden läuft der dritte Draht *k'k'*, der auch nur mit seinem Ende *k* herausragt. Die beiden Drähte führen anderseits zu den kleinen Elektromagneten *m* und *n*, die mit der Säule *g* verbunden sind. Geht der Strom durch *m*, so wird dadurch der Anker *p* angezogen und eine Uhr, die Secunden und Zehntelsecunden anzeigt, in Bewegung gesetzt; kommt hingegen *n* zur Wirksamkeit, so wird der Gang der Uhr unterbrochen. Man sieht nun leicht ein.

wie bei Ausführung des Experiments einer Gasdichtebestimmung nach Oeffnung des Hahnes r das Ausströmen des Gases aus der feinen Oeffnung in o beginnt und wie in dem Augenblick, wo das Quecksilber bis k gestiegen ist, die Uhr in Gang kömmt. Sie bleibt von selbst wieder stehen, sobald das Quecksilber, welches das ausströmende Gas verdrängt, die Höhe von h erreicht hat. Als Beispiel der Genauigkeit, die sich mit diesem Apparat erreichen lässt, führt der Verfasser seine Bestimmung der Dichte des Wasserstoffs an. Er fand 0,070 statt 0,069.

Hr. A. Pavese (Mailand) hat in den *Rendiconti del R. Istituto Lombardo* Ser. II, V. 3, Untersuchungen über den Gehalt an Ammoniak und an Salpetersäure verschiedener Brunnenwässer von Mailand mitgetheilt. Indem ich rücksichtlich der erhaltenen Zahlen auf das Original verweise, will ich hier nur anführen, dass Hr. Pavese bei dieser Gelegenheit zahlreiche Controlversuche über die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und die darauf gegründeten Bestimmungsmethoden angestellt hat. Als Resultat hat sich ergeben, dass die von Mohr in seinem Lehrbuch empfohlene Reduction der Salpetersäure in saurer Lösung mittelst Zink und Schwefelsäure nicht anwendbar ist. Es bilden sich dabei die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs, unter andern eine Substanz, die übermangansaures Kali entfärbt, sich aber von salpetriger Säure dadurch unterscheidet, dass sie aus Jodkalium kein Jod frei macht (vielleicht Hydroxylamin?).

Auch durch elektrolytischen Wasserstoff ist die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak nicht ausführbar. Wenn man einfach die Platinelektroden in die Salpetersäure-haltige Flüssigkeit tauchen lässt, erhält man keine Spur von Ammoniak. Bringt man die Salpetersäure in eine poröse Zelle, so bildet sich wohl Ammoniak beim Durchgang des Stromes, aber die Umwandlung bleibt sehr unvollständig. Die Ursache des Nichterfolgs scheint darin zu liegen, dass der am positiven Pol sich entwickelnde Sauerstoff das Ammoniak, welches durch Reduction entsteht, wieder zu salpetriger Säure und weiterhin zu Salpetersäure oxydirt.

Der Verfasser versuchte nun die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in alkalischer Lösung nach den Methoden von Harcourt mittelst Zink und Eisen, und von Schulze mittelst Aluminium, und erhielt befriedigende Resultate; nur erfordert die Reduction, um vollständig zu sein, eine längere Zeit (eine Nacht). Der Zeitraum von zwei Stunden, wie es Harcourt angiebt, ist nach Pavese dafür nicht ausreichend. Die Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Brunnenwässern beeinflusst die Bestimmung der Salpetersäure nach Harcourts Methode in der Weise, dass dann zu viel gefunden wird.

Die Herren Cottini und Fantogini haben sich in Prof. Guer-

ri's Laboratorium (S. Annali di Chimica appl. alla Medicina, Juli 1870) mit der Unterscheidung des echten vom gefälschten Rothwein und speciell des natürlichen Farbstoffs von denjenigen Stoffen, die zur künstlichen Färbung zugesetzt werden könnten, beschäftigt. Sie empfehlen 50 CC. des zu prüfenden Rothweins mit 6 CC. Salpetersäure à 420 B. zu mischen und auf 90—95° zu erhitzen. Der natürliche Wein zeigte unter diesen Umständen selbst nach einer Stunde keine Veränderung, während die künstlich gefärbten innerhalb 5 Minuten ihre Farbe verloren.

Hr. Pelloggio (Pavia) schlägt vor, zur Erkennung von Spuren von Jodüren, die sich durch directen Zusatz von Chlor und Stärke nicht mehr nachweisen lassen, die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und Stärke in eine Porcellanschale zu bringen und einen elektrischen Strom durchzuleiten. Es bilden sich blaue Streifen am positiven Pol.

Ich erlaube mir schliesslich Ihnen auch von meinen in Gemeinschaft mit Rossi weiter geführten Untersuchungen über normale Alkohole, die vor Beginn der verflossenen Ferien zu einem vorläufigen Abschluss gekommen sind, wieder Nachricht zu geben. Nachdem wir den normalen Butylalkohol und eine Anzahl seiner Derivate (Butylchlorür, -bromür, -jodür, -cyanür, -acetat, -butyrat, -äthyläther, -amin) hinlänglich studirt hatten, stellten wir aus dem normalen Cyanbutyl die normale Valeriansäure dar, die sich durch höheren Siedepunkt und kleine Verschiedenheiten der Salze von der gewöhnlichen unterscheidet. Durch trockene Destillation des Calciumvalerats mit Ameisensaurem Kalk wurde ein mit Valeral isomeres Aldehyd und daraus durch nascirenden Wasserstoff ein neuer, der normale Amylalkohol erhalten. Derselbe gleicht in hohem Grade dem altbekannten Amylalkohol, von dem er sich lediglich nur durch den höheren Siedepunkt (137° bei 740^{mm}) unterscheidet. Aehnliche Unterschiede zeigen auch die aus ihm dargestellten Aetherarten im Vergleich zu den bekannten, so dass jeder Verdacht einer Täuschung, der, wenn es sich um die Siedepunktbestimmung einer einzigen Substanz handelte, vielleicht zulässig wäre, dadurch entfällt.

Die normalen Alkohole und die ihnen entsprechenden Aether zeichnen sich den entsprechenden isomeren Körpern paralleler Reihen gegenüber nicht nur durch höheren Siedepunkt, was ich als charakteristischestes Merkmal betrachte, sondern auch durch grössere Stabilität aus, insofern sie sich schwieriger unter Abspaltung von C_nH_{2n} zerlegen. In dieser Beziehung besteht jedoch, wie ich schon früher gelegentlich hervorgehoben habe, kein absoluter, sondern nur ein Gradunterschied.

Ich will endlich noch erwähnen, dass wir aus dem normalen Amylalkohol die normale Capronsäure dargestellt haben. Man ist da-

her jetzt endlich in der Lage, fünf, ja in der Reihe der fetten Säuren selbst sechs Glieder einer homologen Reihe mit einander vergleichen zu können.

259. R. Gerstl: Die Chemie auf der 40. Versammlung der British Association in Liverpool.

(Schluss.)

Der vergleichsweise bedeutendste Gegenstand, den wir in der chemischen Abtheilung zu hören bekamen, war der Bericht über die Verwerthung der Kloakenstoffe. Die Association hat zur Erörterung dieser hochwichtigen Frage ein Comitee von Chemikern und Ingenieuren erwählt, und das reiche Material von Erfahrungen und Experimenten, das die eifrige Thätigkeit dieses Comitees gesammelt hat, ist durch Prof. Corfield in einem Bericht, der Vollständigkeit mit ungemainer Einfachheit und Kürze verbindet, zusammengefasst worden. Aus diesem vorzüglichen Bericht will ich hier dasjenige anführen, was Bezug hat auf die Behandlung der Kloakenstoffe für die Zwecke von Düngergewinnung.

Die Kloakenmasse enthält, wie bekannt, feste Stoffe in grossen Mengen von Flüssigkeiten suspendirt, und um dieselben abzuscheiden, hat man Filtration durch Erdterrassen, oder Beete von Kiesel, Eisenschlacken u. s. w. versucht. Die so erhaltene schwarze kothige Masse wurde mit Asche oder Strassenkehricht gemengt und als Dünger verkauft — die filtrirte Flüssigkeit wurde in den nächsten Fluss geleitet. Allein diese Flüssigkeit enthält noch immer viel thierische und pflanzliche Stoffe in Lösung, und geht daher leicht in Fäulniss über; hierzu kommt, dass mit ihr die löslichen Mineralbestandtheile des Düngers verloren gehen. Die ungenügende Reinigung der Kloakenflüssigkeit mittelst Filtration hat zu den verschiedenen Präcipitationsprozessen Veranlassung gegeben, durch welche man die werthvollen Bestandtheile mittelst chemischer Reagentien niederzuschlagen sucht. Zahllos sind die Methoden, welche man in Vorschlag gebracht hat. Als eine der allgemeinsten erscheint das Mischen der Kloakenmasse mit Kalkmilch, wodurch ein reichlicher, sehr fäulnissfähiger Niederschlag entsteht, der nach Trennung — durch allmähliges Absetzen — von der überstehenden Flüssigkeit sogleich als Dünger verwerthet werden kann. Diese Methode — sowie alle folgenden — wurde im Grossen mit den Kloakenstoffen einiger Städte versucht; sie ist durchaus nicht vortheilhaft, denn die Reinigung der Flüssigkeit gelingt nicht, und der Niederschlag enthält von den für den Acker wichtigen, werthvollen Stoffen bloss Phosphorsäure. — Die geringe Menge Ammoniaks, die mit dem Schlamme niedergeht, wird beim

Trocknen der alkalischen Düngermasse ausgetrieben. Eine Modification dieses Verfahrens besteht in dem Zusatze von Eisenchlorid — etwa 6 Gallonen Chlorid zu 1000000 Gallonen Kloakenflüssigkeit — nach vorangegangener Mischung der Kloakenmasse mit Kalkmilch. Das Eisenchlorid soll das Faulen der in die Flüsse rinnenden Kloakenwässer verhindern, aber es fand sich, dass der Uebelstand bloss verzögert, nicht aber beseitigt wird. Versuche mit Eisenchlorid allein, ohne Zusatz von Kalk, haben keine bessern Resultate ergeben — wozu noch kommt, dass dieses Reagens viel zu theuer für derlei Zwecke ist. Carbolsaurer Kalk und desgleichen Magnesia sind angewandt worden, um die Reinigung der Kloakenwässer so weit zu bringen, dass selbe in die nächsten Flüsse rinnen könnten, ohne diese zu verderben. Allein auch hier, wie in einem früheren Falle, wird die Zersetzung der in den Kloakenwässern gelösten und suspendirten organischen Stoffe nur für einige Zeit aufgeschoben, nicht aber gänzlich verhindert. Die schwefligsauren Salze von Kalk und Magnesia, die als Präcipitanten versucht worden sind, haben den Vortheil über die vorigen Mittel, dass sie den Schwefelwasserstoff, mit welchem die Abzugswässer imprägnirt sind, zersetzen, erweisen sich sonst aber nicht erfolgreicher. Ein in England sowohl als auch in Frankreich viel versuchter Prozess besteht in der Anwendung von phosphorsaurem Kalk und einem Magnesiasalze behufs der Erzeugung des unlölichen Magnesia-Ammon-Salzes; da aber dieses Doppelsalz in kochsalzhaltigem Wasser vollkommen löslich ist, so ist die beabsichtigte Fixation des Ammoniaks vereitelt. Einem andern Plane zufolge mischt man mit der Kloakenmasse Eisenvitriol, Kalk und Kohlenstaub, und dies ist insofern erfolgreich, als alle suspendirte Materie niedergeschlagen wird, allein die wegrinnenden Wässer führen noch immer so viel organische Stoffe in Lösung mit fort, dass dieselben sehr bald in Fäulniss treten. Rohe schwefelsaure Thonerde, bereitet durch Mischen von gepulvertem Thon mit starker Schwefelsäure, ist von geringer Wirkung als Präcipitant. Das scheinbar gelungenste Verfahren ist der sogenannte „ABC“-Prozess. Man mengt der Kloakenmasse Alaun, Thonerde, Thierkohle und frisch gezapftes Blut bei, lässt absetzen, pumpt den schwarzen schlammartigen Absatz in Reservoirs und lässt ihn von hier in Centrifugal-Trocken-Maschinen fließen, aus denen er in halb-festem Zustande herausgenommen, in freier Luft auf Feldern ausgebreitet, und von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure besprengt wird. Verschiedene Meinungen existiren über die Vortheilhaftigkeit dieses Verfahrens. Gewiss ist, dass der hier gewonnene Dünger besser ist, als der durch irgend einen andern Prozess erhaltene; er erfreut sich bei den englischen Landwirthen ganz besonderer Gunst und sein gegenwärtiger Marktwert ist ein bedeutender. Doch nach dem Urtheile von so hervorragenden Ackerbauchemikern wie Lawes, Gilbert

und Voelckert, ist der Werth dieses Düngers mehr ein eingebildeter als wirklicher. Dr. Odling's Analysen zeigen, dass der Stickstoffgehalt dieses Kloakendüngers nur dem 24. Theile desjenigen von Guano gleichkommt. Ist nun der Vortheil des „ABC“-Verfahrens in dieser Hinsicht ein bloss scheinbarer, so ist andererseits gewiss, dass es um die wegfließenden Wässer so übel bestellt ist, dass selbe in keinen reinen Strom ohne Nachtheil geleitet werden können.

Aus all' dem Vorstehenden ergibt sich der Schluss, dass die Präcipitationsmethoden von höchst geringem Werthe sind. Die Abfluss-Wässer werden so gut wie gar nicht gereinigt, und der niedergeschlagene Dünger kann nicht als besonders nutzbringend angesehen werden, so lange der werthvolle Bestandtheil *par excellence* des Kloakeninhaltes, das Ammoniak, mit den Abzugs-Wässern in die Flüsse fortgeht.

Das zunächst in Betrachtung gezogene System der Kloakenstoff-Verwerthung ist jenes der directen Irrigation, und eventuell Filtration. Der Raum, den ich schon bedeutend überschritten zu haben fürchte, gestattet mir nicht, über dieses Kapitel mehr zu sagen, als dass das Urtheil der bedeutendsten Fachmänner dahin geht, dass die unmittelbare Irrigation der Felder mit den Kloakenstoffen die in allen Beziehungen vortheilhafteste Methode sei für die Verwendung der Kloakenmassen. Sie sichert dem Boden die Zuführung aller werthvollen Bestandtheile der Kloaken, sie bewerkstelligt dieses Resultat in der billigsten Weise, und die wegzuschaffenden Wässer werden durch den Boden besser filtrirt, als durch irgend welche künstliche Filtrationsart. Diesen Vortheilen wird noch der Vortheil zugesetzt, dass der Boden bei dieser Behandlung einer regelmässigen Wasserzufuhr sich erfreut, was demselben Unabhängigkeit von Witterungszuständen sichert. Die in mehreren Theilen des Landes angestellten Irrigations-Versuche, zumal die auf Rumford Farm von W. Hope im Auftrage der Association geleiteten, haben bisher in Quantität und Qualität ganz wunderbare Ernten geliefert. Unter den Autoritäten, die der Bericht als günstig gesinnt über dies Verfahren nennt, finden sich Dumas, Williamson, Hofmann (Brady's Committee, 1862), Dunkelberg (Wiesbaden), Lawes, Gilbert und Voelcker.

Mit diesem sehr condensirten Auszuge aus dem Bericht des *sewage-committee* ist mein skizzentafter Bericht über die Chemie auf der heurigen Versammlung der British Association zu Ende gebracht. Gestatten Sie mir nun noch einiges anzufügen, das ich auf meinen Streifzügen in die anderen Sectionen geholt habe, und das für das Publikum dieses Journal's ein wenig Interesse besitzen dürfte. In der Abtheilung für Statistik wurde eine Aenderung des englischen Patentgesetzes vorgeschlagen. Die wichtigsten Punkte des Vorschlages sind: 1) Dass beim Ertheilen von Patenten klar auseinandergesetzt

werde, in welchem Stande die Operation oder resp. Construction sich befand vor der Erfindung, für welche das Patent nachgesucht wird. 2) Genaue Beschreibung der Natur der Erfindung und der Rechte, die der Patentbesitzer sich erwirbt. 3) Provisionen um Patentprozesse einfacher und billiger führen zu können.

In der physikalischen Section machte Dr. Watts Mittheilungen über zwei verschiedene Spektren von Kohle bei gleicher Temperatur. Es ist bekannt, dass einige Elemente, wie Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel u. s. w. zweierlei Spektren besitzen, je nach dem Grade der Temperatur, dem diese Körper ausgesetzt werden. Dr. Watts fand, dass Kohle bei einer und derselben Temperatur verschiedene Spektrallinien zeigt, je nachdem man die Kohle — im Cyan oder im ölbildenden Gase — durch die Bunsenflamme oder durch Elektrizität zum Glühen bringt. Die Gleichheit der Temperaturen ward durch das Spektrum von Natrium identificirt. Der Beobachter gab übrigens nicht an, worin Kohlenspektrum Nr. 1 von Kohlenspektrum Nr. 2 unterschieden sei.

Die eben erwähnte Section für Physik wurde von Prof. Maxwell mit einer schwungvollen Ansprache eröffnet, worin die folgende kühne Bemerkung unterlief: Die Basis unsrer Maasse und Gewichte ist der Umfang des Erdballes. Diese Grundlage mag gut genug sein für unsere gegenwärtigen Umstände, allein es ist keine physikalische Nothwendigkeit, dass dieses Grundmaass für immer unverändert dasselbe bleibe. Die Erde könnte durch Abkühlung Contraction erleiden, oder durch eine Schichte von Meteoren vergrößert werden, oder sie mag ihre Umlaufzeit vermindern, — bei all dem verbliebe sie ein Planet wie vorher. Allein ein Molecul, z. B. das des Wasserstoffs, kann weder seine Masse noch seine Vibrationszeit ändern, ohne gleichzeitig aufzuhören ein Wasserstoff-Molecul zu sein. Wollen wir daher eine absolut permanente Basis für Ausdehnung, Zeit und Gewicht erhalten, so müssen wir solche nicht in den Dimensionen unseres Planeten suchen, sondern in der Wellenlänge, der Schwingungszeit und der absoluten Masse jener unvergänglichen und unveränderlichen Molecule.

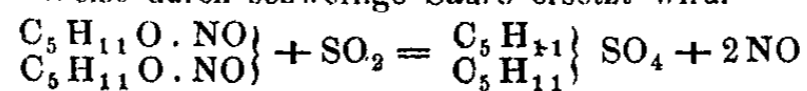
260. R. Gerstl, aus London, am 19. November.

Die *Meetings* der *Chemical-Society* haben wieder begonnen. Der Präsident eröffnete die erste Sitzung (3. d. M.) mit einer Hinweisung auf die Verluste, welche die chemische Welt in England erlitten, seitdem die Gesellschaft zum letzten Male versammelt gewesen. Die wenigen, aber ernsten Worte machten tiefen Eindruck auf die anwesenden Mitglieder. Sie werden wohl bereits durch andere Quellen Nachricht über das Verscheiden von Miller und Matthiessen erhalten haben.

Die folgenden Mittheilungen kamen zum Vortrage:

E. T. Chapman, „Ueber die Darstellung der Schwefelsäure-Verbindungen der Alkoholradikale aus den entsprechenden Nitriten durch die Einwirkung von schwefliger Säure.“

Leitet man Schwefligsäure-Gas in salpétrigsaures Amyloxyd so wird das Gas rasch absorbirt, das Nitrit ändert seine Farbe von gelb zu grün, von grün zu blau, die Flüssigkeit geräth in's Kochen und schliesslich erfolgt ein heftiges Aufbrausen. Grosse Mengen von Gas werden frei gesetzt und eine gelbe, schwere Flüssigkeit bleibt zurück. Das Gas erwies sich als Stickoxyd. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthält keinen Stickstoff. Sie kann ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Versucht man selbe mit Wasser gemengt zu destilliren, so erhält man ein Destillat von ölicher Consistenz, das hauptsächlich aus Amylalkohol besteht. Diese Zersetzbarkeit verhinderte das genauere Studium der obbeschriebenen Reaction. Herr Chapman versuchte daher dies durch quantitative Bestimmung zu erreichen. Er mass die Menge des freigesetzten Stickoxydes, er bestimmte die Menge der dem Nitrite zugeführten Schwefligsäure, und fand so mit hinreichender Genauigkeit, dass 1 Atom schwefliger Säure 2 Atome Stickoxydes ersetzen, und dass alles in der Amylverbindung befindliche Stickoxyd auf diese Weise durch schweflige Säure ersetzt wird.



Die zurückbleibende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung des gewöhnlichen schwefelsauren Amyloxydes. Mit Wasser gekocht gab sie Amylalkohol und Schwefelsäure; mit Jodwasserstoffsäure behandelt lieferte sie H_2S , H_2O , I und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$; mittelst zweifachchromsauren Kali's und Schwefelsäure ward Baldriansäure erhalten.

Schweflige Säure und salpétrigsaures Butyloxyd reagiren auf einander in ähnlicher Weise, doch ist das hier resultirende schwefelsaure Butyloxyd von noch geringerer Stabilität, als das Product im vorigen Falle.

Schwefligsäure und salpétrigsaures Aethyloxyd wirken nur sehr langsam auf einander ein.

Herr Chapman fragt nun, ob diese Verbindungen die wirklichen schwefelsauren Salze der Alkoholradikale seien, oder bloss mit selben isomere Körper, und er entscheidet die Frage im letzteren Sinne. Die Reaction der hier erhaltenen Amylverbindung mit Wasser ist sehr verschieden von der des gewöhnlichen schwefelsauren Aethyloxyds unter ähnlichen Umständen; sie liefert nicht, wenn mit Wasser gekocht, eine der Isäthionsäure analoge Verbindung, sondern spaltet sich in Schwefelsäure und Amylalkohol. Dies führt zur Vermuthung, dass die Molecule in den zwei Fällen verschiedenartig gelagert seien, und Herr Chapman meint, dass während im normalen schwefel-

sauren Amyloxyd die zwei organischen Radikale direkt mit dem Sauerstoff und durch diesen mit dem Schwefel der Säure verbunden seien, in der vom Nitrite erhaltenen Amylverbindung eines der Radikale direkt, und das andere indirekt durch Sauerstoff an den Schwefel gekettet wäre.

Es ist nöthig zu bemerken, dass das salpetrigsaure Amyloxyd während des Durchleitens der schwefligen Säure gelinde erwärmt werden muss; wird dies unterlassen, so findet anfänglich bloss Absorption der Schwefligsäure und keine Entbindung von Stickoxyd statt, — nach einer Weile aber tritt diese letztere Reaction mit plötzlicher, heftiger Explosion ein. Auch ist es rathsam, durch den Apparat vor dem Beginne und ebenso nach Beendigung des Einleitens der Schwefligsäure, Wasserstoff oder Kohlensäure streichen zu lassen, um die atmosphärische Luft auszuschliessen, da der Sauerstoff sonst mit dem Stickoxyde sich verbinden und die schweflige Säure austreiben würde.

Die Bestimmung des Stickoxyds fand statt durch Ueberführung desselben in Salpetersäure und Fixirung der letztern durch Baryt. Die in Anwendung gebrachte wasserfreie Schwefligsäure wurde im flüssigen Zustande in einer zugeschmolzenen Röhre gewogen, mittelst Kautschukrohres mit dem das Amylnitrit enthaltenden Kolben — dessen langer Hals mit einer Kältemischung umgeben war — verbunden, und nun ward das im elastischen Schlauche steckende fein ausgezogene Röhrende abgebrochen.

In der auf diesen Vortrag gefolgten Discussion äusserten Dr. Debus, Hr. Harcourt u. A. ihre Zweifel darüber, ob die Ueberführung des Stickoxyds in Salpetersäure unter den von Chapman erwähnten Umständen wohl eine vollständige sein könne. Herr Chapman meinte, dass wenn man Stickoxyd mit Ueberschuss von Sauerstoff 24 Stunden lang über Wasser stehen gelassen habe, vollständige Oxydation statt habe. Hrn. Chapman's theoretische Spekulationen betreffend, meinte Prof. Williamson, dass er sich von der Verbindung des Aethyloxydes oder des Amyloxydes mit Schwefelsäure keine andere Vorstellung machen könne, als dass es eine dem Schwefelsäurehydrate analoge sei.

J. Vacher las eine Mittheilung von A. Elliott über Bestimmung von Schwefel in Gusseisen. Diese Bestimmung besteht in der Freisetzung des Schwefels in der Form von Schwefelwasserstoff, Absorption des letzteren durch kaustisches Natron und Titirung des Schwefelwasserstoffs in der angesäuerten Natronlösung mittelst Normal-Jodlösung. Im Verlaufe dieser Versuche machte Hr. Elliott die Bemerkung, dass ein Theil des im Eisen befindlichen Schwefels nicht in Schwefelwasserstoff übergeführt werden kann, woraus er den Schluss zog, dass in gewöhnlichem Gusseisen zwei verschiedene Modificationen des Schwefels existiren müssen.

E. A. Letts: „Ueber die Constitution der unterschwefligsauren Salze“. Rose behauptet, dass wenigstens ein Molecül Wasser von allen Hyposulfiten zurückgehalten wird, und dass dieses Wasser ein wesentlicher Bestandtheil ihrer Constitution wäre. Auf der andern Seite versichern Pape und andere Chemiker, dass die meisten, wenn nicht gar alle unterschwefligsauren Salze wasserfrei erhalten werden könnten. Hr. Letts stellte nun einige Untersuchungen an, um zu erfahren, ob der Wasserstoff wirklich unerlässlich wäre für die chemische Constitution der erwähnten Verbindungen. Die der Beobachtung unterzogenen unterschwefligsauren Salze waren jene von Natrium, Barium, Blei, Strontium, Magnesium, Nickel und Kobalt. Das Natriumverlor all sein Krystallisationswasser durch Trocknen in luftverdünntem Raume über Schwefelsäurehydrat. Das Bariumsalz gab all sein Wasser schon bei 100° C. ab. Das schwefligsaure Bleioxyd, bereitet durch Zusatz einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu einer von unterschwefligsaurem Natron, krystallisirt aus der Mutterlösung ohne Wasser. Dieser Fall zeigt wohl auf's unwiderleglichste, dass die Hyposulfite zur Completirung ihrer Constitution Wasserstoff nicht nöthig haben. Mit den übrigen schwefligsauren Salzen war der Untersucher weniger erfolgreich. Das Strontiumsalz behielt nach dem Trocknen bei 200° noch ein halbes Molecül Wasser; das Magnesiumsalz, welches mit 6 Molecülen Wasser krystallisirt, verliert bei 100° eine Hälfte, — versucht man den Rest auszutreiben, so tritt Zersetzung ein; das Nickelsalz, dessen Krystalle ebenfalls 6 Molecüle aq. besitzen, kann nicht eines einzigen Molecüls beraubt werden, ohne gleichzeitig zu zerfallen, und das Kobaltsalz ist von noch geringerer Stabilität. Der Autor zieht aus allen Daten den Schluss, dass der Wasserstoff kein wesentlicher Bestandtheil der chemischen Constitution der unterschwefligsauren Salze sei.

In der am 17. stattgehabten Sitzung machte Hr. Chapman einige Mittheilungen über die Oxyde des Stickstoffs. Veranlassung zum Recitiren der wohlbekanntesten Thatsachen war der Umstand, dass in der vorherigen Sitzung Zweifel geäußert wurden über die Correctheit der von Chapman befolgten Methode zur Bestimmung des Stickoxyds. Aus theilweise eigenen Beobachtungen, sagt Hr. Chapman, hauptsächlich aber aus Experimenten von Schloesing, Playfair und Wauklyn u. A. geht hervor, dass Stickoxyd mit Ueberschuss von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser stets in Salpetersäure überführt wird. Hr. Harcourt andererseits wiederholte seine Behauptung, dass er beim Mengen von Stickoxyd mit Sauerstoff über Wasser entweder N_2O_4 oder eine Mischung von NO und N_2O_4 erhalten habe; diese Variation im Resultate rühre daher, dass im ersteren Falle das Stickoxyd in den Sauerstoff geleitet wurde, im letzteren Falle die umgekehrte Ordnung stattgefunden habe. Prof. Williamson und

Dr. Debus meinten, dass die in Chapman's Experimenten gegenwärtig gewesene schweflige Säure wohl nicht ohne Einfluss geblieben wäre, allein Hr. Chapman behauptete, dass seine Experimente ihn gelehrt hätten, dass selbst die Gegenwart von SO_2 die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure nicht hindern könne.

In dieser jüngsten Sitzung wurden einige mineralogische Notizen von Maskelyne und Flight zum Vortrage gebracht. Raumeshalber muss ich deren Mittheilung für den nächsten Bericht lassen.

Nächste Sitzung: 28. November.

Sitzung vom 28. November.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 14. November macht der Präsident die Mittheilung, dass Herr E. Junghans auf den Wunsch des Central-Comité zur Pflege der Verwundeten und Kranken im Felde von Neuemin Desinfections-Angelegenheiten nach Metz gegangen sei.

Der Termin der diesjährigen General-Versammlung wird auf den 14. December festgesetzt.

Es kommen zur Wahl

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

K. Mieczersky, } Berlin.
R. Natan, }

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

W. O. Atwater, Dr. phil., Fairhaven, Yermont, U. St. Am.

Behrmann, Cand. chem., Riga.

M. Glasennapp, Chemiker, Riga.

Sigm. Maier, Docent, Prag.

Th. Reissig, Dr. phil., Hüsten bei Arnberg (Westphalen).

C. Specht, Fabrikant, Prag.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, von Dr. Robert Otto, 4te Aufl. Geschenk des Hrn. Verf.
2. Die Lehre von den Tonempfindungen, von H. Helmholtz. 3te Aufl. Geschenk des Verlegers.
3. Das Naphtalin und seine Derivate, von M. Balló. Geschenk des Verlegers.

Mittheilungen.

261. C. Rammelsberg: Ueber die Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Hjelmit.

Seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, die chemische Natur der Mineralien festzustellen, welche Tantal und Niob enthalten, habe ich bereits zu verschiedenen Malen über Resultate in diesem Gebiet berichtet; so über einen finländischen Tantalit,*) über den Euxenit,**) über den Pyrochlor von Miask und den Yttrotantalit***).

Ich will heute über den Hjelmit sprechen, ein derbes schwarzes Mineral, welches A. Nordenskiöld bei Kararfshof in der Nähe von Ytterby, dem Fundort des Yttrotantalits etc. fand und als neu erkannte. Dieses v. d. L. umschmelzbare Mineral ist nach seinem Entdecker ein Zinnsäure enthaltendes Tantalat von U, Mn, Fe, Ca, Y und Ce mit etwa 3 pCt. Wasser.

A. Nordenskiöld nennt die Säure Tantalsäure, weil sie bei der Reduction mit Zink eine höchst geringe Färbung giebt.

Das Material, welches ich zur Untersuchung benutzt habe, verdanke ich dem Genannten. Die Metallsäuren wurden durch Schmelzung des Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali auf bekannte Art isolirt, durch Behandlung mit kohlen-saurem Alkali und Schwefel von Zinnsäure befreit und dann in saurem Fluorkalium aufgelöst. Es wurde aus dieser Lösung eine bedeutende Menge des sehr schwerlöslichen Kalium-Tantalfluorids abgeschieden, worauf ein Salz krystallisirte, welches schon durch seine Form sich als Kalium-Nioboxyfluorid zu erkennen gab.

Da derartige Trennungen durch fractionirte Krystallisation um so besser glücken, je grösser die Menge der Salze ist, so wurden sie mit nahe 7 Grm. der Säuren besonders wiederholt, wobei sich zeigte, dass dieselben nahe 70 pCt. Tantalsäure und 30 pCt. Niobsäure enthalten.

Dieses Resultat stimmt vollkommen mit dem V. G. des Gemenges, welches = 6,77 nach Nordenskiöld ist. Wenn nämlich das von $Ta^2 O_5 = 7,8$, das von $Nb^2 O_5 = 4,4$ ist, so muss das Gemenges = 6,78 sein.

Das V. G. des Hjelmits selbst ist = 5,82 nach Nordenskiöld
= 5,655 nach meiner Wägung.

*) Berichte 1869, 87.

**) Berichte 1868, 231.

***) Berichte 1869, 216.

Die procentischen Zahlen unserer Analysen sind:

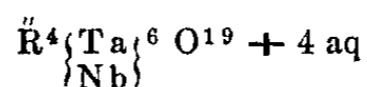
| Nordenskiöld | | Rg |
|----------------------------------|--------------|--------------|
| Ta ² O ⁵ } | 62,42 | 54,52 |
| Nb ² O ⁵ } | | 16,35 |
| Sn O ² } | 6,66 | 4,60 |
| WO ³ } | | 0,28 |
| U O | 4,87 | 4,51 |
| Mn O | 3,32 | 5,68 |
| Fe O | 8,06 | 2,41 |
| Ca O | 4,26 | 4,05 |
| Y O | 5,19 | 1,81 |
| Ce O | 1,07 | 0,48 |
| Mg O | 0,26 | 0,45 |
| H ² O | 3,26 | 4,57 |
| | <u>99,37</u> | <u>99,71</u> |

Beide Analysen differiren zunächst im Säuregehalt, den ich 6,5 pCt. grösser gefunden habe, sodann im Fe und Y, deren Menge bei mir viel geringer ist.

Die Berechnung meiner Analyse liefert ein im Ganzen einfaches Resultat. Es verhalten sich nämlich $\ddot{R} : (\text{Ta}, \text{Nb}) = 2 : 3 \text{ At.}$, und die Wassermol. sind gleich den At. des \ddot{R} .

Endlich ist $(\text{Sn}, \text{W}) : (\text{Ta}, \text{Nb}) = 1 : 12$.

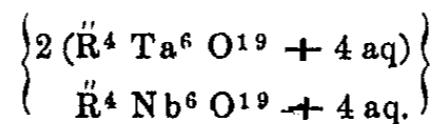
Der Hjelmit ist demnach im wesentlichen



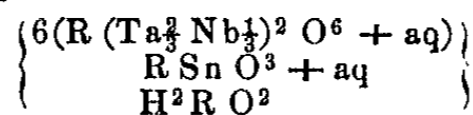
d. h., wenn $\ddot{R} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ta} \\ \text{Nb} \end{array} \right\}^2 \text{O}^6$ (Tantalit, Columbit) als normal gilt, ist es

ein basisches Salz, ein Dreiviertel-Tantalat und Niobat.

Da ferner die At. von Nb und Ta genau = 1 : 2, so ist es eine Mischung



Zieht man aber die kleine Menge des Stannats in Rechnung, so kann das Ganze als



betrachtet werden.

262. Julius Thomsen: Ueber einige Constanten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs.

(Eingegangen am 28. Nov., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In den Versuchen über die specifische Wärme wässriger Lösungen, die ich im kurzen Auszuge in diesen Berichten III. 716 mitge-

theilt habe, diene als Wärmequelle die Verbrennung eines bestimmten Volumen Wasserstoffs. Ich benutzte deshalb die Gelegenheit, welche der für diese Untersuchung hergestellte Apparat mir darbot, um gleichzeitig das specifische Gewicht des Wasserstoffs, die Zusammensetzung des Wassers und die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu revidiren.

Das Volumen des Wasserstoffbehälters wurde durch Wägung der ihn ausfüllenden Wassermenge bestimmt. Als Mittel aus 5 Wägungen fasste der Behälter 943,9 Gramm destillirtes Wasser bei der Temperatur von $18,0^{\circ}$ C. und $761,0^{\text{mm}}$ auf 0° reducirtem Luftdruck; der mittlere Fehler betrug 0,08 Gramm. Auf den luftleeren Raum reducirt, ergibt sich das Gewicht des Wassers als 945,0 Gramm. Da ferner das specifische Volumen des Wassers bei 18° bezogen auf dasjenige bei 4° 1,0013 beträgt, resultirt als Inhalt des Gefäßes 946,2 Cubikcentimeter.

Der Wasserstoff war in den Versuchen mit Wasserdampf bei der Temperatur des Versuches gesättigt; das Gewicht des enthaltenen Wasserdampfes lässt sich nach den Regnault'schen Tafeln berechnen. Um aber jedem Irrthum vorzubeugen, bestimmte ich die Wassermenge direct durch geeignete Absorptionsapparate. Das Gewicht des absorbirten Wasserdampfes aus dem zehnfachen Volumen Wasserstoff bei $16,8^{\circ}$ und 756^{mm} Druck betrug 0,1310 Gramm oder pro Volumen 0,0131 Gramm; das dreifache Volumen bei 18° und $758,9^{\text{mm}}$ Druck gab eine Wassermenge von 0,0420 Gramm oder pro Volumen 0,0140 Gramm. Aus den Regnault'schen Tafeln ergibt sich für den Druck und bei der Temperatur des Versuches

0,0129 Gr. und 0,0139 Gr.

Versuch gab 0,0131 " " 0,0140 "

oder fast vollständige Uebereinstimmung mit den Tafeln.

Das Gewicht des in der Volumeneinheit enthaltenen Wasserstoffs wurde als Wasser nach zwei Methoden bestimmt; nämlich theils durch Oxydation mit Kupferoxyd, theils durch Verbrennung im Sauerstoff. Drei Verbrennungen mit Kupferoxyd, jeder Versuch mit 3 Volumen Wasserstoff angestellt, gaben als Mittel 0,6999 Gramm Wasser, pro Volumeneinheit berechnet für 18° C. und 760^{mm} Druck; der mittlere Fehler betrug 0,00023 Gramm. Die Verbrennungsversuche des Wasserstoffs in Sauerstoff wurden in einem dem Verbrennungsraum des Calorimeters ganz ähnlichen Glasgefäß ausgeführt, und besonders deshalb angestellt, um zu untersuchen, ob die Verbrennung in Calorimeter ebenso vollständig sei, als die Verbrennung mit Kupferoxyd. Das Mittel aus 5 Versuchen gab 0,6997 Gramm Wasser für 760^{mm} und 18° C. mit einem mittleren Fehler von 0,0003 Gramm; das Resultat stimmt demnach bis auf $\frac{1}{3}$ pro Mille mit dem eben genannten überein.

Das 0,9462 Liter betragende Volumen Wasserstoff mit Wasserdampf bei der Temperatur 18° und dem Drucke 760^{mm} gesättigt, enthält demnach ebensoviel Wasserstoff, als in 0,6999 Gramm Wasser enthalten ist. Hieraus berechnet sich nun, dass 1 Liter trockner Wasserstoff bei 0° und 760^{mm} Druck beim Verbrennen 0,8048 Gramm Wasser giebt. Um diese Grösse mit anderen Bestimmungen vergleichen zu können, muss sie für den 45sten Breitengrad berechnet werden; die Breite von Copenhagen beträgt $55^{\circ} 40' 52''$, und die Berechnung giebt dann, dass 1 Liter trockner Wasserstoff bei 0° und 760^{mm} Luftdruck im Meeresniveau unter dem 45sten Breitengrade 0,8041 Gramm Wasser beim Verbrennen liefert.

Nun wiegt nach Regnault (Pogg. Ann. B. 74 S. 209), berechnet für den 45sten Breitengrad und unter den oben angegebenen normalen Umständen

| | |
|---------------------|--------------|
| 1 Liter Sauerstoff | 1,4293 Gramm |
| 2 Liter Wasserstoff | 0,1791 „ |
| | 1,6084 Gramm |

Nach meinen Versuchen ist 1,6082 das Gewicht des bei der Verbrennung von 2 Liter Wasserstoff sich bildenden Wassers. Die beiden Zahlen stimmen vollständig überein, und unter der Voraussetzung, dass die von Regnault gemachten Wägungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs genau sind, resultirt, dass sich genau 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff zu Wasser verbinden.

Ist aber dieses festgestellt, dann resultirt die Atomzahl des Sauerstoffs aus dem Verhältnisse der Gewichte gleicher Volumen Sauerstoff und Wasserstoff; da nun

$$\frac{1,4293}{0,08954} = 15,963,$$

muss die Atomzahl des Sauerstoffs gleich 15,96 gesetzt werden, eben dieselbe Zahl, welche Stass als die rechte Atomzahl für den Sauerstoff annimmt. Wollte man dagegen die Zahl 16 als Atomzahl für den Sauerstoff als richtig ansehen, dann wird das specifische Gewicht des Wasserstoffs 0,06911 anstatt 0,06927, wie es Regnault bestimmt hat; es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass ein genauer Forscher wie Regnault sich in dieser Beziehung geirrt haben sollte. —

Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung des Wasserstoffs lässt sich leicht aus meinen Versuchen berechnen; denn die die Verbrennung genannter Volumeneinheit Wasserstoff begleitende Wärmeentwicklung bildet die Wärmequelle bei meinen Bestimmungen der specifischen Wärme. Als Mittel aus 15 Versuchen

wo das Calorimeter mit destillirtem Wasser gefüllt wurde, betrug die Wärmeentwicklung, berechnet auf 18° C. und 760^{mm} Druck 2646° mit einem mittleren Fehler von $2,4$. Da nun die Verbrennung unter diesen Umständen $0,6997$ Gramm Wasser erzeugt, ergibt sich, dass bei der Bildung von 1 Gramm (absolutes Gewicht) Wasser 3782 Wärmeeinheiten entwickelt werden. (Die Wärmeeinheit auf den luftleeren Raum bezogen).

Hiermit berechnet sich denn die Verbrennungswärme eines Gramm Wasserstoffs

für $\text{H}_2\text{O} = 18,00$ gleich 34034°

„ $\text{H}_2\text{O} = 17,96$ „ 33959° ;

man kann demnach ohne merklichen Fehler die Verbrennungswärme des Wasserstoffs gleich 34000° oder $340^{\cdot\cdot}$ setzen.

Diese Zahl weicht etwa um 1 Procent von der gewöhnlich angenommenen, aus den Versuchen Favre's und Silbermanns entlehnten Zahl $344^{\cdot\cdot}$ ab, nähert sich aber mehr der von Andrews bestimmten Zahl $338^{\cdot\cdot}$.

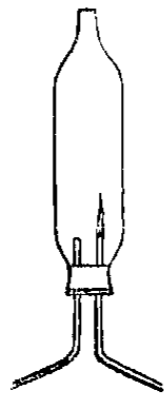
Universitätslaboratorium zu Copenhagen, November 1870.

263. Julius Thomsen: Einige Vorlesungsversuche.

(Eingegangen den 28. Nov. Verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Reciproke Verbrennungen lassen sich bekanntlich auf vielerlei Art zeigen; folgende Versuche möchten aber doch wegen ihrer Einfachheit und Eleganz einige Aufmerksamkeit verdienen.

1. Die reciproke Verbrennung der Elemente des Wassers lässt sich folgenderweise sehr instructiv zeigen. Man bildet sich ein paar enge Platinröhren, 1 Centimeter lang und von 1 Millimeter Durchmesser, durch Zusammenrollen ganz dünner Platinplatten. Diese Röhren werden in ein paar enge Glasröhren eingeschmolzen und bilden alsdann die Brennöffnungen für die beiden Gase, Wasserstoff und Sauerstoff. Die beiden Glasröhren werden in einem doppelt durchlöcherten Kautschuckpfropfen etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Centimeter von einander eingesteckt. Man verbindet das eine Rohr mit dem Sauerstoff-, das andere mit dem Wasserstoffbehälter. Nachdem die Hähne der Gasbehälter zweckmässig geöffnet sind, zündet man den Wasserstoff an. Man steckt alsdann den Kautschuckpfropfen mit den beiden Brennöffnungen in ein etwa 10 — 15 Centimeter langes, am oberen Ende stark verjüngtes, aber doch offenes Glasrohr. Der ganze Apparat hat



alsdann die beistehende Form. Der Wasserstoff brennt nun im Sauerstoff, und die kleine Platinröhre verhindert das Zusammenschmelzen der Brennöffnung in der starken Hitze der Flamme. Wird nun der Hahn des Sauerstoffbehälters langsam zurückgedreht, und dadurch die Menge des ausströmenden Sauerstoffs verringert, dann tritt bald der Punkt ein, wo die Sauerstoffmenge unzureichend zur Verbrennung des Wasserstoffs wird; die Flamme des Wasserstoffs dehnt sich stark aus, verschwindet anscheinend einige Augenblicke, dann aber tritt die Flamme an der Sauerstoffröhre hervor, und nun brennt der Sauerstoff fortwährend im Wasserstoff. Öffnet man den Sauerstoffhahn allmählig, dann zieht die Flamme sich nach dem Wasserstoffrohr hinüber, und es brennt dann wieder der Wasserstoff im Sauerstoff. Das Phänomen lässt sich so oft, wie man es wünscht, wiederholen, ohne dass die Flamme verlöscht, wenn man nur die Verstärkung oder Schwächung des Sauerstoffstromes nicht zu plötzlich eintreten lässt.

Der Versuch ist sehr überraschend, und für den Zuschauer, der dem Versuche nicht von Anfang an genau gefolgt ist, ist es wegen der vollkommenen Symmetrie des Apparats (zwei Glasbehälter und zwei in einem Glase gesammelte Brennöffnungen) ganz unmöglich zu entscheiden, welcher von den beiden Gasen der eigentlich brennbare Körper ist; der Versuch zeigt die Reciprocität des Verbrennungsphänomens aufs deutlichste. Es ist selbstverständlich, dass, während der Sauerstoff brennt, ein Ueberschuss von Wasserstoff aus der oberen Mündung der Röhre hervortritt und sich entzünden lässt, so dass man gleichzeitig die Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft und diejenige des Sauerstoffs im Wasserstoff beobachten kann.

2. Die Verbrennung des Sauerstoffs mit russender Flamme. Die dichten Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Terpeninöl brennen mit stark russender Flamme; umgekehrt brennt auch der Sauerstoff im Dampfe dieser Körper mit einer ganz ähnlichen Flamme. Der Versuch lässt sich folgendermassen anstellen. In einem etwas langhalsigen Kolben erwärmt man etwas Benzol zum Sieden; der Kolben ist mittelst eines doppelt durchlöcherten Korks geschlossen, welcher zwei kurze Glasröhren fasst, von welchen die eine etwa 1 Centimeter innere Oeffnung hat, die andere aber enger und etwas zur Seite gebogen ist. Wenn die Dämpfe die Mündung der weiteren Röhre erreichen, zündet man sie an und führt dann ein mit dem Sauerstoffbehälter verbundenes, von Sauerstoff schwach durchströmtes Rohr durch die Flamme der weiteren Röhre in den Kolben hinunter. Die Mündung der Sauerstoffröhre ist nach oben gebogen und mit einer eingeschmolzenen Platinröhre versehen. Ein Kork an der Sauerstoffröhre schliesst das weitere Rohr des Kolbens, die Benzolflamme er-

lischt, und die Dämpfe gehen durch das Seitenrohr fort, während der Sauerstoff mit stark russender Flamme im Benzoldampf fortbrennt.

3. Oxydation und Reduction und die diese Prozesse begleitende Gewichtsveränderung lässt sich folgendermassen sehr schön zeigen. Kupferoxyd wird mit etwas Gummiwasser zu einem steifen Teig zusammengerieben, als kleine etwas flachgedrückte Cylinder von etwa 1 Centimeter Durchmesser und 3 Centimeter Länge geformt, alsdann getrocknet, gegläht und durch Wasserstoff bei niedriger Temperatur reducirt. Das reducirt Kupfer hat die Form der Cylinder, ist sehr porös, aber zugleich hinlänglich fest, um nicht in Pulver zu zerfallen. Man umwickelt einen solchen Cylinder mit einigen Umgängen Platindrath, dessen Ende in einer Glasröhre festgeschmolzen wird; auf diese Art lässt sich der Kupfercylinder sehr leicht handhaben. Es werden nun zwei kleine tubulirte Glasglocken, die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff gefüllt, am besten durch ein im Tubus angebrachtes mit dem Glasbehälter mittelst eines Kautschuck verbundenen Glasrohr, gefüllt. Beide Glasglocken sind offen, die Wasserstoffglocke hat die Mündung nach unten, die Sauerstoffglocke dagegen die Mündung nach oben. Man lässt alsdann die Gase durch die Glocken streichen, erwärmt den Kupfercylinder etwas, ohne ihn glühend zu machen, und führt ihn dann in die Sauerstoffglocke; er wird dann plötzlich glühend und fährt fort zu glühen, bis die Oxydation beendet ist. Alsdann kühlt er sich ab, und das Licht erlischt. Man nimmt ihn aus der Sauerstoffglocke heraus, und führt ihn in die Wasserstoffglocke hinein; es beginnt nun wiederum ein heftiges Glühen, das gebildete Wasser verdichtet sich in reichlicher Menge an den Wänden der Glocke, indem der Cylinder zu Kupfer reducirt wird. Es bietet demnach dieser Versuch das höchst interessante Phänomen eines Körpers, der zwei Mal nach einander verbrennt, erst in Sauerstoff, dann in Wasserstoff, und beide Male mit derselben starken Licht- und Wärmeentwicklung; nach der zweiten Verbrennung ist der Körper derselbe wie von Anfang an. Da die Gewichtsveränderung bei solchen Cylindern fast ein Gramm beträgt, lässt sich die Gewichtszunahme und Abnahme sehr leicht mit einer gewöhnlichen Handwage constatiren.

Universitätslaboratorium zu Copenhagen, November 1870.

264. C. Bender: Hydrate des Magnesiaoxychlorids.

(Eingegangen am 1. December.)

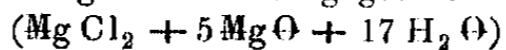
Die hydraulischen Eigenschaften der reinen Magnesia sind schon lange bekannt. Michaël's giebt in seinem vortrefflichen Werke „Ueber die hydraulischen Mörtel“ p. 42—46 darüber eine kurze, ge-

schichtliche Uebersicht, auf welche ich verweise, um mich gleich zu einer Mittheilung Sorels*) zu wenden, welcher zuerst zeigte, dass die hydraulischen Eigenschaften der Magnesia durch die Gegenwart einer Lösung von Chlormagnesium in bedeutendem Grade gesteigert werden.

Wird die im Handel vorkommende *Magnesia usta* in einem hessischen Tiegel dem Feuer eines gewöhnlichen Steinkohlenofens ausgesetzt, so verwandelt sich das leichte, staubige Pulver in ein dichteres, welchem nun die Eigenschaft zukommt, unter gewissen Bedingungen mit Wasser gut erhärtende Verbindungen zu bilden. Zu dem Ende rührt man das Pulver mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium (20—30° Beaumé) zu einem dicken Teige an und überlässt es dann sich selber. Der Teig wird nach einigen Stunden trocken und hart, in Folge der Bildung eines Hydrates.

Sorel scheint die chemische Natur des, bei der Erhärtung sich bildenden Hydrates nicht weiter studirt zu haben, er schreibt in der citirten Abhandlung die grosse Erhärtungsfähigkeit, hervorgerufen bei dem Eintritt von Chlormagnesium, der Bildung eines basischen Magnesiaoxychlorids zu. Es schien mir interessant, dieses näher zu untersuchen, die Aufgabe und Wirkung des Chlormagnesiums dabei zu ermitteln und gebe ich die Resultate meiner Untersuchungen kurz in Folgendem.

Als Untersuchungsobject diente eine, auf die angegebene Weise bereitete, sechs Monate an der Luft erhärtete Probe. Nach den gewonnenen analytischen Resultaten liess sich ohne Schwierigkeit eine chemische Formel berechnen, wenn die der gefundenen Kohlensäure äquivalente Menge Magnesia in Abzug gebracht wurde. Diese war:



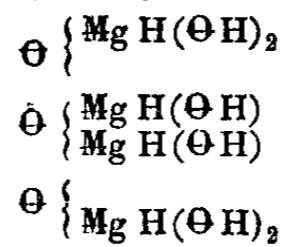
Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor die Verbindung 3 Molecüle Wasser. Beim Erhitzen auf 100° C. 9 Molecüle und auf 150°—180° C. 11 Molecüle Wasser. Wird die Verbindung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, so tritt ein Theil des Chlormagnesiums heraus und es bleibt, über Schwefelsäure getrocknet, eine Verbindung von der Formel: $(\text{Mg Cl}_2 + 9 \text{ Mg O} + 24 \text{ H}_2 \text{ O})$ Diese verliert beim Erhitzen auf 100° C. 9 Molecüle, beim Erhitzen auf 150°—180° C. 14 Molecüle Wasser. Durch die Einwirkung kochenden Wassers wird sämmtliches Chlormagnesium entfernt und es bleibt, über Schwefelsäure getrocknet, ein Magnesiahydrat von der Formel: $(2 \text{ Mg O} + 3 \text{ H}_2 \text{ O})$, welches bei 100° C. äusserst schwierig 2,1% Wasser verliert, eine Menge, welche jedoch noch keinem Molecül entspricht. Bei 150°—180% C. beträgt die entweichende Wassermenge 4,3%. Zwei Molecüle treten hierbei unter Verlust von einem Molecül Wasser zu

*) Compt. rend. 65, 102, Jahresb. f. Chem. 1867, 915.

einem complicirteren Molecül zusammen: $(4 \text{ Mg } \Theta + 5 \text{ H}_2 \Theta)$. Alle genannten Verbindungen sind von der Widerstandsfähigkeit eines guten Sandsteines, von schön weissem Ansehen und politurfähig. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sowie kochendes Wasser, vermögen nicht den ursprünglichen Zusammenhang aufzuheben.

Die Verbindung $(2 \text{ Mg } \Theta + 3 \text{ H}_2 \Theta)$, entspricht in der Eigenschaft durch Kohlensäure nur schwierig angegriffen zu werden, dem Mineral Brucit $(\text{Mg } \Theta, \text{H}_2 \Theta)$ ist aber ein höheres Hydrat als dieses, und es scheint demnach in dem Anlass zur Bildung höherer Hydrate der günstige Einfluss des Chlormagnesiums zu liegen, denn St. Claire Deville*) hat bei Anwendung reiner Magnesia nur ein, dem Brucit entsprechendes Hydrat erhalten.

Verdoppelt man die Formel der ersten, der erwähnten Magnesia-oxychloridverbindungen, so zeigen die bei der Einwirkung kalten und warmen Wassers bestehenden Verbindungen auf einander folgend die Zusammensetzungsdifferenz $(\text{Mg } \Theta + \text{Mg } \text{Cl}_2)$, wenn man von dem Wassergehalt abstrahirt. Will man auf genannte Verbindungen Constitutionsformeln anwenden, so gelingt dieses nur bei den, bei 150° bis 180° C. getrockneten Körpern und in diesem Fall unter der Annahme, dass das Atom Magnesium vierwerthig sei, wonach beispielsweise die Verbindung $(4 \text{ Mg } \Theta + 5 \text{ H}_2 \Theta)$ die symmetrische Formel



erhielte.

Basel, im August 1870.

Correspondenzen.

265. R. Gerstl, aus London, am 1. December.

Prof. Maskelyne und Dr. Flight haben der Chemischen Gesellschaft die folgenden mineralogischen Notizen unterbreitet:

1. Ueber die Bildung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd. In 1867 hat Pisani ein Mineral beschrieben, das er für den Woodwardit von Churech ansah. Ein Specimen jenes Minerals, im Laboratorium des Britischen Museums untersucht, zeigte, dass es nicht

*) Compt. rend. 61,975.

Woodwardit war. Es findet sich in sehr dünnen Krusten von gelblicher und grünlicher Färbung, mit wellenförmiger Oberfläche. Die äussere Schichte ist meistens von loser Beschaffenheit. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

für a) die innere Masse:

| | |
|--|---------|
| Kupferoxyd | 24.561 |
| Thonerde | 23.063 |
| Calciumoxyd | 0.086 |
| Magnesiumoxyd | 0.749 |
| Schwefelsäure (SO ₃) | 6.775 |
| Kieselsäure (SiO ₂) | 6.689 |
| Wasser | 38.528 |
| | <hr/> |
| | 100.451 |

für b) die äussere Kruste:

| | |
|--|---------|
| Kupferoxyd | 10.255 |
| Thonerde | 27.250 |
| Calciumoxyd | 1.403 |
| Magnesiumoxyd | 6.183 |
| Natriumoxyd | 0.643 |
| Schwefelsäure (SO ₃) | 2.438 |
| Kieselsäure (SiO ₂) | 7.530 |
| Kohlensäure | 0.528 |
| Wasser | 43.969 |
| | <hr/> |
| | 100.199 |

Diese Zahlen geben uns nicht viel Auskunft über die Constitution dieser gemischten Mineralien. P i s a n i hatte Recht dieselben zu betrachten als einen Langit gemengt mit ein- oder mehreren kieselsauren Thonerde-Hydraten. Das Hauptinteresse, das dieses Gemenge darbietet, besteht in dem Umstande, dass es etwas Licht über die mögliche Bildungsweise der natürlich vorkommenden basisch schwefelsauren Kupferoxyde wirft. Die Einwirkung von schwefelsauren Magnesia- oder dergleichen Kalk-Lösungen auf Malachit in Gegenwart von Kohlensäure mag in der Erzeugung von Langit enden, dadurch, dass die alkalischen Erden in Form von doppelt kohlensauren Salzen fortgeführt werden; die Thonerde-Silicate mögen als zufällige Bestandtheile angesehen werden, wenn nicht gar als mechanische Helfer, durch welche der Langit zurückgehalten wird. Ein in diesem Sinne angestellter Laboratoriumversuch bewies, dass in der That ein unlösliches schwefelsaures Kupferoxyd und lösliche doppeltkohlensaure Magnesia gebildet werden.

2. Opal von der Waddela-Ebene, Abyssinien. Das Mineral ist von dunkler schmutzig-grüner Farbe, mit eingelagerten Schichten

weissen Opals; das Aeussere ist verwittert, von gelblich - weisser Nuance. Seine Zusammensetzung ist die folgende:

| | |
|-----------------------------|--------|
| Kieselsäure (löslich) . . . | 90.562 |
| Kieselsäure (unlöslich) . . | 2.049 |
| Wasser | 5.656 |
| Eisenoxyd | 0.933 |
| Manganoxyd | Spur |
| Calciumoxyd | 0.137 |
| Magnesiumoxyd | 0.311 |
| | <hr/> |
| | 99.648 |

3. Francolit, Cornwall. Dieses Mineral ist interessant durch den Umstand, dass es ein bestimmtes Gemengtheil von kohlen saurem Kalk enthält, — es ist in Wirklichkeit ein Fluorapatit, in welchem ein Aequivalent in je sechs Aequivalenten phosphorsauren Kalkes durch kohlen sauren Kalk ersetzt ist. Die analytischen Zahlen:

| | |
|---|--------|
| Phosphorsaurer Kalk ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) | 83.261 |
| Fluorcalcium | 7.683 |
| Kohlensaurer Kalk | 5.104 |
| Eisen- und Manganoxyd | 0.913 |
| Natriumoxyd | 0.694 |
| Wasser | 1.593 |
| | <hr/> |
| | 99.248 |

führen zur Formel: $5 \left[\begin{array}{c} \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \\ \text{CaCO}_3 \end{array} \right] + 2\text{CaFl}_2$.

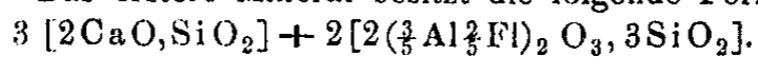
Dass der kohlen saure Kalk ein wesentlicher Bestandtheil ist, erhellt aus dem Umstande, dass beim Lösen des Minerals in Salzsäure das Aufbrausen so lange währt, als noch das geringste Theilchen der Substanz sichtbar bleibt. Auch die Krystallform des in Rede stehenden Minerals deutet darauf hin, dass es nicht gewöhnlicher Apatit ist, dass es in der That nicht dasselbe Mineral sei, welches in Wheal Franco (Cornwall) sich findet und ursprünglich als Francolit bezeichnet wurde. Dieser letztere erscheint in kleinen, wohlausgebildeten hexagonalen Prismen, gewöhnlich durch Endflächen begrenzt. Die hier beschriebene Varietät besteht aus einem Aggregat kleiner Prismen, zumeist Zwillingkrystallen, die einander in sehr verwirrter Weise durchkreuzen. Die Prismen sind mit niedrigen Pyramiden begrenzt, deren Flächen mit denen des Prisma 211 einen Winkel von $72^\circ 47'$ bilden. Die Endfläche 111 scheint stets zu fehlen, — ein ungewöhnlicher Umstand bei den wahren Apatiten.

4. Epidot und Serpentin, Jona. Das erstgenannte Mineral erscheint als grünes Geader in hellrothem Feldspath und Quarz. Sein sp. Gew. ist 3.14, Härte 6.5, Bruch matt und ohne Spur von Spaltflächen, seine

physikalischen Charaktere stimmten nicht überein mit Epidot, Nephrit oder Serpentin. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

| | Sauerstoff-Antheile. | |
|-------------------|----------------------|-------|
| Kieselsäure . . . | 51.565 | 27.50 |
| Eisenoxyd . . . | 13.519 | 4.05 |
| Thonerde . . . | 13.402 | 6.24 |
| Calciumoxyd . . | 17.642 | 5.04 |
| Magnesiumoxyd . | 0.632 | 0.25 |
| Natriumoxyd . . | 1.400 | |
| Wasser | 0.661 | |
| | <u>98.821</u> | |

Diese Zahlen deuten auf eine Mischung von Kalkepidot mit etwa 23% Quarz. Das erstere Mineral besitzt die folgende Formel:



Die Serpentine von oberwähnter Lokalität sind theils mit Dolomit gemengt, theils ganz rein und durchscheinend. Die Farbe variirt von grünlich-gelb zu olivengrün. Analysen mehrerer Muster führten zur Formel $3\text{R}''\text{O}, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, wo R für den Complex von Mg mit Fe und Ca steht, — die Mengen des beigemengten Fe und Ca variirend in den verschiedenen Fällen.

5. Vivianit, Cornwall. Dieses Mineral findet sich in einer neuen, unbenannten cornwalliser Lokalität, theils in schönen, blass blaugrünen Krystallen, theils in dunkelblauen gerundeten Stückchen von pulverigem Charakter, in welchen zuweilen unvollkommene, dunkelbraune Krystalle eingeschlossen sind. Die erstere Varietät wird in Gesellschaft von Quarz- und Chalibit-Krystallen in Höhlungen eines hauptsächlich aus Blende mit etwas Galmei, Schwefelkies, Kupferkies und Arsenikkies bestehenden Ganges angetroffen. Manchmal findet man es auch in Begleitung von Hisingerit und Limonit in Höhlungen von massivem Schwefelkies, und hin und wieder auch mit vortrefflichen Krystallen von Scorodit, oder Chalibit und Cronstedtit auf Quarz. Die krystallographische Bestimmung wurde bereits von Prof. v. Rath ausgeführt.*) Beim Zerreiben im Mörser wird das beinahe farblose Pulver sehr schnell schön blau, welcher Umstand besondere Vorsicht bei der Analyse nöthig machte. Befolgt man solche, so erhält man:

| | |
|--|----------------|
| Eisenoxydul | 42.709 |
| Eisenoxyd | 1.126 |
| Phosphorsäure (P_2O_5) . | 28.526 |
| Wasser | 28.984 |
| | <u>101.345</u> |

was zur Formel $3\text{FeO.P}_2\text{O}_5, 8\text{H}_2\text{O}$ führt.

*) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 405.

Die braune krystallinische Varietät, enthalten in den Mandeln des erdigen Vivianits, ist ihrer Zusammensetzung nach identisch mit der eben beschriebenen; die Verschiedenheit in der Farbe der beiden Arten muss wohl einer unendlich geringen Differenz im Grade der Oxydation des Eisens zugeschrieben werden.

Die erdige, leicht zerreibbare, dunkelblaue Masse, in welcher die braunen Vivianitkrystalle eingeschlossen vorkommen, ergab bei der Analyse eine viel minder einfache Zusammensetzung wie die ersten zwei Varietäten. Aus den analytischen Zahlen:

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Eisenoxydul | 37.214 |
| Eisenoxyd | 9.169 |
| Phosphorsäure (P_2O_5) | 23.897 |
| Kohlensäure | 5.162 |
| Wasser | 23.871 |
| Kieselsäure | 0.811 |
| Organische Stoffe | 0.286 |
| | <hr/> |
| | 100.410 |

ergäbe sich die Formel $5 [3FeO, P_2O_5], 8H_2O + 2Fe_2O_3, P_2O_5, 8H_2O + 4[FeOCO_2]$. Es scheint dieser Körper das Product der Zersetzung des braunen krystallinischen Vivianits unter dem Einflusse von kohlensauren Alkalien enthaltendem Wasser zu sein.

Die Mineraliensammlung des British Museum enthält einige schöne Vivianitkrystalle von Fernando Po, die folgendermassen zusammengesetzt sind:

| | |
|--------------------------------------|--------|
| Eisenoxydul | 38,501 |
| Eisenoxyd | 5,083 |
| Phosphorsäure (P_2O_5) | 27,802 |
| Wasser | 28,326 |
| | <hr/> |
| | 99,712 |

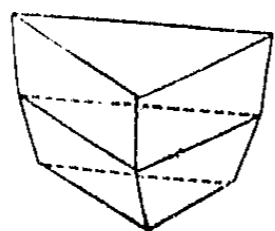
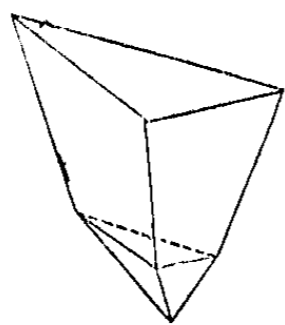
Dieses Specimen bildet somit den Uebergang zwischen den blauen und braunen krystallinischen Varietäten einerseits und der erdigen Art andererseits.

6. Cronstedtit. Dieses Mineral wurde oben schon als Begleiter des Vivianits erwähnt. Die gewöhnliche Structur des Minerals ist faserig und strahlenförmig. Der Glasglanz der mit der Basis parallelen Spaltflächen gibt den Fasern eine Art von polyedrischer Oberfläche. Es ist äusserst schwierig, das Mineral vollständig von seinen mannigfachen Begleitern zu trennen. Ein mit grosser Sorgfalt ausgesondertes Muster gab folgende Zahlen:

| | |
|-----------------------------------|---------|
| Eisenoxydul | 38,570 |
| Eisenoxyd | 32,752 |
| Kieselsäure (SiO_2) | 18,546 |
| Wasser | 10,132 |
| | <hr/> |
| | 100,000 |

Von Kobell weist dem Cronstedtit die Formel $3\text{Fe}''\text{SiO}_4 + 4(\text{Fe}_2)'''\text{H}_3\text{O}_3$ zu, welche 41,54 % Eisenoxydul erfordert. Dies veranlasste zu einer wiederholten genaueren Sichtung der Cronstedtitkrystalle und subsequenter Analyse, wobei 41,272 % Eisenoxydul erhalten wurden.

Die Krystalle des Cronstedtit sind wegen ihres hemimorphen Charakters von ungewöhnlichem Interesse für den Krystallographen. Allein bisher haben die einzigen zwei Fundorte, nämlich Pzribram in Böhmen und Wheal Maudlin in Cornwall keine messbaren Krystalle geliefert; ein gleiches gilt von dem durch Wernekink beschriebenen Sideroschisolit von Conghona in Brasilien, — welches Mineral aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem Cronstedtit ist. Die hier beschriebene Varietät stellt eine Gruppe von Krystallen dar, welche krystallinische Charaktere von mehr Entschiedenheit besitzen. In einigen Fällen durchdringen sich die Krystalle gegenseitig in solcher Weise, dass man sie für Zwillinge ansehen möchte. In den meisten Fällen erwiesen sich die Krystalle als zusammengesetzt, — die einzelnen Individuen in paralleler Nebeneinanderstellung, oder manchmal



auch um die morphologische Axe des Krystalles herumgedreht, doch niemals so weit, dass der wahrhaft hemimorphe Charakter des Krystalles verdeckt wäre. Die Symmetrie des Krystalles ist trigonal um die Axe; die Form des Krystalles ist das Resultat der Verbindung zweier Rhomboeder, von welchen bloss die auf der einen Seite der Combinationsfläche gelegenen Flächen vorhanden sind. Der Krystall hat somit das Ansehen einer Verbindung zweier trigonaler Pyramiden, von denen die eine gespitzter als die andere ist. Die Spaltung erfolgt parallel zur Combinationsfläche, und viele Krystalle haben nebenstehend verzeichnete Form. Unglücklicherweise sind alle Flächen tief gefurcht, parallel ihren verticalen Durch-

schnitten, und sodann mehr oder weniger gerundet. Um unter so wenig versprechenden Umständen eine einigermaßen verlässliche Messung zu erhalten, wurde an mehreren Individuen operirt, und das Mittel der verschiedenen Bestimmungen genommen. In dieser Weise wurden für die zwei Rhomboeder die folgenden Winkel verzeichnet:

| | |
|--------------------------|----------------|
| | berechnet |
| $111:100 = 85^\circ 12'$ | $85^\circ 12'$ |
| $111:522 = 75^\circ 45'$ | $73^\circ 52'$ |

Es scheint ferner, dass die Cronstedtitkrystalle auch auf der Fläche

100 mit einander verwachsen seien. Die beobachteten Winkel in diesem Falle sind:

$$O' \text{ auf } O = 111(100) \cdots 111 = 9^\circ 42' \quad 9^\circ 36' \quad \text{berechnet}$$

und an andern Crystallen:

$$111(R) O' = 19^\circ 23' \quad 19^\circ 12'$$

$$+ \quad \quad \quad 19^\circ 35'$$

$$\quad \quad \quad 18^\circ 29'$$

R ist der Pol von 001 gesetzt auf 100, und O' ist 111 auf 100.

+ Cronstedtit bietet somit eines der schönsten Beispiele des Hemi-morphismus.

7. Pholerit. Dies Mineral wurde von Capt. Ross dem Museum übersendet und von ihm Meerschalmmit benannt. Es ist massiv, von fleischweisser Farbe, hat matten, gleichförmigen Bruch und klebt an der Zunge. Flecken und Adern eines schwarzen Minerals durchdringen es an mehreren Stellen. Die Analyse des lichten Mineralen ergab:

| | | Sauerstoff |
|-----------------------|---------|------------|
| Kieselsäure | 43,144 | 23,01 |
| Thonerde | 41,073 | 19,14 |
| Wasser | 15,783 | 14,03 |
| | 100,000 | |

Diese Zusammensetzung kann durch die Formel $2Al_2O_3, 3SiO_2, 4H_2O + SiO_2, H_2O$ ausgedrückt werden und macht einen neuen Namen ganz unnöthig, da es nichts weiter als ein Pholerit ist. Die eingebettete dunkle Masse gab vor dem Löthrohre die Reactionen des Mangans und des Kobalts, und enthielt, gleichwie der Pholerit, beträchtliche Spuren von stickstoffhaltiger organischer Materie.

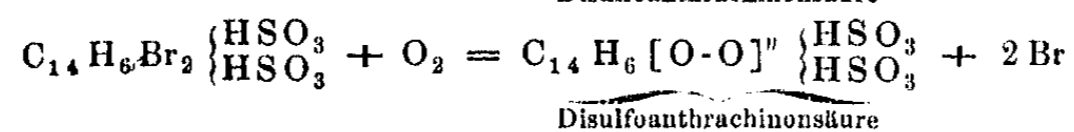
In der heute stattgehabten Sitzung der Chemischen Gesellschaft las Hr. Perkin einen Aufsatz „Ueber einige Anthracen-Derivate“.

Der Verfasser hat Dichlor- und Dibromanthracen mit rauchender Schwefelsäure behandelt und in dieser Weise Säuren gewonnen, die er bezüglich Disulfodichloranthracen- und Disulfodibromanthracensäure benennt. Beide liefern schön krystallisirte Salze von Natrium, Barium, Calcium und Strontium, deren Analysen die folgenden Formeln für die Säuren ergeben:

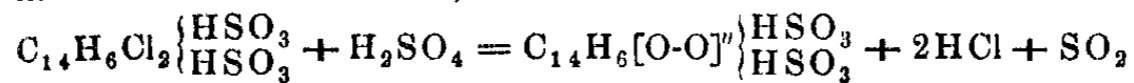


Das Bariumsalz der Disulfodibromanthracensäure ist bemerkenswerth durch seine Unlöslichkeit in heisser Salzsäure.

Werden diese zwei Sulfosäuren mit Oxydationsmitteln behandelt, so wechseln dieselben ihr Chlor resp. Brom gegen Sauerstoff um und liefern so Chinonsäuren.



Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man dieselben mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, —



Diese Reactionen sind analog der von Graebe und Liebermann bewerkstelligten Oxydation des Dichlor- und Dibromanthracens.

Herr Perkin theilte sodann Beobachtungen über das Fluorescenzvermögen des Anthracens und der meisten seiner Abkömmlinge mit. Lösungen dieser Körper sind viel weniger fluorescent, und die Dämpfe der verflüchtigbaren Verbindungen sowohl als jene des Anthracens selbst sind ohne alle Fluorescenz. Schliesst man Anthracenkrystalle in einer luftfreien Röhre, die mit Platinpolen versehen ist, ein, und sendet man den electrischen Funken durch, so wird ein schön blau fluorescirendes Licht erhalten, das im Spectroscop die Kohlenstoff-Linien zeigt. Erhitzt man aber die Röhre, während man mit der Durchsendung des Funkens fortfährt, so ändert sich die Farbe des Lichtes in ein dunkel Azurblau, welches mit dem Spectroscop untersucht, die Kohlenstoff-Linien nicht mehr aufweist. Dichloranthracen verhält sich in ähnlicher Weise, doch erleidet es bald Zersetzung. Eine Lösung von Disulfodichloranthracensäure den Strahlen der jüngst in London sichtbar gewordenen Aurora Borealis ausgesetzt, zeigte, wie es zu erwarten, starke Fluorescenz, während das Mondlicht ohne alle Wirkung in dieser Hinsicht ist.

Zu der am Mittwoch, den 14. December, Abends 7½ Uhr, im Sitzungssaale statutenmässig stattfindenden **General-Versammlung** ladet die Herren Mitglieder ergebenst ein

C. Rammelsberg,
zt. Präsident.

Tages-Ordnung:

- 1) Rechenschafts-Ablage.
- 2) Wahl des Vorstandes für 1871.
- 3) Beschlussnahme über die Anträge des Vorstandes auf Abänderung von §. 6 und §. 9 der Statuten (vergl. Ber. III., 845).
- 4) Nekrologe.

NB. Nach §. 19. der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Nächste Sitzung: Montag, den 12. December.

Sitzung vom 12. December.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nachdem das Protocoll der letzten Sitzung genehmigt ist, werden gewählt:

- 1) als einheimisches Mitglied:
Hr. Nencki, Dr. med., Berlin.
- 2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

B. Finkelstein, Dr. phil., Gateshead on Tyne.
C. H. Gill, F. C. S., London.
Ad. Hess, Dr. phil., Newcastle.

Mittheilungen.

267. L. Darmstaedter und R. Nathan: Ueber das Mononitro- - α -Naphtol.

(Aus dem Laboratorium des Privat-Dozenten Wichelhaus; vorgetragen von Letzterem.)

Vor längerer Zeit hat Dusart*) aus dem Nitronaphtalin durch anhaltende Einwirkung von Kali und Kalk bei Gegenwart von Wasser und unter fortwährendem Zutritt von atmosphärischer Luft einen Körper erhalten, den er Nitroxynaphtalinsäure benannt hat. Dieser Körper stellt eine hellgelbe, sehr lockere Substanz dar, die durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie sich leicht löst und aus welchem sie beim Erkalten fast vollständig ausgeschieden wird, gereinigt werden kann. Die intensiv gelben Lösungen dieses Körpers sowie seiner Salze haben sämmtlich ein bedeutendes Färbevermögen; die Farbe haftet unmittelbar auf der Faser. Aus Aceton und Essigsäure, besonders gut aus Ersterem, krystallisirt er in deutlich, vorwiegend prismatisch, ausgebildeten Krystallen.

*) Comptes rendus LII., S. 1183. Jahresbericht für Chemie 1861. S. 644.

Er schmilzt nach vorheriger Bräunung, wie wir fanden, bei 151° bis 152°; während Dusart als Schmelzpunkt 100° angiebt. Im Uebrigen können wir Dusart's Angaben vollständig bestätigen und machten gleichfalls die Erfahrung, dass bei der Darstellung des Körpers weder das Kali durch Natron ersetzt werden kann, noch der Kalk durch ein chemisch unwirksames Medium wie z. B. Sand. Aber auch bei genauem Einhalten der erforderlichen Bedingungen ist die Ausbeute eine überaus geringe, so dass es nur mit grösster Mühe gelingt, sich eine zur Untersuchung hinreichende Menge der Substanz zu verschaffen.

Was uns zur Wiederaufnahme und Fortführung der Dusart'schen Versuche bewog, war die Vermuthung, dass die „Nitroxynaphtalinsäure“ nichts anders sei als Mononitronaphtol. Die Vermuthung wird sehr nahe gelegt durch die Betrachtung der von Dusart angegebenen Formel: $C_{20}H_7(NO_4)O, HO$, d. i. nach neuerer Schreibweise $C_{10}H_8NO_3$. Diese Formel weicht von der eines Mononitronaphtols $C_{10}H_7\begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix}$ nur um ein Atom Wasserstoff ab; dem zufolge stimmen die Analysen der Salze, die Dusart angegeben und die wir neuerdings gemacht haben, auf beide Formeln gleich genau. Sie konnten also keinen Aufschluss über die Natur des Körpers geben. Dagegen war man zu dem Schlusse berechtigt, dass der fragliche Körper Nitronaphtol sei, wenn es gelingen würde, denselben in Binitronaphtol überzuführen. Dieses Ziel wurde denn auch in der That erreicht, und zwar nach dem vor Kurzem zur Nitrirung des β Naphtols von Wallach und Wichelhaus*) mit Vortheil angewandten Bolley'schen Verfahren, nach welchem in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salpetersäure gearbeitet wurde.

Der hierdurch resultirende Körper erwies sich in seinem ganzen Verhalten als vollständig identisch mit dem Binitro- α Naphtol, was noch durch die Analyse des Bariumsalzes seine Bestätigung erhielt.

| Berechnet | Gefunden |
|--------------|----------|
| Ba = 22,59 % | 22,41 % |

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass der von Dusart Nitroxynaphtalinsäure genannte Körper Mononitronaphtol ist, und zwar dasjenige, welches dem α Naphtol entspricht, wie dies aus der Ueberführung in das Binitro- α Naphtol hervorgeht.

Diese Thatsache bietet einerseits ein Interesse, weil sie die bis jetzt einzige Methode der Darstellung des Mononitronaphtols an die Hand giebt; alle unsere Versuche dasselbe in anderer Weise zu gewinnen, gaben bisher negative Resultate und wir fügen noch bei, dass auch unter Anwendung von salpetrigsaurem Kali und Naphtol in

*) Diese Berichte III. S. 846.

Schwefelsäure-Lösung Binitronaphtol entsteht. Andererseits eröffnet sich in dem Dusart'schen Verfahren zu den beiden bekannten Wegen, auf welchen die Ueberführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe oder ihrer Derivate in die entsprechenden Hydroxylverbindungen gelingt, hiermit noch ein dritter, dem die sich hieran anschliessenden analogen Versuche leicht eine allgemeinere Bedeutung geben dürften. Wir behalten uns dieselben vor.

Wir haben schliesslich noch mit besonderem Danke der Bereitwilligkeit Erwähnung zu thun, mit welcher uns eine grössere Menge Nitronaphtokaliums, welches zum Zwecke fabrikmässiger Gewinnung versuchsweise von den HH. Schrader und Berend in Schönefeld bei Leipzig dargestellt worden war, von den genannten Herren gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Wir wurden hierdurch wesentlich in dem Abschluss unsrer Untersuchung gefördert.

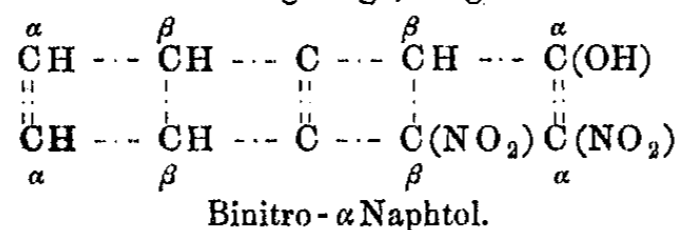
268. H. Wichelhaus: Die Constitution des Binitro- α Naphtols.

(In Verbindung mit vorhergehender Mittheilung vorgetragen vom Verf.)

Für die Ableitung der relativen Stellung des Hydroxyls und der beiden Nitro-Gruppen im Binitro- α Naphtol hatte man bisher folgende Anhaltspunkte:

1. Den Nachweis von Martius *), dass Binitronaphtol bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure liefert.
2. Des Verfassers Angaben über Stellung des Hydroxyls in den α - und β -Abkömmlingen des Naphtalins.**)
3. Die chinonartige Natur der durch Veränderung der Nitro-Gruppen von Martius und Griess aus dem Binitronaphtol erhaltenen Producte.***)

Daraus ergibt sich mit Sicherheit, dass die 3 erwähnten Gruppen an ein und derselben Seite des Naphtalin-Molecüls liegen und ferner als wahrscheinlich, dass die Stellung der beiden Nitro-Gruppen eine benachbarte sei. Da nun zugleich der Ort des Hydroxyls in den α -Derivaten ein bestimmter ist, so erhält man als Gesamtausdruck, der Allem Rechnung trägt, folgende Constitutions-Formel:



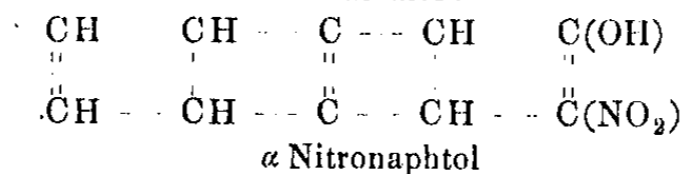
*) Ztschr. f. Chemie, N. F. IV., 82.

**) Annual. Chem. u. Pharm., CLII., 311.

***) Gräbe und Ludwig, ibid. CLIV, 303.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die vorhergehende Mittheilung von Darmstädter und Nathan ziemlich zweifellos.

Da nämlich auch Dusart für seine „Nitroxynaphtalinsäure“ nachgewiesen hat, dass bei Oxydation Phtalsäure und Oxalsäure entstehen und da die erwähnten Chemiker darlegen, dass diese aus α Nitronaphtalin erhaltene Substanz bei weiteren Nitriren Binitro- α Naphtol liefert, mithin α Nitronaphtol ist, so sind zunächst für das Hydroxyl und die Nitrogruppe in dem letzteren 2 α -Stellen an derselben Seite des Molecüls zu wählen. Man hat also:

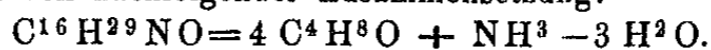


und wenn man nun wieder die chinonartige Stellung der beiden Nitrogruppen in dem Producte der weiteren Nitrirung anzieht, so resultirt die oben angegebene Constitution desselben in sehr überzeugender Weise.

**269. Hugo Schiff: Erste Synthese eines Pflanzenalkaloids.
(Synthese des Coniins.)**

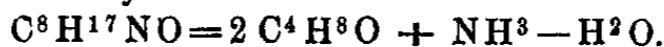
(Vorgetragen von Hru. A. Oppenheim.)

Bei Fortsetzung meiner Untersuchungen über die bei Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Aldehyde entstehenden Verbindungen habe ich im Laufe des letzten halben Jahrs die ammoniakalischen Derivate des normalen Butyraldehyds studirt. Lässt man weingeistiges Ammoniak bei mittlerer oder bei 100° nicht übersteigender Temperatur auf Butyraldehyd einwirken, so entstehen dabei zwei Basen von nachfolgender Zusammensetzung:



Tetrabutyraldin

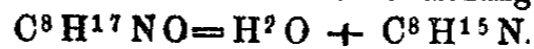
und



Dibutyraldin.

Die Tetrabase bildet das Hauptproduct der Reaction. Beide Basen lassen sich in ihren verschieden löslichen Chloroplatinaten leicht trennen. Unterwirft man die freien Basen oder ihre Chloroplatinate der trockenen Destillation, so erfolgt Elimination von Wasser und es bilden sich ölige basische Körper, bei denen sogleich der intensiv betäubende Geruch auffällt.

Bei der Destillation des Dibutyraldins erhält man indifferente ölige Körper, zum Theil basische Producte von höherer Condensation und endlich eine stark alkalische Base, welche alle Eigenschaften des Coniins besitzt. Sie entsteht nach der Gleichung:

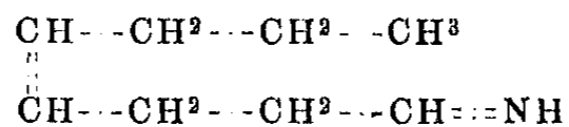


Dibutyraldin.

Coniin.

Das Chloroplatinat wurde analysirt; die freie Base habe ich bis jetzt nur in geringer Menge und nicht in der zur Analyse geeigneten Reinheit in Händen gehabt. Die Base zeigt, soweit ich mich bis jetzt überzeugen konnte, die Reactionen und die physikalischen Eigenschaften des Coniins. Sie wirkt als starkes Gift und nach einigen Versuchen, die ich mit meinem Bruder zusammen anstellte, zeigt sie ganz die für Coniin charakteristischen Vergiftungsphänomene.

Nach dieser Synthese wäre die Formel:



als die Constitutionsformel des Coniins zu betrachten und es müssen sich auch homologe Coniine darstellen lassen. Phenylirtes Coniin, aus Anilin und Dibutyraldehyd dargestellt, scheint ein indifferentere Körper zu sein. Ich werde dieser vorläufigen Anzeige alsbald weitere Mittheilungen folgen lassen.

Florenz, Istituto superiore, 4. December 1870.

270. C. Rammelsberg: Ueber die natürlichen Tantal- und Niobverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Fergusonit.

Fergusonit ist ein braunschwarzes Mineral aus Grönland (Kirktaursak nahe Kap Farewell) welches zuerst von Haidinger beschrieben ist. *) Es krystallisirt viergliedrig, in Quadratoktaedern mit Endkantenwinkeln von $100^{\circ} 28'$. Es giebt ein blassbraunes Pulver, und hat ein V. G. = 5,838 nach Allan, oder 5,80 nach Turner. Es ist v. d. L. unsmelzbar, wird aber blassgrün. Anfangs hielt man es für Yttrotantalit.

Der F. wurde im Jahre 1828 in Berzelius's Laboratorium von Hartwall analysirt. **) Im Jahre 1863 liess H. Rose die Analyse durch R. Weber wiederholen. ***) Das Material hatte die angegebenen Eigenschaften, jedoch nur ein V. G. = 5,612.

Im Jahre 1860 machte A. Nordenskiöld die Mittheilung, †) dass der von Berzelius als braunschwarzer Yttrotantalit untersuchte

*) Pogg. Ann. 5, 166.

**) A. a. O. 16, 479.

***) A. a. O. 118, 507.

†) Pogg. Ann. 111, 278.

Körper mit dem Fergusonit identisch sei. Die Krystalle sind von derselben Form, das V. G. wurde aber nur 4,89 gefunden.

Endlich ist an mehreren Stellen Norwegens ein ähnliches Mineral gefunden und theils Tyrit, theils Bragit genannt worden. Kenngott und Bondi zufolge haben die wenig deutlichen Krystalle die Form des Fergusonit.

Während aber der grönländische Fergusonit wasserfrei ist (nach Berzelius enthält er nur eine Spur Wasser), geben die hierher gerechneten Substanzen von Ytterby und aus Norwegen (Tyrit) 4—6 pCt. desselben, und haben demgemäss ein geringeres V. G.

Ich habe vorläufig den sogenannten F. von Ytterby und den Tyrit von Helle bei Arendal näher untersucht, und stelle die Resultate mit den früheren hier zusammen. (Nordenskiöld hatte die Metallsäure, auch die des grönländischen, welche Hartwall Tantsäure genannt hatte, als Niobsäure erkannt.

Grönland:

| V. G. | Grönland: | | |
|--------------------------------|--------------|--------------|-----------------|
| | 5,80 | 5,612 | |
| | Hartwall | Weber | |
| Nb ² O ⁵ | 47,75 | 44,84 | (V. G. = 4,893) |
| Zr O ² | 3,02 | 6,93 | |
| Sn O ² | 1,00 | 0,35 | |
| Y O | 41,91 | 38,61 | |
| Ce O | 4,68 | 3,05 | |
| Fe O | 0,31 | 1,33 | |
| U O | 0,95 | 0,35 | |
| | <u>99,62</u> | <u>99,46</u> | |

Ytterby.

| V. G. | Ytterby. | | |
|--------------------------------------|--------------|-----------------|---------------|
| | 4,89 | 5,56 | |
| | Berzelius | A. Nordenskiöld | Rg |
| Ta ² O ⁵ | — | — | 8,73 |
| Nb ² O ⁵ | 48,86 | 46,33 *) | 40,16 |
| Sn O ² , W O ³ | 2,44 | 2,85 | 0,91 |
| Y O | 36,31 | 39,80 | 30,45 |
| Ce O | — | — | } 7,80 |
| (La, Di) O | — | — | |
| Fe O | 0,47 | 0,70 | 4,09 |
| U O | 1,01 | 1,12 | 1,98 |
| Ca O | 3,07 | 3,15 | 3,40 |
| H ² O | 5,71 | 6,44 | 4,47 |
| | <u>97,87</u> | <u>100,39</u> | <u>101,98</u> |

*) V. G. = 4, 89.

Tyrit von Helle.

| | | |
|--------------------------------|--------------------|------------------------|
| V. G. | { 5,13-5,56 Forbes | |
| | { 5,555 Kenngott | |
| | Forbes | Rg |
| Nb ² O ⁵ | 44,48 | 45,00 |
| Zr O ² | 2,78 | — |
| Al O ³ | 3,55 | Sn O ² 1,05 |
| Y O | 27,83 | 30,00 |
| Ce O | 5,63 | 5,74 |
| (La, Di) O | 1,47 | 3,51 |
| Fe O | 2,11 | 1,48 |
| U O | 5,99 | 6,52 |
| Ca O | 1,68 | 2,36 |
| H ² O | 4,66 | 4,88 |
| | <u>100,18</u> | <u>100,54</u> |

Man sieht also, der grönländische F. enthält 3—7 pCt. Zr O², welche den übrigen fehlt (es ist hier auf Forbes's Analyse keine Rücksicht genommen, deren Thonerde allein dasteht). Die Cermetalle sind von Berzelius und Nordenskiöld nicht angeführt, und dürften wohl im Y stecken. Ca und Wasser fehlen dem grönländischen Mineral.

Der Tyrit zeigt, wie ich gefunden habe, beim Erhitzen ein Verglimmen und ist dann hellgrün gefärbt, verhält sich also wie der grönländische Fergusonit.

Da der letztere von mir nicht untersucht ist, so bleibt es vorläufig dahingestellt, ob er neben Niobsäure auch Tantalsäure enthält. Das V. G. seiner Metallsäure (4,89 nach Weber) deutet allerdings darauf hin.

Die Metallsäuren des F. von Ytterby aber enthalten etwa 18 pCt. Tantalsäure, wie ich mich überzeugt habe, während sich diese S. aus dem Tyrit nicht abscheiden liess.

Zur genaueren Kenntniss der Constitution dieser Mineralien und zur Beantwortung der Frage, ob sie hinsichtlich dieser übereinstimmen, bedarf es aber noch der weiteren Prüfung der als Y O bezeichneten Substanz, womit der Verfasser noch beschäftigt ist.

271. Julius Thomsen: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 8. December, verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

In seiner Replik in diesen Berichten III. p. 862 ist Hr. Alex. Naumann noch stets der Meinung, er habe das Avogadro'sche Gesetz aus der mechanischen Gastheorie abgeleitet. Es scheint demnach, dass Hr. N. meine Bemerkungen über seine Beweisführung nicht verstanden hat, und ich muss deshalb etwas ausführlicher die Unzu-

länglichkeit des Beweises darlegen. Zuvor muss ich jedoch hervorheben, dass es mir durchaus nicht daran gelegen ist, das Avogadro'sche Gesetz als ungültig zu erklären; im Gegentheil erkenne ich den bedeutenden Einfluss an, welchen diese Theorie auf die chemischen Anschauungen ausgeübt hat. Es existiren indessen mehrere Fälle (deren Zahl sich zu vermehren scheint), in welchen das Avogadro'sche Gesetz nicht mit der üblichen chemischen Theorie im Einklang steht. Solche Anomalien haben grosse Bedeutung für die fernere Ausbildung der Theorien, und man darf sie nicht als unwesentliche Phänomene betrachten. Die Theorien sind Resultate des menschlichen Denkens, die Phänomene aber die Sprache der Natur, die Wahrheit, die wir aber nicht stets ganz verstehen. Wenn zwei Theorien nicht im Einklang stehen, ist an der einen oder an beiden etwas zu berichtigen; liesse sich nun beweisen, es sei das Avogadro'sche Gesetz allgemein gültig, dann müsste man die chemischen Theorien darnach abändern. Deshalb habe ich auf die unzulängliche Beweisführung des Hr. N. bezüglich der Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes aufmerksam gemacht, damit man sich nicht bezüglich der Anomalien damit beruhigen sollte, es sei das Gesetz auf mathematische Weise erwiesen, und die Anomalien wären nur scheinbare. In der That bestehen Differenzen zwischen den beiden Theorien; sie gründlich zu beseitigen ist der Zweck der Wissenschaft. —

Es sei ein Gas von normaler Dichte, d. h. bei normalem Drucke p_0 und normaler (absoluter) Temperatur t_0 ; die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit sei n , die Masse und die Geschwindigkeit der Molecüle m und u_0 . Es ist dann nach der von Krönig und Clausius entwickelten mechanischen Gastheorie

$$p_0 = \frac{n m u_0^2}{3} = p v \dots \dots (1)$$

indem v das Volumen bedeutet, welches einem Gase von normaler Dichte bei dem Drucke p und unveränderter Temperatur t_0 entsprechen würde.

Nun ist nach den vereinten Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac bei allen Veränderungen, welchen man dieselbe Gasmenge unterwirft, indem P, V und T Druck, Volumen und absolute Temperatur bezeichnen,

$$\frac{P V}{T} = \text{Const.}$$

Wenn nun u die Geschwindigkeit der Molecüle bei der Temperatur t bezeichnet, erhält man

$$\frac{p v}{t} = \frac{n m u^2}{3 t} = \text{Const.} \dots \dots (2)$$

Es ist demnach die absolute Temperatur proportional dem Quadrate

der Geschwindigkeit, also auch der lebendigen Kraft des einzelnen Molecüls und ebenfalls der ganzen im Gase enthaltenen lebendigen Kraft.

Nehmen wir jetzt eine andere Gasart. Es sei N die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit bei normaler Dichte, M die Masse des einzelnen Molecüls und U_0 die Geschwindigkeit bei der normalen Temperatur, dann ist wie oben

$$p_0 = \frac{NMU_0^2}{3} = pv. \dots (3)$$

Es sei nun U die Geschwindigkeit bei der Temperatur t ; man erhält dann

$$\frac{pv}{t} = \frac{NMU^2}{3t} = \text{Const.} \dots (4)$$

Also ist auch für dieses Gas die Temperatur proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit, oder der lebendigen Kraft des einzelnen Molecüls oder derjenigen der ganzen Gasmenge.

Vergleichen wir aber verschiedene Gase mit einander, dann ist bei derselben Temperatur

$$nm u^2 = NMU^2 \dots (5)$$

und bei verschiedener Temperatur

$$\frac{t_1}{t} = \frac{NMU_1^2}{nm u^2} \dots (6)$$

Da nun NM und nm die Masse des Gases bedeutet, die in der Volumeneinheit unter normalem Druck und bei der normalen Temperatur oder mit andern Worten diejenige, welche in dem normalen specifischen Gewicht des Gases enthalten ist, so resultirt für verschiedene Gase die absolute Temperatur proportional der in dem normalen specifischen Gewicht der Gase enthaltenen lebendigen Kraft. Da nun ferner bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur auch die Volumina der beiden Gase gleich gross sein werden, so wird unter gleichen äusseren Umständen die lebendige Kraft gleich grosser Volumina verschiedener Gase gleich gross sein.

So weit sind wir einig; es lässt sich über diese Resultate nicht streiten, denn es sind die einfachen Consequenzen der Theorie. Nun sucht aber Herr N. zu beweisen, dass für verschiedene Gase $N = n$ sei, oder mit andern Worten, dass gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen äusseren Umständen auch eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, oder auch, dass die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase unter gleichen äusseren Umständen gleich gross sei.

In diesen Berichten II. 693 argumentirt Hr. N. folgendermassen: „Beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur bleibt diese ungeändert, unabhängig von

dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihrem Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molecularbewegungen auch bei **verschiedenen Gasen gleich gross sein.** Es fehlt aber hier der Beweis. Es lässt sich vielmehr beweisen, dass die Gleichheit der lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase keine nothwendige Bedingung für die Unveränderlichkeit der Temperatur beim Mischen gleich temperirter Gase ist.

Es werden zwei verschiedene Gase, deren auf normale Temperatur und normalen Druck reducirte Volumina a und A betragen, und deren Druck und Temperatur gleich gross, nämlich p und t , mit einander vermischt; was ist dann die Temperatur oder der Druck der Mischung bei unverändertem Volumen?

Es ist die lebendige Kraft der gemischten Gase gleich der Summe der Bestandtheile oder

$$\frac{a n m u^2 + A N M U^2}{2}$$

diese vertheilt sich bei der Reaction so, dass sämtliche Molecüle gleich grosse lebendige Kraft erhalten, denn, wie Hr. N. bemerkt, müssen alle Molecüle eines gemischten Gases dieselbe lebendige Kraft besitzen. Da nun $a n + A N$ Molecüle zugegen sind, wird die lebendige Kraft jedes Molecüls

$$\frac{a n m u^2 + A N M U^2}{2(a n + A N)} = \frac{K}{2} \dots (7)$$

und es ist demnach

$$m c^2 = M C^2 = K \dots (8),$$

indem c und C die neuen Geschwindigkeiten der entsprechenden Molecüle bezeichnen.

Im Ganzen haben wir $a + A$ reducirte Volumina Gas; jedes dieser Volumina enthält demnach $\frac{a n}{a + A}$ Molecüle des einen und

$\frac{A N}{a + A}$ Molecüle des andern Gases, deren Geschwindigkeit durch die Formel (8) gegeben ist. Ebenso wie für das einfache Gas, lässt sich für die Mischung die Grösse des Druck aus der Molecularbewegung berechnen. Die Volumeneinheit bei normalem Druck und normaler Temperatur giebt beim Drucke p und der Temperatur t der Gase das Volumen v . Es ist demnach sowohl vor als nach der Mischung der Gase die Summe der Volumina $v(a + A)$, weil das Volumen als unveränderlich betrachtet wird. Nach der Mischung sei nun der Druck p_1 und die Temperatur t_1 . Für die getrennten Gase haben wir

$$p v = \frac{n m u^2}{3} = \frac{N M U^2}{3} = t \cdot \text{Const.} \dots (9).$$

Nach der Mischung erhalten wir

$$p_1 v = \frac{a n m c^2 + A N M C^2}{3(a + A)} = t_1 \cdot \text{Const.}$$

Nun ist aber $m c^2 = M C^2 = K$; es wird dann

$$p_1 v = \frac{a n + A N}{3(a + A)} K = \frac{a n m u^2 + A N M U^2}{3(a + A)} = t_1 \cdot \text{Const.}$$

Da nun ferner $n m u^2 = N M U^2$, erhalten wir

$$p_1 v = \frac{n m u^2}{3} = \frac{N M U^2}{3} = t_1 \cdot \text{Const.} \quad (10)$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit der Gleichung (9), dann resultirt, dass

$$p = p_1 \text{ und } t = t_1,$$

oder, dass bei der Mischung von Gasen, deren Temperatur und Druck dieselben sind, die Temperatur und der Druck unverändert bleiben, selbst, wenn gleiche Volumina der Gase eine ungleich grosse Anzahl (n und N) von Molecülen enthalten. Selbstverständlich dürfen die Gase nicht auf einander chemisch reagiren.

Die oben citirte Argumentation von Hrn. Naumann ist demnach unrichtig und beweist nicht, dass $n = N$.

In den Ann. Chem. Pharm. Suppl VII. 346 argumentirt Hr. N. folgendermassen: „Es bleibt (aber) erfahrungsmässig das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe; in welchem auch die Bestandtheile der Mischung einzeln für sich diffundiren. Danach hat die Moleculargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molecularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müsste aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Molecüle beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss der Molecüle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Molecüle verschiedener Gase verschieden wäre. Daher muss die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich gross sein.“

Ich habe eben bewiesen, dass wenn bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke Gase, deren einzelne Molecüle eine verschiedene lebendige Kraft besitzen, beim Mischen ihre lebendige Kraft so ausgleichen, dass ohne Verlust an lebendiger Kraft alle Molecüle gleich grosse lebendige Kraft erhalten, dieses geschieht, ohne dass dadurch die Temperatur oder der Druck sich ändert. Wenn nun die Diffusion der gemischten Gase keine Aenderung erleidet, obgleich die Molecular-

bewegungen der einzelnen Molecüle sich geändert haben, dann ist die Sache folgendermassen zu erklären.

Abgesehen von jeder Hypothese ist es erstens völlig klar, dass die Temperatur der Gase von der Temperatur der Umgebung, des Gefässes, bestimmt wird; ändert sich die Temperatur der Wände des Gefässes, dann ändert sich auch diejenige des sich im Gefässe befindenden Gases. Diese Aenderung erklärt sich dadurch, dass die Molecüle, indem sie mit der Wand in Berührung kommen, einen Bewegungszustand empfangen, welcher der Temperatur der Wand entspricht; nach und nach kommen alle Molecüle theils unter sich, theils mit der Wand in Berührung, und es entsteht dann wieder der Gleichgewichtszustand, den wir gleiche Temperatur verschiedener Körper, hier des Gases und der Wand, nennen. Ist nun das Gas kein Gemisch, dann ist diese Reaction der Wand auf die Gasmolecüle mit dem eingetretenen Gleichgewichtszustande beendet. Ist aber das Gas ein Gemisch von verschiedenen Gasen, deren Molecüle vor dem Mischen eine ungleich grosse lebendige Kraft besitzen, nach dem Mischen aber, wie oben angenommen, gleich grosse lebendige Kraft erhalten, und ist ferner die Temperatur der Gase gleich derjenigen der Wand, dann findet doch fortwährend eine Aenderung der lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle statt. In Berührung mit der Wand empfängt jedes Molecül diejenige lebendige Kraft, welche es vor dem Mischen besass, denn die Temperatur hat sich beim Mischen nicht geändert und ist derjenigen der Wand gleich; in Berührung mit dieser nimmt das Molecül die Temperatur der Wand an, d. h. es empfängt seine ursprüngliche Geschwindigkeit oder lebendige Kraft wieder. Durch die Reaction der ungleichen Molecüle der beiden Gase gleicht sich wieder die ungleiche lebendige Kraft aus, so dass die Molecüle im Innern des Raumes gleich grosse lebendige Kraft besitzen, in Berührung mit der Wand dagegen diejenigen der ungemischten Gase. Diese Reactionen gehen selbstverständlich vor sich ohne irgend eine Aenderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens.

Nun ist aber nach Clausius (Pogg. Ann. CV. 239) die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden, nur gering gegen die Grösse des Gasvolumens, was auch ganz mit der Erfahrung übereinstimmt; denn es zeigt sich, dass verschiedene Gase sich nur langsam mischen, wenn nicht äussere Bewegungen hinzutreten. Daraus folgt dann, dass die Molecüle, die der Wand am nächsten liegen, die lebendige Kraft der ungemischten Gase besitzen müssen; allmählich, mit der Entfernung von der Wand, tritt aber das normale Verhältniss der gemischten Gase, die gleiche lebendige Kraft der verschiedenen Molecüle, hervor.

Da nun die Diffusion an der Wand vor sich geht, können nur die in der Nähe der Wand sich befindenden Molecüle daran theilnehmen; da aber diese Molecüle jedes für sich dieselbe lebendige Kraft enthalten wie die Molecüle der Gase im ungemischtem Zustande, so muss die Diffusion stattfinden, als wären die Gase im ungemischtem Zustande in dem gemeinschaftlichen Raume zugegen. Jeder Bestandtheil der Mischung wird demnach diffundiren, als wäre er allein im gemeinschaftlichen Raume zugegen.

Es resultirt demnach, dass bei der Mischung von Gasen, deren Temperatur und Druck dieselben sind, die Temperatur und der Druck unverändert bleiben; und ebenfalls bleibt das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, als wären die Gase jedes für sich im gemeinschaftlichen Raume zugegen, — selbst wenn gleiche Volumina der Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine ungleich grosse Anzahl (n und N) von Molecülen enthalten. Selbstverständlich dürfen die Gase nicht auf einander chemisch einwirken.

Die oben citirte, auf die Diffusion sich stützende Argumentation von Hrn. Naumann beweist demnach auch nicht, dass $n = N$. Da Hr. N. gleichwohl aus diesen Argumenten die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase gleich gross setzt, was dasselbe ist wie $n = N$, so führt er demnach ohne Beweis in die Formeln hinein, was eben zu beweisen war.

Es ist einleuchtend, dass hier durchaus nicht von „gewissen chemischen Anschauungen“ oder von „chemischem Gewissen“ die Rede ist; es handelt sich nur um zwei physikalische Theorien, die mechanische Wärmetheorie und das Avogadro'sche Gesetz, und es ist die Frage, ob das Avogadro'sche Gesetz eine nothwendige Consequenz der mechanischen Wärmetheorie sei. Bis auf Weiteres ist die Antwort: Nein; es verlangt nicht die mechanische Wärmetheorie, dass gleiche Volumina verschiedener Gase unter denselben äusseren Umständen eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten; es widerspricht aber anderseits diese Annahme nicht der genannten Theorie.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1870.

272. Julius Thomsen: Zur Chlorbereitung aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff.

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Abhandlung des Hrn. Henry Deacon, die mir freilich nur durch den Auszug im Chemischen Centralblatt No. 46 p. 723 bekannt ist, heisst es: „die Reaction selbst ist eine Wärmequelle, da

4 Volumina Salzsäure und 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumina Wasser und 2 Volumina Chlor geben; bei der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff werden nach Favre und Silbermann 34462 Wärmeinheiten frei, bei der Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff nur 23783, so dass die bei der Reaction auftretende Wärme 10679 Wärmeinheiten beträgt, welche vom Wasser und Stickstoff absorbirt werden; diese Wärmeentwicklung genügt, um die durch Strahlung verloren gehende Wärme zu ersetzen“.

Die Reaction ist freilich eine Wärmequelle; aber mit Rücksicht auf die Grösse täuscht sich der Verfasser. Ich verweise mit Rücksicht auf diese Frage auf das, was ich im Jahre 1854 in Pogg. Ann. Bd. 92, p. 40 mitgetheilt habe:

„Ganz anders verhält es sich, wenn zugleich Sauerstoff zugegen ist; unter diesen Umständen wird selbst Platin in Chlorplatin verändert, denn dann zersetzt der Sauerstoff den Chlorwasserstoff in Wasser und Chlor. Auch dieses stimmt mit der Theorie überein; denn es ist*)

$$(H_2 O) = 58016^{\circ}$$

$$2 (H Cl) = 47792$$

also

$$(H_2 O) > 2 (H Cl).$$

Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch den Sauerstoff (atmosphärische Luft) in Chlor und Wasser geschieht bekanntlich schon bei ziemlich niedriger Temperatur.

Während einerseits der Sauerstoff den trocknen Chlorwasserstoff zersetzt, wird andererseits das Wasser vom Chlor unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, wenn überschüssiges Wasser vorhanden ist; denn es ist

$$(H_2 O Aq) = 69488^{\circ}$$

$$2 (H Cl Aq) = 78464$$

also

$$2 (H Cl Aq) > (H_2 O Aq),$$

welches ebenfalls mit der Erfahrung übereinstimmt, und es zeigt auch der Versuch, dass die erstere Zerlegung, die des Chlorwasserstoffs durch Sauerstoff, nicht möglich ist, wenn das Gemenge eine gewisse Menge Wasserdämpfe enthält, wie es z. B. der Fall ist, wenn man atmosphärische Luft durch concentrirte Salzsäure leitet; denn hier sind die Verhältnisse nicht mehr die ursprünglichen; die Affinität zwischen dem Wasser und dem Chlorwasserstoff verhindert die Zersetzung, ganz übereinstimmend mit dem, was aus den Zahlen hervorgeht“.

Aus dem Inhalte dieses Citats geht demnach hervor, dass die

*) In meiner citirten Abhandlung sind die Zahlen für $O = 1$ angegeben; hier sind sie für $H = 1$ berechnet und die Aequivalentformeln durch Molecularformeln ersetzt.

Grösse der bei der Reaction des Sauerstoffs auf gasförmige Chlorwasserstoffsäure freiwerdenden Wärme 10224 Wärmeeinheiten für jedes Atom Sauerstoff beträgt, oder nur halb so viel Wärme als von Hrn. Henry Deacon berechnet wird; denn seine Zahl 10679 gilt für 1 Aequivalent Sauerstoff. Die Ursache ist diejenige, dass Hr. D. die bei der Bildung des Wassers sich entwickelnde Wärme in Rechnung gebracht hat, anstatt diejenige, welche die Bildung des Wasserdampfes begleitet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1870.

273. C. W. Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels.

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 8. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher (diese Ber. 1869, 202) meine Ansichten über die gepaarten Stickstoffverbindungen, worin 2 oder mehrere Stickstoffatome einander binden, kurz angeführt. Es war meine Absicht, noch einmal darauf zurückzukommen. Ich finde mich aber aus besonderen Gründen veranlasst, bis auf Weiteres diese Mittheilung aufzuschieben, um über einige Versuche, die ich zur Prüfung meiner Auffassung von den Säuren des Schwefels, und zwar besonders denjenigen, die mehr als 1 Atom Schwefel enthalten, angestellt habe, in grösster Kürze vorläufig zu berichten.

Ueber die beiden von Alters her bekannten, einfachen Säuren, die Schwefelsäure und die schweflige Säure, bin ich meines theils nie in Zweifel gewesen, weil ich's immer als einfache Thatsache gerechnet habe, dass der amphotere Schwefel, wenn er, an Sauerstoff gebunden, als Grundlage eines Säureradicales auftritt, nicht mehr wie vorher 2-atomig, sondern zu gleicher Zeit quantitativ mehratomig und qualitativ beziehungsweise positiv wirkt, gleichwie überhaupt die Steigerung des Atomwerthes eine Schwächung des an sich Negativen oder Positiven hervorzurufen scheint.*) Es sind mir also, gemäss dem zuerst von Frankland ausgesprochenen Sättigungsgesetze, die Schwefelsäure $\text{H O } \overset{\text{VI}}{\text{S}} \text{ O }^2 \text{ O H}$, die schweflige Säure $\text{H O } \overset{\text{IV}}{\text{S}} \text{ O O H}$ und das Anhydrid, in welcher Form diese Säure, gleichwie die Kohlensäure, am liebsten auftritt — augenscheinlich, weil der geringe Sauerstoffgehalt noch nicht zu entschieden sauren Eigenschaften veranlassen kann — SO^2 . Hieraus folgt auch die Zusammensetzung der Aethersäuren $\text{H O } \overset{\text{VI}}{\text{S}} \text{ O }^2 \text{ O R}$ und $\text{H O } \overset{\text{IV}}{\text{S}} \text{ O O R}$, welche letztere, gleichwie die

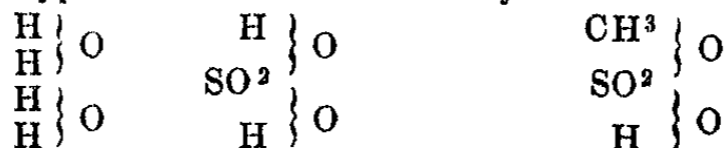
*) Z. B. Chlor treibt sehr leicht das 1-atomige halogene Jod aus seinen Verbindungen aus. Das mehratomige Chlor wird ebenso leicht aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff durch Jod ausgetrieben.

entsprechenden Aetherkohlenäuren sich sehr leicht zersetzen, und andererseits der wegen ihrer starken Bindung ausgezeichneten, durch s. g. Paarung entstandenen Sulfon- und Sulfinsäuren: $\text{H O } \overset{\text{VI}}{\text{S O}}^{\text{VI}} \text{ R}$ und $\text{H O } \overset{\text{IV}}{\text{S O}}^{\text{IV}} \text{ R}$.

Weniger einfach gestalten sich die Dinge, wenn man nach typischer Anschauungsweise den Wechsel des Atomwerthes principiell läugnet und demgemäss überhaupt die Radicale ins System aufnimmt, nicht weil sie thatsächlich als Radicale wirken, sondern weil sich die Formeln mit ihrer Beihilfe am bequemsten schreiben lassen. „Die Radicale sind nur Hilfsmittel der Betrachtung, keine existirenden Grössen.“ (Kekulé).

So schrieb z. B. Kekulé, überall das s. g. Radical SO^2 (Sulfuryl) für den Augenblick annehmend, in folgender Weise:

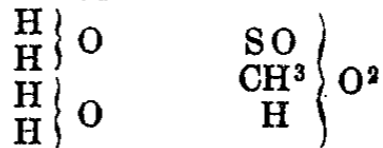
Typus Schwefelsäure Methylätherschwefelsäure*)



Typus schweflige Säure Methylschwefelsäure Formylsäure



während Carius z. B. die Methylschwefelsäure, das Thionyl SO als Radical annehmend, nach Typus



schrrieb; Ausdrücke, welche Kekulé mit den seinigen „gewissermaassen synonym“ fand. (Ann. CIV.: 138, CVI.: 152).

Die oben angeführte Auffassung Kekulé's, nach welcher also „die Ameisensäure, unter den Verbindungen des Radicals CO vollständig der schwefligen Säure unter den Sulfurylverbindungen (Radical SO^2) entspricht“, scheint noch jetzt bei der streng atomistischen Auffassung der Verbindungen die am allgemeinsten verbreitete zu sein. Es wurde also zunächst die schweflige Säure O SO mit ringförmiger Bindung der ohne Bedenken als 2-atomig angenommenen 3 Atome, ihr Hydrat $\text{H O } \overset{\text{II}}{\text{S O}} \text{ O H}$, die Schwefelsäure $\text{H O O } \overset{\text{II}}{\text{S O}} \text{ O H}$ und die Methylschwefelsäure $\text{H O } \overset{\text{II}}{\text{S O}} \text{ O R}$, wobei es natürlich noch mehr ganz

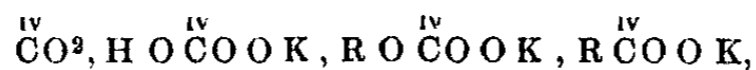
*) Des leichteren Verständnisses wegen benutze ich auch hier nicht die typischen Namen, deren Bedeutung natürlich ebenso zufällig sein muss, wie die Wahl der Radicale rein willkürlich.

gleichgültig wurde, ob man die Sulfonsäuren als Sulfurylverbindungen oder mit Carius als Aethersäuren der schwefligen Säure (der Thionylsäure) auffasste.

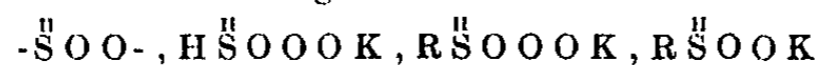
Insbesondere die bekannte Reaktion der Sulfonsäuren beim Schmelzen mit Kali gab doch bald zu der Annahme Raum, dass in diesen Säuren der Kohlenstoff an Schwefel gebunden sein müsse, was natürlich bei Annahme eines mehratomigen Schwefels von selbst folgt; so wurde die Formel: $R \overset{\text{II}}{S} O O H$, oder weil man beim Aufgeben der Gerhardt'schen Schreibweise nach Typen es nicht mehr nöthig fand, die alten Radicale so häufig wie früher zu benutzen, mit dem ganzen Schwefelsäurereste empirisch genommen, $R S O^3 H$. Man schreibt also z. B.

„Benzolschweflige Säure: $C^6 H^5 S O^2 H$, entsp. dem Aldehyd $CH^3 COH$
Benzolsulfosäure: $C^6 H^5 S O^3 H$, entsp. der Essigsäure $CH^3 CO^2 H$.“
(Kekulé Lehrb. III: 177).

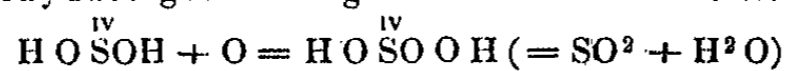
In Bezug auf diese Auffassung will ich nur bemerken, dass — ohne Rücksicht darauf, dass sich die Sauerstoffatome in der Schwefelsäure und ihren organischen Derivaten in derselben Weise binden sollen, wie im Wasserstoffsperoxyde und überdem in den sehr beständigen Sulfonchloriden Chlor an Sauerstoff gebunden sein soll — schon die auffallende Analogie zwischen der Kohlensäure und der schwefligen Säure entschieden dagegen zu sprechen scheint. Es hiesse gewissermassen der Natur Gewalt anthun, die einander in jeder Hinsicht entsprechenden Verbindungen der Typen SO^2 und CO^2 in ganz verschiedener Weise aufzufassen, und z. B. die Kohlenstoffverbindungen:



dagegen die in so auffallender Weise auch den Eigenschaften nach ähnlichen Schwefelverbindungen:



zu schreiben. Die uns jetzt durch Schützenberger bekannte hydro-schweflige Säure wäre dann nicht das bisher fehlende wahre Analogon der Ameisensäure: $H O \overset{\text{IV}}{S} O H$, sondern ein Körper ganz andern Baues. Dass jene Säure, ganz wie die Formylsäure, nur noch stärker reducirend wirkt, erklärt sich ungemein leicht bei Annahme einer aldehydartigen Bindung des intraradicalen Wasserstoffatoms:



gleichwie $H O \overset{\text{IV}}{C} O H + O = H O \overset{\text{IV}}{C} O O H (= CO^2 + H^2 O)$.

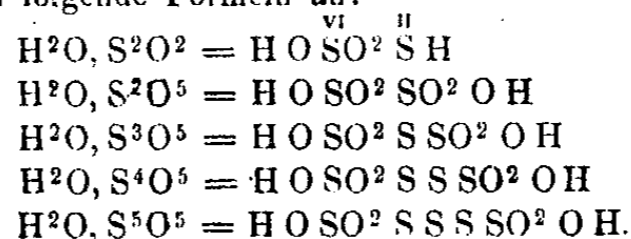
Wäre die Formel dagegen, dem indifferenten Wasserstoffsperoxyde entsprechend, $H \overset{\text{II}}{S} O O H$ zu schreiben, so sieht man kaum ein, woher das Streben kommt, noch ein Sauerstoffatom in die Kette aufzunehmen.

Schwieriger war es mit der unterschwefligen Säure und den damit verwandten schwefelreicheren Säuren in's Reine zu kommen. (Dass die Unterschweifelsäure ein doppeltes Atom $\overset{\text{VI}}{\text{S}}$, wie die Oxalsäure ein Doppelatom von $\overset{\text{IV}}{\text{C}}$ enthalte, war kaum zweifelhaft.)

Vor einigen Jahren sprach Dupré die Ansicht aus, die unterschweflige Säure sei der Formylsäure analog constituirt, also das Natriumsalz SH Na O^2 , gleichwie das formylsaure Salz CH Na O^2 (Z. f. Ch. 1867: 510 nach Chem. Soc. J.). In ähnlicher Weise drückte Odling das Verhältniss dieser Säure zu der schwefligen und Schwefelsäure durch die Formeln: $\text{SO}^2 \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{H}}}$, $\text{SO}^2 \overset{\text{HO}}{\underset{\text{H}}{\text{H}}}$, $\text{SO}^2 \overset{\text{HO}}{\underset{\text{HO}}{\text{H}}}$ aus. Schorlemmer (z. f. Ch. 1869: 627) machte nun darauf aufmerksam, dass wegen der Existenz wasserfreier Salze diese Ansichten nicht richtig sein können. Nur die Formel: $\text{Na}^2 \text{O}$, $\text{H}^2 \text{O}$, $\text{S}^2 \text{O}^2$ lässt sich durch 2 theilen, $\text{Na}^2 \text{O}$, $\text{S}^2 \text{O}^2$ aber nicht. Mit gutem Fuge wird auch die Spaltung in Schwefel und schweflige Säure als für die alte Formel beweisend angeführt. Dass wir jetzt das wahre Analogon des Formiates kennen (SH Na O^2 von Schützenberger) stellt noch mehr die Frage ganz ausser Zweifel.

Nehmen wir also die alte Formel $\text{Na}^2 \text{O}$, $\text{S}^2 \text{O}^2$ als bewiesen an, so wäre somit das hypothetische Anhydrid der Säure nicht SO , wie man im Voraus am ehesten erwarten könnte, sondern $\text{S}^2 \text{O}^2$. Aus der Sättigungscapacität folgt ferner die 2-Atomigkeit des Radicales, aber wir sind in Bezug darauf ganz im Ungewissen, ob wir das Anhydrid als Oxyd eines besonderen Radicales = SSO O , oder als Sulfid des Schwefelsäureradicales = $\text{SO}^2 \text{S}$ auffassen mögen; d. h. das Natriumsalz lässt sich entweder $\text{Na}^2 \text{O}^2 \text{SSC}$ oder $\text{Na}^2 \text{OS SO}^2$ schreiben. Ziehen wir dann unter diesen Formeln die erstgenannte vor, so ist endlich zu entscheiden, ob das SSO am ehesten dem Sulfuryle entsprechend $\overset{\text{VI}}{\text{S}} \overset{\text{H}}{\text{H}} \overset{\text{H}}{\text{H}}$ oder mehr mit der schwefligen Säure übereinstimmend $\overset{\text{IV}}{\text{S}} \overset{\text{IV}}{\text{S}} \overset{\text{IV}}{\text{S}}$ (etwa $\text{S} \equiv \text{SO}$) aufzufassen wäre.

Als ich früher (Chemie der Jetztzeit s. 157 ff. 257) mich über diese Gegenstände aussprach, zog sich bis auf Weiteres die letztere der beiden Formeln als die einfachste und die am nächsten liegende vor, und bemerkte nur, dass die Zusammensetzung gewisser Doppelsalze vielleicht eher für die Formel mit intraradicalem Schwefel sprechen könnte. In gleicher Zeit nahm ich demgemäss für sämtliche Polythionsäuren folgende Formeln an:



H. L. Buff (Lehrb.) so wie mehrere andere Chemiker haben die Säuren in ähnlicher Weise formulirt.

Nach einer Mittheilung von Richter im letzten (November-Heft s. 871) dieser Berichte giebt auch Mendelejeff jetzt dieselben Formeln. Nur ist die ganze Auffassung streng typisch gehalten. Die Säuren werden also aus den Schwefelwasserstoffen SH^2 , S^2H^2 , S^3H^2 als Typen derivirt, indem sich der Wasserstoff theilweise oder vollständig durch Sulfoxyl SO^3H („den Rest der Schwefelsäure“) substituirt; also $\text{SH}(\text{SO}^3\text{H})$, $\text{S}(\text{SO}^3\text{H})^2$, $\text{S}^2(\text{SO}^3\text{H})^2$, $\text{S}^3(\text{SO}^3\text{H})^2$.

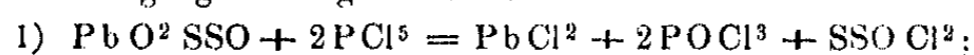
Abgesehen von der verschiedenen Auffassung des Sulfoxyles ist der Unterschied etwa derselben Art, als wenn wir ganz einfach sagen: die Salpetersäure ist eine Sauerstoffverbindung von Nitryl und Wasserstoff, oder lieber nach der Ausdrucksweise der Typentheorie, sie ist ein Nitrylderivat des Wassertypus oder, wie man es jetzt besser findet, ein Nitroxylderivat des Wasserstofftypus ($\text{H}.\text{NO}^3$).

Dass auch die schweflige Säure nach der Formel $\text{H}\text{SO}^3\text{H}$ als Sulfonsäure aufgefasst wird, stimmt ganz mit der früher besprochenen typischen Formulirung überein. Ich bemerke nur, dass die hier angeführten besonderen Gründe („die Löslichkeit der sauren Salze HSO^3M , während die neutralen MSO^3M , in welchen ein Metallatom mit Schwefel verbunden ist, unlöslich sind“) ebenso gut auf die Kohlensäure zutreffen. Man möchte also auch dem Wasserstofftypus zu Gunsten das Kalibicarbonat HCO^3K , d. h. $\text{H}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OO}\text{K}$ schreiben.

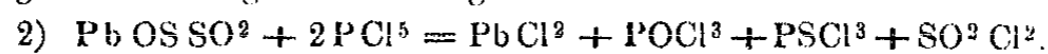
Wichtiger für meine Zwecke, als wirkliche neue Thatsachen in's Spiel bringend, war ein Aufsatz von J. Buchanan, der im Maiheft der Berichte S. 485 erschien. Um über die Constitution der unterschwefligen Säure Aufschluss zu erhalten, wurde das Bleisalz mit fünffach Chlorphosphor behandelt. Mit PbCl^2 allein als Rückstand und während HCl und SO^2 gasförmig entwichen, destillirte eine Flüssigkeit ohne konstanten Siedepunkt (bis 116^0) die mit Wasser SO^2 , HCl und H^3PO^4 unter Abscheidung von Schwefel, aber gar nicht phosphorige Säure und Schwefelsäure, als Zersetzungsproducte ergab. Der Verfasser nimmt demnach an, sie bestände aus SOCl^2 , POCl^3 und einer S-, P- und Cl-haltenden Substanz, wahrscheinlich ohngeachtet des niedrigen Siedepunktes PSCl^3 und folgert endlich aus dem ganzen Versuche: „Nur Eins steht fest, dass die Säure nicht als eine Schwefelsäure betrachtet werden kann, worin ein Hydroxyl durch ein Hydrosulfoxyl ersetzt ist. Denn, wäre dies nicht der Fall, so müsste man unbedingt mit PCl_3 , Chlorsulfoxyl SO^2Cl^2 bekommen, und folglich mit Wasser Schwefelsäure.“

Von meinem Standpunkte aus giebt allerdings dieser Versuch eine sehr wichtige Stütze für die oben besprochene Ansicht, dass die Säure vielleicht eher $\text{H}^2\text{O}^2\text{SSO}$ als $\text{H}^2\text{OS}\text{SO}^2$ sein könnte. Ver-

lief die Reaction wirklich normal, so musste nämlich nach jener Formel der Vorgang der folgende sein:



dagegen nach der gewöhnlich angenommenen Formel:

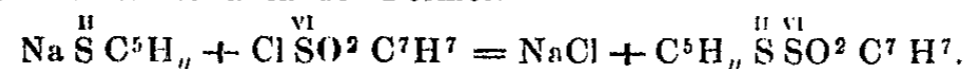


Neben POCl^3 wäre es also der Körper SSOCl^2 (sei es $\overset{\text{VI}}{\text{S}}\text{SOCl}^2$ oder $\overset{\text{IV}}{\text{S}}\text{OCl}^2$), welcher die Siede- und Zersetzungserscheinungen hervorrief. Mit Wasser muss dieser Körper, sobald er sich zersetzt, nur HCl , SO^2 und Schwefel geben: $\text{SSOCl}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{SO}^2 + \text{S}$. (Die Gegenwart von SOCl^2 ist streng genommen durch Nichts bewiesen.)

Der Versuch ist dennoch nicht ein für alle mal entscheidend. Wir wissen hinreichend, wie wesentlich die besonderen Verwandtschaften der Grundstoffe den Verlauf der Reactionen beeinflussen. Es wäre möglich, dass die beiden nach Formel 2) neben einander entstehenden Körper: PSCl^3 und $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ wegen der grossen Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff sich bei der Destillation gegenseitig umsetzen. Aus PSCl^3 und $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ könnte vielleicht POCl^3 und S^2OCl^2 entstehen, also auch bei der Formel Na^2OSSO^2 mit PCl^5 kein Chlorid der Schwefelsäure. Ein Versuch nach gleichen Aequivalenten PSCl^3 und $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ im Voraus bereitet, zusammen zu destilliren, könnte leicht darüber entscheiden.

Sei aber dem, wie es wolle, ich hatte soeben auf einem anderen Wege nach der Antwort auf die vorliegende Frage gesucht. Statt mit Buchanan die Säure durch Chlor zu zerstören, hatte ich versucht die Säure aus einer Chlorverbindung aufzubauen, aber einer der Art, dass nicht die einfache Säure selbst, sondern ein Derivat derselben entstände. Kurz, ich glaubte es für die Entscheidung der Frage besonders wichtig, wenn mir die Darstellung gelingen würde von organisch gepaarten Unterschweifligsäuren.

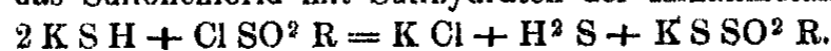
In der Vorstellung, die Aethersalze könnten mehr haltbar sein, behandelte ich zunächst Toluylsulfurylchlorid mit Natriumsulfamylat. Eine Sulfurylverbindung war hier gegeben; die Reaction konnte ganz normal verlaufen nach der Formel:



Es wäre also der Amylaether der Toluylsulfiothionsäure oder wahrscheinlich der Toluylunterschweifligen Säure.

Die Reaction ging leicht von Statten. Eine ölige Flüssigkeit wurde erhalten, woraus ich durch Zersetzung mit Baryt das entsprechende Bariumsalz zu erhalten hoffte. Die Verbindung war aber gar zu beständig, und blieb deshalb für den Augenblick nicht weiter untersucht.

Ich versuchte dann die Metallsalze direct darzustellen und behandelte das Sulfonchlorid mit Sulphydraten der Alkalimetalle:



Die Reaction geht auch hier ganz glatt. Gewöhnlich ist das Schwefelsalz leichter löslich als das Chlorkalium und wird dann eingedampft, mit Alkohol ausgezogen. Das Toluylsalz ist doch schwerer löslich und lässt sich deshalb leicht durch einige Male wiederholte Umkrystallisirung aus Wasser ganz rein erhalten.

Die Darstellung dieser Körper ist also äusserst einfach. Ihre Eigenschaften, wie schon ihre Existenz an und für sich, bieten kein geringes Interesse dar.

Bis jetzt habe ich nur die Toluylverbindungen, die, wie überhaupt die Combinationen dieses Radicales, gut krystallisiren, etwas genauer, wenn auch bei weitem nicht erschöpfend studirt.

Das Kalisalz $\text{KSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + \text{aq}$. ist ausgezeichnet krystallisationsfähig. (Das entsprechende β Salz ist äusserst leicht löslich). Ich habe Krystalle erhalten (schief rhombische) von bis nahezu 1 Zoll Breite bei einer Dicke von 2 Linien. An der Luft verlieren sie ihren Glanz nicht.

Das Natriumsalz krystallisirt in dünnen Tafeln, ganz dem toluolschwefligsauren Natron von Otto ähnelnd, weshalb mir zuerst die Vermuthung nicht fern lag, ich hätte nur dieses Salz in den Händen. Jenes Salz (so viel ich weiss früher nicht analysirt) enthält aber, nach der Formel $\text{NaOSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + 5 \text{aq}$, 12 $\frac{1}{2}$ S und 33,5 $\frac{1}{2}$ H^2O , das meinige bei nahezu gleichem Na-Gehalt nach der Formel $\text{NaSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + 2 \text{aq}$ 26 $\frac{1}{2}$ S und 14,6 $\frac{1}{2}$ H^2O .

Das Silbersalz $\text{AgSSO}^2 \text{C}^7\text{H}^7 + \text{aq}$ bildet kleine, durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnete, weisse Nadeln u. s. f.

Ich beschränke mich jedoch für jetzt auf Angabe gewisser, besonders charakteristischer, allgemeiner Merkmale dieser Salze, die über die Constitution der Verbindungen bestimmteren Aufschluss geben.

Dass hier wenigstens ein amphogenes S einerseits das intraradicale SO^2 , andererseits das Metall bindet, lässt sich ohne Bedenken aus der einfachen Bildungsweise folgern. Die Eigenschaften der Verbindungen deuten fast ebenso entschieden auf dasselbe hin.

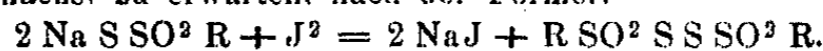
Diejenigen Salze sind also die bei weitem beständigsten, worin Metalle eingehen, die sich besonders durch starke Verwandtschaft zum Schwefel auszeichnen. Die Erdsalze werden leicht zersetzt. Die Silbersalze verändern sich kaum im Lichte und widerstehen im merkwürdigem Grade der Einwirkung verschiedener Agentien, verdünnter Alkalien und Säuren u. s. w.; das Toluylsalz z. B. kann sogar (bei einem Silbergehalt von 34,5 $\frac{1}{2}$) mit ziemlich starker Salpetersäure gekocht werden, ohne dass die filtrirte Lösung mit Salzsäure merkbar opalisirt. Ferner ist es (wenigstens beim Toluyl und Xylyl) so

unlöslich in Ammoniak, dass es auch in sehr verdünnter, stark ammoniakalischer Lösung des Alkalisalzes durch ammoniakalische Silberlösung gefällt wird, was darauf hindeutet, dass das Ammoniak die Bindung des Metalles an das amphogene Element nicht wie sonst gewöhnlich aufhebt. Es entsteht nicht: $\text{Ag NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ S SO}^2 \text{ R}$.

Für die ähnliche Zusammensetzung dieser gepaarten Körper und der anorganischen unterschwefligen Säure sprechen unter anderen folgende Umstände.

Die durch Salzsäure freigemachte unterschweflige Säure zersetzt sich leicht in schweflige Säure und Schwefel. Bei den fraglichen Säuren trifft dasselbe ein. Nur tritt natürlich auch die schweflige Säure gepaart als HOSO R auf. Der Schwefel geht zum grossen Theil als Bestandtheil gleichzeitig entstehender Nebenproducte ein.

Um über die nähere Art dieser nur schwierig genauer zu bestimmenden Körper einigen Aufschluss zu erhalten, habe ich die Alkalisalze in alkoholischer Lösung mit Jod versetzt. Statt der gepaarten schwefligen Säure war hier das indifferente Analogon der Tetrathionsäure zunächst zu erwarten, nach der Formel:



Die Analyse einer derartigen Toluylverbindung (weisse Zwillingss-Kryställchen, aus Chloroformlösung mit Aether fällbar) scheint doch eher für die Formel: $\text{R SO}^2 \text{ S S S SO}^2 \text{ R}$ zu sprechen. Es wäre ein Pentathiontoluyl, $\text{S}^5 \text{ O}^4 \text{ R}^2$ ($\text{S}^5 \text{ O}^4 \text{ R}$), etwa nach der Formel entstanden: $3 \text{ Na S SO}^2 \text{ R} + 2 \text{ J}_2 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{ NaJ} + \text{HJ} + \text{HOSO}^2 \text{ R} + \text{S}^3(\text{SO}^2 \text{ R})^2$.

Weil jedoch die analysirte Substanz, obgleich sorgfältig gereinigt und dem Ansehen nach völlig homogen, bis jetzt nur aus einer Darstellung herrührt, müssen noch weitere Versuche angestellt werden, um über die Abwesenheit freien Schwefels endgültig zu entscheiden. Jedenfalls entsteht, wie es zu erwarten war, eine Art Sulfanhydrid der Säure, das nur bei Erhitzen mit starker Kalilauge in Lösung geht.

Wie die unterschwefligsauren Alkalisalze auf Kupferoxydsalze reducierend wirken, unter Bildung von Doppelsalzen des Kupferoxyduls, so geschieht es auch bei den in Rede stehenden Säuren, welche sich eben durch diese Reaction ganz besonders auszeichnen. Die blaue Farbe verschwindet sogleich und mehr oder weniger schnell setzt sich ein rein weisses, alkalihaltiges Cuprosalz ab, z. B. das Toluylsalz in feinen Nadeln; das Amylsalz in fettglänzenden, grösseren Schuppen u. s. w. Auch diese Salze sind sehr haltbar; an der Luft zeigt sich keine Neigung zur Oxydation, die weisse Farbe geht nicht in's Blaue über.

Ich hatte viel Mühe, bei der Analyse des Toluylcuprosalzes zu einer annehmbaren Formel zu gelangen, bis ich beim Versuche, die auch rücksichtlich der einfachen Säure ziemlich schwerverständliche Reductionerscheinung zu erklären, nicht umhin konnte in dem

scheinbar ganz homogenen Körper nach der Anwesenheit eines Sulfanhydrides (das sich auch leicht mit Chloroform ausziehen lässt) zu suchen. — Wie beim Mischen von Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron neben Kupferoxydsalz der Säure auch Tetrathionsäure entstehen muss, so bildet sich bei Anwendung von NaSSO^2R neben Cuprosalz auch das Sulfanhydrid $\text{S}^4\text{O}^4\text{R}^2$ oder $\text{S}^5\text{O}^4\text{R}^2$.

Auch Quecksilberchlorid giebt überhaupt schwerlösliche, in Alkohol (wie z. B. das Amylsalz) leichter lösliche weisse Fällungen. Die Cadmiumsalze sind weniger schwerlöslich und krystallisiren im Allgemeinen gut, z. B. das Phenylsalz in langen seideglänzenden, feinen Nadeln.

Diese kurzen Andeutungen mögen genügen, um wenigstens die Existenz gepaarter Sulfosäuren ausser Zweifel zu stellen, die sich als Derivate der unterschwefligen Säure auffassen lassen. Die Formel HSO^2OH der einfachen Säure ist damit jedenfalls sehr wahrscheinlich gemacht, aber allerdings hinsichtlich der Reaction von Buchanan doch nicht hinreichend bewiesen.

In Bezug auf die nähere Beschreibung dieser neuen Reihe von Körpern ist natürlich diese Mittheilung als ganz vorläufig zu betrachten, und behalte ich mir die weitere Untersuchung derselben vor.

Zur Vervollständigung dieser Mittheilung über die gepaarten Säuren des Schwefels, die allerdings eben so viele sein könnten wie die einfachen Säuren selbst, erlaube ich mir noch einige Bemerkungen zuzufügen.

Die gepaarten Schwefligsäuren sind schon nach verschiedenen Methoden dargestellt, von Hobson durch R^2Zn und SO^2 , wobei die Verbindung durch einfache Addition entsteht — die „trithionige Säure“ hat sich bekanntlich nicht bestätigt, von Kalle und Otto durch Reduction des Sulfonchlorides mittelst Zinkäthyl oder Natriumamalgam, indem das Chlor, ohne Ersatz von Aethyl oder Natrium weggenommen wird, während zu gleicher Zeit ein positives Radical Zn oder Na vorhanden ist, um dem immer noch möglichen entschieden sauren Complex entgegen zu wirken.

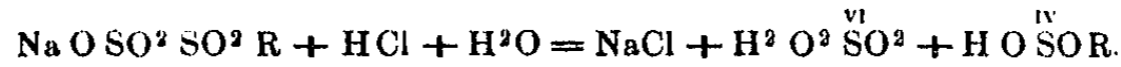
Ich bemerke hierzu nur, dass auch schwefligsaures Alkali zur Reduction des Chlorides angewandt werden kann. Z. B. Toluylsulfonchlorid, durch Erwärmen mit Natriumsulfit in Lösung gebracht, giebt mit Salzsäure versetzt ein Krystallmagma von toluylschwefliger Säure. Die amylschweflige Säure habe ich in derselben Weise (so wie durch Zersetzung des Amylhyposulfites) dargestellt, um sie gelegentlich etwas genauer zu untersuchen. Jedenfalls gebe ich jedoch der Methode von Otto den Vorzug.

Obiger Versuch wurde eigentlich nur angestellt, um möglicherweise, gemäss der Methode Strecker's und Gräbe's zur Darstel-

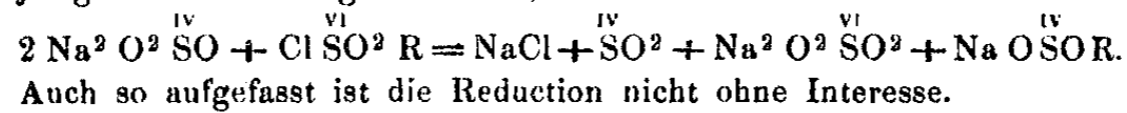
lung der Sulfonsäuren, die noch fehlenden gepaarten Unterschweifelsäuren zu erhalten, deren Entstehung in dieser Weise allerdings viel wahrscheinlicher war, als in der von Otto (Ann. 145,25) vorgeschlagenen durch Oxydation der gepaarten schwefligen Säuren mittelst Mangansuperoxyd. (Nur die einfach wirkende Säure — das freie Sulfurylradical — kann in dieser Weise durch Vermittelung des Metalloxydes sich selbst binden). Nach Strecker's Methode konnte der Vorgang sein:



und bei Zusatz von Salzsäure:



Das durch Alkohol ausziehbare Product der ersten Einwirkung habe ich jedoch noch nicht mit genügender Sorgfalt untersucht, und muss also bis auf weiteres unentschieden lassen, ob die gepaarten Unterschweifelsäuren unter den gegebenen Umständen, so wie überhaupt, wirklich existenzfähig sind oder nicht — d. h. ob das schwefligsaure Salz hier in derselben Weise wie auf Chloride der Kohlenstoffradicale wirkt, oder einfach das gepaarte Radical der Schwefelsäure zu demjenigen der schwefligen reducirt, nach der Formel:



Auch so aufgefasst ist die Reduction nicht ohne Interesse.

Ebenso muss ich noch unentschieden lassen, ob die oben besprochene Methode zur Darstellung gepaarter Unterschweifelsäuren und gepaarter Polythionsäuren anwendbar ist oder nicht. Jedenfalls scheidet sich bei Behandlung von Sulfonchloriden mit mehrfach Schwefelkalium viel Schwefel ab, und das farblose Salz hat die äusseren Eigenschaften der gepaarten unterschweifligsauren Salze. Möglicherweise existiren die gepaarten Polythionsäuren nur in der Form von Anhydriden eines vorzüglich symmetrischen Baues. Weitere Versuche werden darüber entscheiden.

Lund, Ende November 1870.

274. E. Lenssen: Chemische Untersuchung der Beeren der Berberis vulgaris, und das Vorkommen von Essigsäure (nach Hermbstädt*) in denselben.

(Eingegangen am 14. December.)

Die Früchte der Berberis vulgaris wurden am 8. September d. J. abgepflückt und nach der Methode von Fresenius **) untersucht. — Die Beeren waren beinahe vollreif, hochroth. — 50 Grm. abgewogen, zerdrückt, gepresst und auf das Colatorium gebracht, gewaschen,

*) Erdm. Journ., Bd. 17, S. 225.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 104, S. 219.

wieder zerdrückt und mit Wasser behandelt, bis Lacmuspapier nur noch kaum bemerklich reagirte, gaben 1000 CC. Filtrat, die löslichen Bestandtheile enthaltend. Die Untersuchung des Filtrats ergab:

1. Säurebestimmung mittelst titrirter Natronlauge (100 CC. derselben 7.217 Grm. Aepfelsäurehydrat entsprechend). 10 CC. Natronlauge neutralisirten 218.0 CC. Filtrat, entsprechend 6.62 % Aepfelsäurehydrat.

2. Zuckerbestimmung: 20 CC. titrirter Cyanquecksilberlösung (entsprechend 0.05 Grm. Traubenzucker) erforderten 28.0 CC. Filtrat. Hiernach berechnet sich 3.57 % Traubenzucker.

3. Bestimmung des Gesammtrückstandes des Löslichen: 200 CC. Filtrat wurden in der Platinschale abgedampft, der Rückstand bei 100° C. getrocknet, bis sich constantes Gewicht zeigte = 1.3035 Grm. d. i. 13.03 % fester Rückstand.

4. Aschebestimmung: Obiger Rückstand von 200 CC. eingeäschert, gab 0,0960 Grm. = 0,96 % Asche.

5. Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen: 200 CC. Filtrat wurden im Wasserbade zur Trockne abgedampft, zur Bestimmung des Stickstoffs mittelst Natronkalk aufgenommen und das Ganze nach der Mischung in ein Verbrennungsrohr gebracht, wo 10 CC. titrirter Schwefelsäure vorgeschlagen waren. (10 CC. Schwefelsäure enthielten 0.4810 Grm. SO_3 und neutralisirten genau 11.16 CC. Natronlauge.) Zurücktirt wurden 10.1 CC. Natronlauge, so berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 0.0798 % und nach dem Verhältniss 15.5:100, berechnen sich somit die stickstoffhaltigen Substanzen zu 0.51 %.

Der Gesamtgehalt des Löslichen in Procenten beträgt nach 3) 13.03.

| | |
|--|--------|
| Darin an Traubenzucker | 3.57 % |
| freie Säure | 6.62 % |
| stickstoffhaltige Substanzen | 0.51 % |
| Asche | 0.96 % |

6. aus der Differenz, = Grm. 1.37, ergaben sich die löslichen Pektinkörper zu 1.37 %.

Der unlösliche Theil der 50 Grm. Beeren wurde bei 100 % andauernd getrocknet, bis derselbe constantes Gewicht zeigte, und wog derselbe sodann 6.1450 Grm.

Die Kerne wurden von den Schalen mechanisch getrennt und gewogen.

7. Dieselben ergaben 4.0200 Grm. = 8.04 % Kerne. Für Cellulose und Pektose blieben somit noch 2.125 Grm.

8. Die Gesamt-Asche des Unlöslichen von 50 Grm. Beeren wog 0,1785 Grm. = 0,357 % Asche.

9. Für die Bestimmung der Pektose wurden 50 Grm. Beeren mit wenig Wasser zerquetscht, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th.

SO₃H O und 20 Th. HO) versetzt und mehrere Tage bei mässiger Temperatur digerirt, so lange, bis alle Pektose gelöst und die möglichst reine Cellulose, sammt Kernern zurückblieb. Die letzteren wurden sodann mechanisch entfernt. Die Cellulose, bei 100° getrocknet, wog 1.2765 Grm., sonach 2.55% Cellulose. Pektose und Cellulose von 50 Grm. Beeren wogen nach

7. = 2.1250 Grm.

Cellulose nach 9. = 1.2765 -

10. Sonach Pektose = 0.8485 Grm. = 1.69% Pektose.

Die Analyse ergibt für die Früchte der Berberitze folgende Zusammensetzung:

| | |
|--|-----------------|
| Fruchtzucker | 3.57 |
| freie Säure | 6.62 |
| Pflanzeneiweiss | 0.51 |
| Lösliche Pektinkörper | 1.37 |
| Asche | 0.96 |
| Gesamt-Antheil des Löslichen | 13.035 |
| Kerne | 8.04 |
| Schale und Cellulose | 2.56 |
| Pektose | 1.69 |
| Asche des Gesamt-Unlöslichen | (0.357) |
| Antheil des Unlöslichen | 12.290 |
| Wasser | 74.675 |
| | <u>100.000.</u> |

Bei der Untersuchung des Saftes der Beeren konnten Weinsten- säure und Citronensäure nicht nachgewiesen werden, und wurde deshalb in der Analyse die Säure als Aepfelsäurehydrat ausgedrückt. Eine Angabe Hermbstädts, wonach der Saft der Beeren der Berberitze freie Essigsäure enthalten soll, fand ich in keinem einzigen Versuche bestätigt. Eine andere flüchtige, aromatische Säure liess sich dagegen erkennen, und erinnerte die deutlich saure Reaction des zuerst übergehenden Destillationsprodukts und die mit ammoniakalischer Silberlösung eintretende flockige Fällung und rasche Bräunung dieses Niederschlags am Licht an das bei der Destillation der Vogelbeeren sich bildende flüchtige Vogelbeeröl^{*)}. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob diese neue Säure identisch mit der Vogelbeersäure ist.

Die Analyse der Beeren der Berberitze zeigt einen sehr hohen Gehalt an freier Säure und einen verhältnissmässig niederen Gehalt an Pektinkörpern.

Da die Beeren nur Aepfelsäure enthalten, so bieten sie ein geeignetes Material für die Darstellung dieser Säure dar, sind beispiels-

^{*)} A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. u. Pharm., 110, 128.

weise geeigneter als die Vogelbeeren, welche meist zur Darstellung der Aepfelsäure empfohlen werden. Beeren dieser letzteren, welche am 10. October d. J. gepflückt waren, enthielten nach einer vorgenommenen Bestimmung 1.58 $\frac{g}{g}$ Aepfelsäurehydrat. Hiermit stimmt die Angabe Winklers*) überein, wonach 22.7 Th. Vogelbeeren 1 Th. äpfelsaures Bleioxyd lieferten, also 1.50 $\frac{g}{g}$ Aepfelsäurehydrat enthielten.

275. W. Knop: Einige weitere Mittheilungen über Spaltungsproducte der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 18. December.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass die Substanz, welche bei der Auflösung von Eiweiss in Weinschwefelsäure und den verwandten sauren Aethern entsteht, mit Chlor und Brom in Wasser unlösliche Körper gäbe, die einer weiteren Untersuchung werth zu sein schienen. Ich habe seitdem bei Fortsetzung der Arbeit einige Resultate erhalten, welche sich präciser ausdrücken lassen als die früheren, auch den Weg der Darstellung der Substanz, von der man bei der Untersuchung ausgeht, noch vereinfachen können, so dass ich Veranlassung nehme, meine vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand noch durch folgende Bemerkungen zu erweitern.

Zur Umwandlung eines Eiweisskörpers befeuchtet man 200 Grm. des Pulvers desselben mit Chloroform und übergiesst es darauf sogleich mit 300 Cub. Centimeter Schwefelsäurehydrat, mischt gut, und lässt 12—24 Stunden stehen. Die Eiweisssubstanz ist nun zu einer Gallere aufgequollen, die sich in 300 Cub. Cent. Wasser, Holzgeist Weingeist oder Fuselöl in kurzer Zeit löst, wenn man das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Ob die mit Wasser und den einzelnen Alkoholen erhaltenen Lösungen dasselbe Umwandlungsproduct enthalten, habe ich noch nicht untersucht, bisher habe ich meistens Weingeist zur Verdünnung der schwefelsauren Masse angewandt.

Nach vollständiger Lösung der Gallere in der Schwefelweinsäure verdünnt man mit 400 Cub. Centim. Wasser, und erhält die Mischung in offener Schale mehrere Tage auf einer Temperatur zwischen 90 und 95°, indem man das verdunstete Quantum Aether, Weingeist und Wasser durch ferneren Zusatz von Wasser wieder ersetzt. Auf solche Weise scheint die überschüssige Schwefelweinsäure vollständig zerlegt und beseitigt zu werden.

Darauf verdünnt man den Rückstand mit vielem Wasser, sättigt mit Kalkhydrat, erhitzt mit Thierkohle, und fällt mit (50 Gramm) Baryhydrat alle Schwefelsäure, die noch an Kalk gebunden ist, aus. Das Filtrat enthält, als erstes Spaltungsproduct Ammoniak. Es

*) Jahrb. f. pract. Pharm. I. 13.

wird darauf noch mit Aetzammoniak und so viel kohlen-saurem Ammoniak versetzt, dass der Kalk und Baryt so vollständig als möglich ausgeschieden werden. Darauf dunstet man ein und lässt den Syrup mehrere Tage lang stehen. Man erhält nun als zweites Spaltungs-product Leucin. Man verdünnt den Syrup mit sehr wenig Wasser, filtrirt das Leucin ab, versetzt das Filtrat mit absolutem Alkohol, bis bei fernerm Zusatz amorphe Flocken zu erscheinen beginnen, lässt längere Zeit stehen und filtrirt wiederum, und wiederholt dieses Verfahren, bis man beim Concentriren bis zum Syrup kein Leucin mehr erhält.

Dieser letztere enthält nun im Wesentlichen das dritte Spaltungs-product der Eiweiss-substanz in Verbindung mit Natron (vom Kochsalzgehalt des Eiweisses herrührend) und Ammoniak. Dieser dritte Körper beträgt der Gewichtsmenge nach am meisten unter allen den Körpern, welche bei dieser Behandlung erzeugt werden.

Das Ammoniak kann man leicht, je für den Zweck, durch Natron, Kalk, Baryt etc. ersetzen.

Alle diese Verbindungen enthalten einen geschwefelten organischen Körper, alle riechen beim Eindunsten ihrer Lösungen schwefelig-zwiebelartig und beim Verbrennen auf dem Platinblech wie angeröstetes Horn.

Chlor und Brom geben damit in Wasser unlösliche Körper. Am reinsten erhält man eine Verbindung dieser Reihe, wenn man die Kalk-Verbindung in Salzsäure und Wasser löst, die Lösung zum Sieden erhitzt und nun nach und nach viel chlo-saures Kali hinein-trägt.

Um Andern Zeit und Mühe zu ersparen, bemerke ich indessen, dass dabei stets ein grosses Quantum der ursprünglichen Substanz tiefer und keineswegs in netter Art und Weise zersetzt wird, sowie, dass die Resultate auch nicht besser ausfallen, wenn man die ursprüngliche Substanz mit freiem Chlor, oder Brom, oder Chlorphosphor, Chlorantimon, oder Chlorbenzoyl und Chloracetyl behandelt.

Dagegen habe ich nun kürzlich gefunden, dass Chlorschwefel eine merkwürdige Reaction auf jene Substanz ausübt. Der concentrirte Syrup sowohl, wie der mit Wasser verdünnte, zersetzt sofort den Chlorschwefel (ich habe bis jetzt nur erst mit dem Halbechlorschwefel gearbeitet), und man erhält dabei als Hauptproduct eine blass schwefelgelbe Substanz, ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol, die, mit Schwefelsäure übergossen, sofort Salzsäure entwickelt, und beim Erhitzen mit etwas conc. Schwefelsäure stark verkohlt und reichlich Schwefel ausscheidet.

Die Reaction des Chlorschwefels auf die geschwefelte Eiweiss-substanz ist heftig, es entweichen stürmisch Gase, aber es tritt dabei keinerlei Verkohlungs ein. Die geschwefelte Substanz glaube ich rein erhalten zu können, die durch Chlorschwefel daraus abgeleitete lässt

sich durch Schwefelkohlenstoff von etwas freiem Schwefel und durch Wasser und Alkohol von anderen Nebenproducten reinigen.

Da alle diese Körper aber amorph sind, so werde ich dieselben wiederholt darstellen und analysiren müssen. Um die dazu erforderliche Zeit zu gewinnen, habe ich mich zu dieser weiteren Mittheilung entschlossen, aus welcher vorläufig wenigstens die Methode ersichtlich ist, zu der meine bisherigen Arbeiten behufs Spaltung der Eiweisskörper geführt haben. Ich behalte es mir vor, mit der Zeit sämtliche Eiweisskörper und verwandte Substanzen, wie Leim, Horn etc. der gleichen Prüfung zu unterwerfen.

Leipzig, den 17. December 1870.

Correspondenzen.

276. O. Meister, aus Zürich am 12. December.

Sitzung vom 7. November 1870.

Hr. Dr. Tuchschnid theilte die Resultate einer Obstweinuntersuchung mit. Der Obstwein dient hier häufig zur Verfälschung von schlechteren Weinsorten, ohne dass man bis jetzt im Stande war, diese Verfälschung mit einiger Sicherheit zu ermitteln. Bei der Vergleichung der Zusammensetzung der Obstweine mit derjenigen der Traubenweine ergibt sich eine grosse Differenz im Aschengehalt dieser Getränke. Der Obstwein enthält im Mittel aus zahlreichen Bestimmungen 0.11 bis 0.40 pCt. Ca CO_3 , während der Kalkgehalt des Traubenweins höchstens 0.049 ausmacht. Es lässt sich gestützt hierauf das Minimum des Zusatzes von Obstwein zu Traubenwein berechnen.

Ist nämlich w die Anzahl der CC. Wein, die in 100 CC. eines Gemisches beider Getränke enthalten sind; t die Anzahl CC. Obstwein und a die gefundene Menge Ca CO_3 , so ist:

$$a(t + w) = 0.04w + 0.1t$$

$$t = 100 - w,$$

wenn 0.04 das Maximum des Kalkgehaltes von Wein und 0.1 das Minimum des Kalkgehaltes von Obstwein bezeichnet

$$t = \frac{100a - 4}{0.06} \quad w = \frac{10 - 100a}{0.06}$$

Die Bestimmung des Kalks wird nach den gewöhnlichen analytischen Methoden ausgeführt.

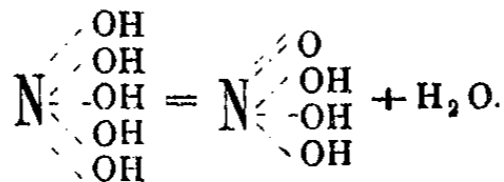
Hr. Prof. Wislicenus entwickelte seine Ansichten über die Natur der wässrigen Säuren, vorzugsweise der Salpetersäure. Durch Dalton wurde bekanntlich zuerst nachgewiesen, dass bei der Destillation von mit Wasser versetzter Salpetersäure der Siedepunkt über

den der beiden Gemengtheile steigt und bei etwa 120° stationär bleibt, wo dann ein Destillat von der constanten Dichte 1.42 übergeht. Mitscherlich fasste dasselbe zuerst als chemische Verbindung nach bestimmten Verhältnissen auf und gab ihm die Formel $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, während Smith, Bineau und andere den Ausdruck $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ für richtiger hielten. Roscoe zeigte indessen, dass die Zusammensetzungsverhältnisse jenes Destillats nicht nur keiner dieser Formeln entsprechen, sondern selbst je nach der durch Druckänderung variirten Siedetemperatur selbst verändert werden. Aehnliches wurde von demselben Forscher für die wässrigen Halogenwasserstoffsäuren und für Ameisensäure ermittelt. Roscoe bezweifelt auf Grund dieser Resultate die Existenz von bestimmten chemischen Verbindungen der Säuren mit Wasser, sieht die unverändert destillirenden wässrigen Säuren vielmehr als blosse Gemische beider an, „deren Bestandtheile bei der (jeweiligen) Siedetemperatur in dem nämlichen Verhältnisse in Dampf übergehen, in welchem sie in der Flüssigkeit enthalten sind“.

Nach Wanklyn, Berthelot und anderen finden solche Verhältnisse in der That bei Gemengen nicht chemisch auf einander wirkender Flüssigkeiten statt. Die Roscoe'sche Interpretation erscheint indessen für die wässrigen Säuren nicht zureichend, da bei ihrer Bildung sehr intensive Wärmentswicklung stattfindet und die Siedepunkte wesentlich höher, als die der sogenannten wasserfreien Säure und des Wassers liegen. Die wässrigen Säuren von constantem Zusammensetzungsverhältniss bei der Verdampfung erscheinen danach vielmehr als die Producte sehr intensiver Affinitätswirkungen. Nach dem neuen Standpunkt unserer Kenntniss über die Natur der Dissociationsvorgänge, wie sie zuerst in eleganter Weise von Pfaundler entwickelt und von Naumann in manchen Punkten weiter ausgebaut worden ist, ergibt sich vielmehr für die von Roscoe gefundenen Thatsachen eine andere, weit einfachere Erklärung.

Die von Roscoe für die Zusammensetzungsverhältnisse unverändert verdampfender wässriger Salpetersäure gefundenen Resultate zeigen, dass dieselben den für die Mitscherlich'sche Formel berechneten Zahlen um so näher kommen, je niedriger die Verdampfungstemperatur gehalten wird (64 pCt. HNO_3 bei 13° gefunden gegen 63.64 pCt. berechnet), während höhere Temperaturen stets concentrirtere Säure liefern. Es existirt also gegen 0° die Verbindung $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche Wislicenus mit Geuther als Nitrogenpentahydrat $\text{N}(\text{OH})_5$ auffasst, wirklich. Schon bei wenig höherer Mitteltemperatur dagegen erreichen und überschreiten die Temperaturen einiger Molecüle die Dissociationstemperatur und zerfallen unter Wasserabspaltung, aber selbst bei 120° hat der Dissociationsprocess noch nicht die ganze Masse ergriffen. Ein Zerfall des Nitrogenpentahydrats in Salpetersäure und $2\text{H}_2\text{O}$ indessen kann -- wenigstens so

lange die Masse flüssig bleibt — nicht stattfinden, es müsste sonst die weit leichter als Wasser verdampfende Salpetersäure in grösserem Betrag als ersteres aus dem Verdampfungsrückstände entfernt werden, also mit steigender Temperatur dieser sich verdünnen. Die gegen-
theilige Thatsache findet nun darin ihre Erklärung, dass beim Zerfall des Nitrogenpentahydrats zunächst nur ein Wassermolecül abgespalten wird, wobei das der gewöhnlichen Phosphorsäure entsprechende Nitro-
trihydrat (dessen Siedepunkt auch oberhalb 100° liegen muss), ent-
steht:



Das Wasser wird schneller als die beiden Stickstoffhydrate ver-
dunsten und demnach der Säurerückstand um so concentrirter wer-
den, je mehr von der Verbindung $\text{NO}(\text{OH})_3$ durch Dissociation von
 $\text{N}(\text{OH})_5$ entsteht. Für ersteres berechnet sich der Gehalt von HNO_3
zu 77.78 pCt. Es lassen sich nun für die von Roscoe in Salpeter-
säuregehalt A angegebenen Verdampfungsrückstände leicht als Ge-
mische der beiden Polyhydrate berechnen. Aus den Gleichungen
 $x + y = 100$ und $x \cdot 0.6364 + y \cdot 0.7778 = A$, wo x die Procentmenge
von $\text{N}(\text{OH})_5$, y die von $\text{NO}(\text{OH})_3$ bedeutet, ergibt sich

$$x = \frac{77.78 - A}{0.1414} \quad \text{und} \quad y = \frac{A - 63.64}{0.1414}$$

Danach sind die Roscoe'schen Verdampfungsrückstände (Ann.
d. Chem. Pharm. CXVI, 204)

| | | Gehalt an | | Gemische von | |
|---|--------------------|----------------|-------------------------|----------------------------|-----------|
| | | HNO_3 | $\text{N}(\text{OH})_5$ | $+ \text{NO}(\text{OH})_3$ | |
| | bei Druck | Temperatur | | | |
| durch | 1220 ^{mm} | ? | 68.6 pCt. | 64.9 pCt. | 35.1 pCt. |
| Sieden | 735 | 120.5° | 68.0 " | 69.2 " | 30.8 " |
| erhalten | 150 | ? | 67.6 " | 72.0 " | 28.0 " |
| | 75 | 70° | 66.7 " | 78.4 " | 21.6 " |
| Beim Durchleiten eines trockenen Luftstromes | erhalten | 100° | 66.2 " | 81.9 " | 18.1 " |
| | | 60° | 64.5 " | 93.9 " | 6.1 " |
| | | 13° | 64.0 " | 97.5 " | 2.5 " |

Dieselben Anschauungen auf die organischen Säuren der Reihe
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ angewendet, werden für die Producte ihrer Vereinigung
mit Wasser die Formeln $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{C}(\text{OH})_3$
ergeben, für welche letztere Annahme die Existenz des sogenannten
Orthoameisensäureäthers spricht. Auch diese Polyhydrate beginnen
schon bei mässiger Temperatur zu zerfallen, indem hier die den Sal-
zen zu Grunde liegenden Säuren und Wasser entstehen. Bei der
Ameisensäure liegt der Siedepunkt des Polyhydrates entschieden über

dem des Monohydrates — die Dissociationstemperatur jedenfalls noch höher. Diese beiden Umstände bedingen die Unmöglichkeit aus wässriger Ameisensäure das Monohydrat durch Destillation zu gewinnen. In ähnlicher Weise wie oben ergibt sich aus Roscoe's Zahlen

| bei Druck | Siedetemperatur | Gehalt an Gemisch von | | |
|-------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------|-----------|
| | | CH ₂ O ₂ | CH(OH) ₃ | + CHO(OH) |
| 760 ^{mm} | 107.1 ^o | 77.5 pCt. | 80 pCt. | 20 pCt. |
| 1350 " | 124.1 ^o | 80.0 " | 71.1 " | 28.9 " |
| 1830 " | 134.6 ^o | 83.2 " | 59.8 " | 40.2 " |

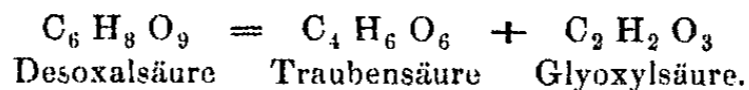
Für Essigsäure und Valeriansäure dagegen scheinen die Dissociationstemperaturen im Vergleich zu den Siedepunkten wesentlich tiefer zu liegen, weshalb aus wässriger Essigsäure stets Eisessig, aus wässriger Valeriansäure (C₄H₉(OH)₃) noch leichter die einbasische Valeriansäure erhalten werden kann.

Der Vortragende wird auf Grund eigener Untersuchungen in dieser Richtung später Mittheilungen über andere wässrige Säuren folgen lassen.

Sitzung vom 21. November 1870.

Herr Heinrich Brunner, Assistent am analytischen Laboratorium des Polytechnikums hat die „Desoxalsäure“ einem genaueren Studium unterzogen; über diese Untersuchung, die er zum Gegenstand seiner Inaugural-Dissertation machen wird, gab Hr. Brunner der Gesellschaft einen interessanten Bericht, von dem ich hier nur das Hauptsächlichste kurz wiedergeben kann.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäure-Aethyläther erhielt Hr. Brunner wesentlich von den Löwig'schen Angaben abweichende Resultate. Zunächst ist es ihm nicht gelungen Löwig's Vermuthung, dass in dem von Desoxalsäureäther befreiten wässrigen Rückstand sich gährungsfähiger Zucker befinde, zu bestätigen, sodann bewies er durch vielfache analytische Belege, dass die Desoxalsäure nicht die Formel C₅H₆O₈, sondern C₆H₈O₉ habe und dass dieselbe eine sechsatomig-dreibasische Säure sei, welche unter Umständen aber 4 Atome Base aufnehmen könne, eine Erscheinung, die auf die Analogie mit der Glyoxylsäure zurückgeführt wurde. Die Desoxalsäure, welche durch Zersetzung ihres Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt wurde, konnte nicht als solche erhalten werden, indem ihre wässrige Lösung beim Eindampfen sich zersetzt; es spaltet sich die freie Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure nach der Gleichung:



Die Formel der Desoxalsäure wurde aus ihren Salzen ermittelt.

Der Desoxalsäure-Aethyläther C₆H₈(C₂H₅)₃O₉ existirt

in zwei isomeren Modificationen, in schön ausgebildeten wasserhellen anorthischen Krystallen und als nicht krystallisirender Syrup.

Um das Amid der Desoxalsäure zu erhalten, wurde trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Desoxalsäureäther geleitet; nach einigem Stehen bildete sich in der ammoniakalischen Lösung eine prachtvoll zinnoberrothe unkrystallinische Masse, die aus mehreren Körpern zu bestehen scheint, deren Studium aber noch nicht vollendet ist.

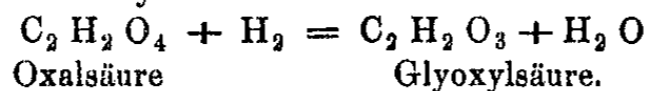
Das Ammoniumsalz der Desoxalsäure $C_6 H_5 (NH_4)_3 O_9 + H_2 O$ aus dem Bariumsalz durch Behandeln mit Ammoncarbonat dargestellt, schießt in farblosen, bis anderthalb Linien grossen Krystallen an, die leicht zersetzbar sind.

Das Bariumdesoxalat wird erhalten durch Kochen einer wässrigen Lösung von Desoxalsäureäther mit überschüssigem Bariumhydrat; es bildet ein weisses unkrystallinisches Salz von der Formel $C_6 H_4 Ba_2 O_9 + 3 H_2 O$.

Das aus dem Ammonsalz mit Bleizucker dargestellte Bleidesoxalat ist ebenfalls ein weisses unkrystallinisches Salz von der Zusammensetzung $C_6 H_4 Pb_2 O_9 + 2 H_2 O$.

Das Silberdesoxalat $C_6 H_4 Ag_4 O_9 + H_2 O$ durch Zersetzen des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, wird, selbst im zerstreuten Tageslicht äusserst leicht zersetzt, indem sich, besonders im feuchten Zustand, das Silber wie bei der Reduction durch Aldehyd spiegelartig an den Gefässwandungen ablagert.

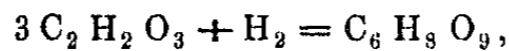
Die Bildung der Desoxalsäure aus der Oxalsäure durch Wasserstoff lässt sich auf folgende Weise erklären: Zunächst wird Oxalsäure zu Glyoxylsäure desoxydirt.



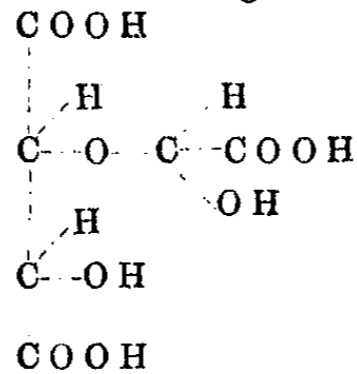
Aus der Glyoxylsäure, deren Aldehydnatur von Debus nachgewiesen ist, entsteht dann Desoxalsäure durch Zusammenlagerung von

3 Moleculen und Umwandlung der Aldehydgruppe $\begin{array}{c} C=O \\ | \\ H \end{array}$ in $\begin{array}{c} CH \\ | \\ OH \end{array}$

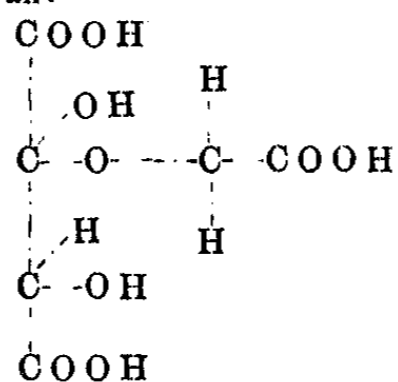
durch Anlagerung von H



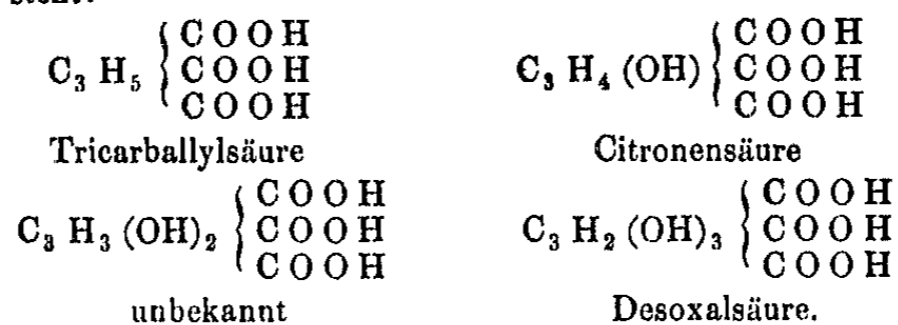
woraus sich für die Desoxalsäure folgende Structurformel ergibt:



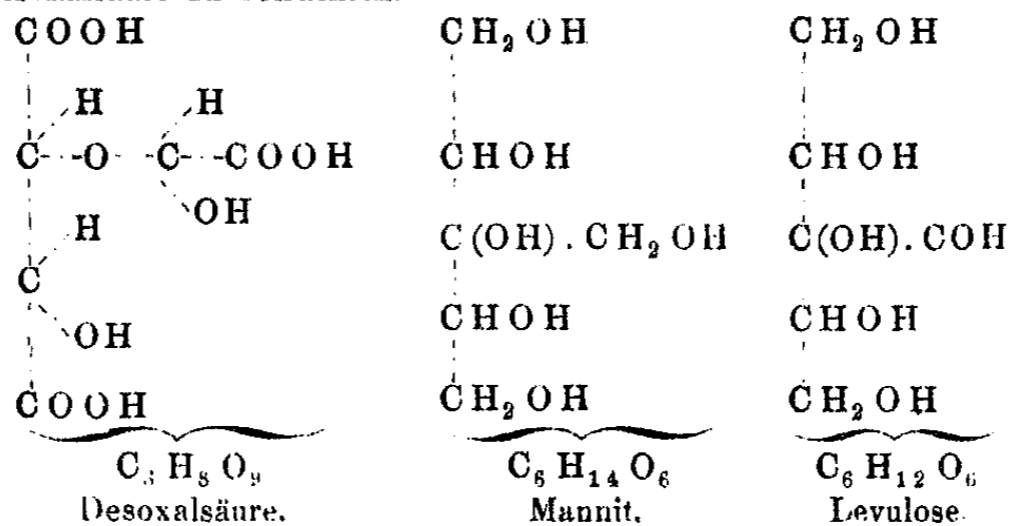
Für die isomere Desoxalsäure, die in der syrupförmigen Modification des Desoxalsäureäthers anzunehmen ist, nimmt der Vortragende folgende Constitution an:



Die Desoxalsäure lässt sich als eine Dioxycitronensäure betrachten, indem sie in naher Beziehung zur Tricarballylsäure und Citronensäure steht:



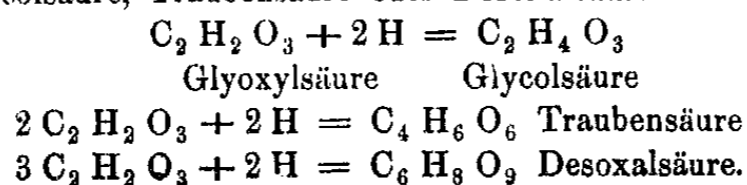
Ist es dem Vortragenden auch nicht gelungen, direct Zucker unter den Producten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther nachzuweisen, so zweifelt er nicht an der Möglichkeit seiner Bildung, indem die Desoxalsäure in inniger Beziehung zum Mannit und zur Levulose steht; man braucht nur die Carboxylgruppen der Desoxalsäure in die Alkoholreste $\text{CH}_2 \text{OH}$ zu verwandeln so gelangt man zum Alkohol der Desoxalsäure von der Formel des Mannits und da, wie Linnemann nachgewiesen hat, die Levulose durch Wasserstoff in Mannit übergeht, so wäre letztere als der erste Aldehyd der Desoxalsäure zu betrachten.



Ein klares Licht auf die Verschiedenheit der Resultate Löwig's und des Vortragenden wirft ein saures Kaliumsalz, welches durch Zersetzung des Ammondesoxalats mit Kaliumcarbonat, Verdampfen des entstandenen Ammoncarbonates und Uebersättigen mit Essigsäure erhalten wurde. Es entspricht dieses schwer lösliche Kaliumsalz genau der Formel $C_5 H_4 K_2 O_8 + H_2 O$ und ist ganz dasselbe Salz, welches Löwig schon als saures desoxalsaures Kali beschrieben hat; allein es ist nicht Desoxalat; unter den angegebenen Umständen spaltet sich die Desoxalsäure in die Säure $C_5 H_6 O_8$ (Löwigs Desoxalsäure) und in Dioxymethylen oder Essigsäure, wahrscheinlicher in letztere, indem keinerlei stechender Geruch bemerkt werden konnte und die Mutterlauge ein zerfliessliches Salz enthielt: $2C_6 H_8 O_9 = 2C_5 H_6 O_8 + C_2 H_4 O_2$.

Der Umstand, dass dieses saure Kaliumsalz aus essigsaurer Lösung erhalten war, sowie Materialmangel hinderten den Vortragenden vorläufig, diese Gleichung vollständig zu begründen. Dadurch, dass Löwig diese Zersetzung der Desoxalsäure entging und er mit Ausnahme eines Bleisalzes seine Desoxalate aus dem sauren Kaliumsalz darstellte, sowie theilweise indirect auch die freie Säure, war er genöthigt, seine Analysen auf die Säure $C_5 H_6 O_8$ zu beziehen, welche Beziehung natürlich auch in den meisten Fällen völlig richtig ist; bei einem Bleisalz jedoch, welches Löwig aus dem Desoxaläther direct darstellte, war er, obgleich es aus essigsaurer Lösung erhalten ward, gezwungen, ein basisches Salz mit 7 Atomen Blei anzunehmen; es ist dieses Bleisalz aber nichts anderes als normales Bleidesoxalat, der Desoxalsäure $C_6 H_8 O_9$ angehörend, was aus einer Vergleichung der Analysen Löwig's und des Vortragenden aufs Unzweideutigste erhellt. Eine weitere Unterstützung für diese Ansicht ist, dass die aus dem sauren Kaliumsalz dargestellte Säure $C_5 H_6 O_8$ durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure sich nicht in Traubensäure überführen lässt, was nach Löwig unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure geschehen soll; nur aus dem Aether der Desoxalsäure gelang es Löwig Traubensäure zu erhalten, da in diesem nicht die Säure $C_5 H_6 O_8$ sondern $C_6 H_8 O_9$ enthalten ist, die, wie schon angeführt, leicht in Traubensäure und Glyoxylsäure sich spaltet. Die dabei auftretende Glyoxylsäure scheint übrigens schon Löwig erhalten zu haben, indem er aus den Mutterlaugen eine syrpförmige Säure erhielt, deren Silbersalz genau zu der Formel des Silberglyoxylats stimmt.

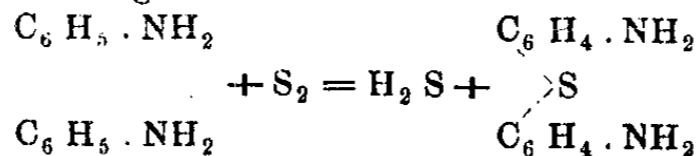
Zum Schluss knüpfte Hr. Brunner noch interessante Betrachtungen an über die Entstehung der Pflanzensäuren in der Natur, indem je nachdem 2 H sich addiren zu 1, 2 oder 3 Molecülen Glyoxylsäure, Glycolsäure, Traubensäure oder Desoxalsäure erhalten werden:



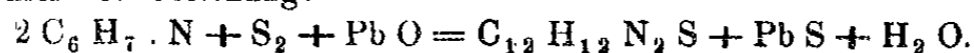
Hr. Brunner ist mit der weiteren Verfolgung dieser Untersuchung beschäftigt und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor.
Sitzung vom 5. December 1870.

Die Herren Proff. V. Merz und W. Weith brachten vorläufige Mittheilungen über geschwefeltes Anilin. Sie liessen überschüssiges Anilin und Schwefel am Rückflusskühler sieden, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich; hierauf wurde unverändertes Anilin mit Wasser abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Es bleibt viel dunkles Harz ungelöst; man filtrirt davon ab, verdampft die braunrothe Lösung zur völligen Trockne, löst in viel Wasser, wobei neuerdings Harz zurückbleibt und versetzt mit Alkali, bis alles Harz und etwas Oel ausgefallen ist; wird nun filtrirt und mit Alkali übersättigt, so präcipitirt mehr oder weniger gelbliches Oel, das allmählig krystallinisch erstarrt. Behufs weiterer Reinigung wurde die Base als Chlorhydrat mehrfach umkrystallisirt; spätere Versuche ergaben indessen als vortheilhafter, die Base aus Aether-Weingeist durch Schwefelsäure zu fällen und das Sulfat gehörig auszuwaschen. Derart kann auch rohe, noch nicht erstarrende Base leicht gereinigt werden. — Wird die wässrige Lösung des reinen Chlorhydrats oder Sulfats mit Alkali übersättigt, so fällt — rasch beim Schütteln — weisse, ohne weiteres feste und krystallinische Base heraus.

Die Analyse der Base und ihrer Salze führte zu der Formel $C_{12}H_{12}N_2S$; hiernach ersetzt ein Atom Schwefel in 2 Moleculen Anilin je 1 Atom Wasserstoff und ist die Base Schwefel- oder Thioanilin oder kurzweg Thioanilin zu nennen.



Die harzigen Producte der Reaction sind stärker geschwefelt und jedenfalls höhere Schwefelderivate des Anilins. Wegen erwähnter Körper und umständlicher Reinigung ist die Ausbeute an Thioanilin verhältnissmässig gering; doch können durch ein ergänztes Schwefelungsverfahren bessere Resultate erzielt werden. Vorstellungen über Massenwirkung lassen chemische Reactionen rapider und glatter verlaufen, wenn man die Producte der Reaction sofort trennt, eventuell anderweitig reagiren lässt, um jede Regressivbildung unmöglich zu machen. Hiernach haben die HH. Merz und Weith Anilin mit Schwefel und zugleich mit Metalloxyd, gewöhnlich Bleiglätte erhitzt. Da das eine Reactionsproduct, der Schwefelwasserstoff sofort verschwindet, wird auch das Anilin schon beträchtlich unter seinem Siedepunkt rasch geschwefelt. Es entsteht Schwefelmetall, Wasser, reichlich Thioanilin und nur wenig Harz, resp. höher geschwefeltes Product. Offenbar gilt hier die Gleichung:



Zur Gewinnung des Thioanilins extrahirt man mit Weingeist, verjagt diesen sowie das überschüssige Anilin und verfährt im Ganzen wie früher angegeben wurde, nur setzt man hier zur verdünnten säurefreien Lösung des rohen Chlorhydrats Alkali, bis eine filtrirte Probe, mit überschüssigem Alkali geschüttelt, sofort feste Substanz abscheidet; dieser Punkt ist bald erreicht, worauf alles filtrirt, gefällt und unter Darstellung des Sulfats weiter gereinigt wird.

Das letzte Verfahren macht leicht, beliebige Mengen von Thioanilin darzustellen, die Producte der beiden Darstellungsweisen sind identisch.

Das Thioanilin löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt es unter zuvoriger milchiger Trübung in weissen atlasglänzenden, dünnen aber zolllangen Nadeln. Die Krystalle schmelzen in kochendem Wasser, sonst aber erst bei $104-105^{\circ}$ zu einem farblosen Oel, das langstrahlig krystallinisch erstarrt; sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Das Thioanilin verhält sich wie ein Diamin. — Thioanilin-Chlorhydrat $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HCl + H_2O$ bildet farblose lange Nadeln oder auch kürzere central stehende Prismen. Von Wasser wird das Chlorhydrat leicht, viel weniger von Weingeist, kaum von Aether gelöst. — Thioanilin-Sulfat $C_{12}H_{12}N_2S \cdot H_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen glasglänzenden Prismen oder Spiessen. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, so gut wie gar nicht in Weingeist oder Aether. Wird die wässrige Lösung partiell durch Ammoniak zersetzt, so fällt in weissen perlmutterglänzenden Schuppen das basische Sulfat: $2(C_{12}H_{12}N_2S)H_2SO_4 + H_2O$.

Die Salze des Thioanilins krystallisiren durchweg ausgezeichnet. Sie reagiren sauer; auch stark verdünnte Lösungen tingiren Fichtenholz schön orangefarben. Chlorwasser färbt die Lösung zunächst bräunlichroth, worauf — rasch beim Schütteln — dunkelbraune, bei stark überschüssigem Chlor aber Ferridhydratfarbene Flocken ausfallen. Kaliumbichromat fällt violette Flocken, die Weingeist violett löst. Platinchlorid gibt zunächst keine Fällung, doch wird die Flüssigkeit allmählig trüb und scheidet schwarze Flocken ab, sogleich und massenhaft beim Erhitzen. Thioanilin und concentrirte Schwefelsäure liefern beim Erhitzen eine zunächst rothe bis blaue oder blauviolette Lösung; wird diese in Wasser gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll roth. An diesen Reactionen können Thioanilin und seine Verbindungen leicht erkannt werden.

Noch wurde hervorgehoben, dafs das Thioanilin den ersten Fall einer directen Schwefelung organischer Substanzen bilde. Die Reaction verspricht, namentlich bei Zuhilfenahme von Oxyden eine reiche Ernte an Verbindungen, welche bis jetzt gar nicht oder nur mühsam und

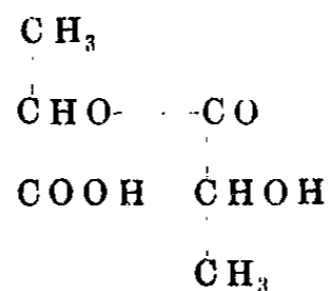
auf Umwegen erhalten wurden. Wie Schwefel dürften sich übrigens auch Selen und Tellur für Wasserstoff in organische Verbindungen einführen lassen. Die Analogie mit der Chlorgruppe wäre dann eine vollständige.

Die HH. Merz und Weith sind mit der weiteren Untersuchung der Reactionsproducte von Anilin und Schwefel beschäftigt und werden auch über andere Schwefelungen bald berichten.

Hr. Prof. Wislicenus berichtete über die Bildung von sogenanntem Milchsäure-Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Um sich behufs der Bestimmung ihres specifischen Volums, ganz reine und wasserfreie optische Fleischmilchsäure darzustellen, hielt er eine aus dem reinen Zinksalz abgeschiedene wässrige Säure Monate lang über Schwefelsäure im Vacuum und war bei wiederholter Filtrirung abgewogener Quantitäten überrascht, bei einem fünf Monate später als die erste Prüfung angestellten Versuch, zur Sättigung der Säure beträchtlich weniger Alkali aufwenden zu müssen, trotzdem dass dieselbe gegen früher an Volum und Gewicht wesentlich abgenommen hatte. Das Räthsel löste sich sofort durch eintretende Nachsäuerung, welche zu ihrer völligen Neutralisation noch eine sehr bedeutende Menge Alkali erforderte.

Bei der Prüfung einer ebenso behandelten Gährungsmilchsäure zeigte sich dasselbe Verhalten; ja es wurde schon an einer Probe bemerkt, welche längere Zeit im gewöhnlichen Exsiccator verweilt hatte.

Aus den Ergebnissen der directen Filtrirung und der Stärke der Nachsäuerung lassen sich die Mengenverhältnisse von unveränderter Milchsäure und Anhydrid leicht berechnen, wenn man bedenkt, dass letzteres ein zusammengesetzter Aether und gleichzeitig einbasische Säure ist:



also nach der Neutralisation bei Zersetzung mit Wasser noch ein Molecül Milchsäure liefert. Danach ergab sich die lange im Vacuum gehaltene optische Milchsäure als ein Gemenge von 85 pCt. sogenanntem Anhydrid mit 15 pCt. unveränderter Säure; die im Exsiccator gestandene Gährungsmilchsäure enthielt beziehungsweise 11.7 pCt. und 63 pCt., ausserdem noch Wasser. Die letzteren Verhältnisse stellten sich bei oft wiederholten Prüfungen anderer Präparate ausnahmslos heraus. Es geht also Milchsäure nicht nur nach vollkommener Entwässerung, sondern sogar schon ehe alles Wasser ausgetrieben ist, bei

gewöhnlicher Temperatur in mit der Zeit wachsende Mengen von sog. Anhydrid über, wenn sie sich in einer trockenen Atmosphäre befindet, d. h. sobald das eine Umsetzungsproduct constant aus der Flüssigkeit entfernt wird. Die mitgetheilte Thatsache ist eine nicht uninteressante Vermehrung der partiellen Dissociationen bei Mitteltemperaturen, welche weit unterhalb der eigentlichen Dissociationstemperatur liegen und findet wie alle diese Erscheinungen ihre elegante Erklärung durch die von Pfaundler, Naumann und Horstmann entwickelte Theorie der Dissociationsphänomene.

Noch machte Hr. Follenius Mittheilungen über die Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in Weingeist und entwickelte die dafür geltende Curve; in ausführlicherer Weise wird er über diesen Gegenstand direct referiren.

Der Bericht über die General-Versammlung vom 14. December erscheint erst später als besonderes Heft; es wird aber hierdurch rechtzeitig zur Kenntniss der Mitglieder gebracht, dass der Vorstand seinen Antrag auf Abänderung von § 6 und § 9 der Statuten zurückgezogen und an dessen Stelle einen neuen eingebracht hat, über den in einer besonderen General-Versammlung vor der Sitzung am 23. Januar 1871 abgestimmt werden soll.

Der neue Antrag lautet:

„Der Beitrag der auswärtigen Mitglieder wird um 1 Thaler erhöht, um die Porto- und Expeditions-Kosten zu decken;
„§ 6 der Statuten wird hiernach verändert“.

Nächste Sitzung: Montag, den 9. Januar 1871.

General-Versammlung am 14. December 1870.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Der Präsident begrüsst die versammelten Mitglieder der Gesellschaft:

Meine Herren!

Die Deutsche Chemische Gesellschaft steht am Ende ihres dritten Lebensjahres. Sie hat sich in dem abgelaufenen Jahre nach aussen und innen, wie wir mit Befriedigung sagen dürfen, immer mehr entwickelt, und sie rechtfertigt vollkommen die Ideen, welche ihrem Entstehen zu Grunde liegen.

Was den äusseren Umfang betrifft, so spricht sich das Gedeihen der Gesellschaft zunächst in ihrer Mitgliederzahl aus, welche betrug:

| | am 12. Decbr. 1868 | am 11. Decbr. 1869 | am 14. Decbr. 1870 |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Einheimische | 122 | 137 | 148 |
| Auswärtige | 135 | 271 | 469 |
| zusammen | <u>257</u> | <u>408</u> | <u>617</u> |

Hierzu kommen noch 6 Ehrenmitglieder. Die Gesamtzahl der Mitglieder ist folglich gegen das vorletzte Jahr um die Hälfte gestiegen und ist 2,4 oder fast $2\frac{1}{2}$ Mal grösser als am Ende des ersten Jahres.

Dass diese bedeutende Zunahme fast ganz durch das Hinzutreten Auswärtiger erfolgt ist, darf uns nicht befremden; es muss uns in hohem Grade erfreulich sein, da es ein Zeichen ist, dass auch auf wissenschaftlichem Gebiet das Bedürfniss gemeinsamen Strebens und Wirkens im ganzen deutschen Vaterlande zum Ausdruck gelangt.

Die Thätigkeit der Gesellschaft hat sich in 19 regelmässigen Versammlungen ausgesprochen, sowie überdies am 14. Febr. eine ausserordentliche Generalversammlung stattgefunden hat. In unseren Sitzungen sind 272 Mittheilungen vorgelegt worden, mithin 20 mehr als im vorigen Jahre. Dieser Zunahme entsprechend hat sich denn auch der Umfang unserer Berichte wesentlich vergrössert, und während dieselben im Jahre 1868 nicht ganz 23 Bogen, im Jahre 1869 aber 58 Bogen füllten, sind es in diesem Jahre in den ausgegebenen 18 Nummern bereits 68 Druckbogen.

Wenn wir nun auch die Entwicklung unserer Gesellschaft freudig begrüssen, so müssen wir andererseits mit tiefem Schmerz den störenden Einfluss erkennen, welchen der Krieg gegen Frankreich auch auf unser friedliches Zusammenwirken ausübt. Nicht allein sind uns thätige jüngere Kräfte entzogen, sondern wir entbehren auch aller Mittheilungen unserer Fachgenossen in dem Lande, welches einen so hohen Rang in der Pflege der Chemie einnimmt. Ja, wir dürfen wohl sagen, der Ernst der Zeit ist der ruhigen Forschung nicht günstig, die politischen Interessen drängen wissenschaftliche Studien mehr zurück. So ist es denn nur allzu natürlich, dass in den letzten drei Monaten

die Mittheilungen im Schosse der Gesellschaft sparsamer flossen, dass die letzten Hefte unserer Berichte gegen die früheren einen geringeren Umfang zeigen.

Es lässt sich nicht leugnen, dass die Chemie wesentlich Theil hat an der Vervollkommnung jener Hilfsmittel des Krieges, welche sich auf das Material und die Leistungen der Schusswaffen beziehen. Andererseits sind es chemische Verbindungen, welche helfen, die im Gefolge des Krieges entstehenden Gefahren und Nachtheile für die Gesundheit zu beschränken oder zu entfernen — die Desinfectionsmittel. Wir haben versucht, und nicht ohne Erfolg, wie Sie wissen, unsere Kräfte in dieser Richtung zu verwerthen, und Sie wissen auch, dass unser Bemühen Anerkennung gefunden hat; ein umfassender Bericht aber über das Ganze muss einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

Am 9. December feierte unser Vicepräsident, Hr. Geh. Regierungsrath Prof. G. Rose sein fünfzigjähriges Doctorjubiläum. Der Vorstand hat, durch einen Theil seiner Mitglieder vertreten, den Jubilar Namens der Gesellschaft bei diesem Anlass beglückwünscht.

Es liegt mir nun aber auch die schmerzliche Pflicht ob, Sie an die Verluste zu erinnern, welche unsere Gesellschaft in diesem Jahre durch den Tod erlitten hat. Da ist es zunächst und vor Allen unser Vicepräsident Magnus, welcher am 4. April einer schweren Krankheit zum Opfer fiel. Sein Antheil an der Constituirung der Gesellschaft, sein dauerndes lebhaftes Interesse an derselben, seine Erfahrung in Behandlung practischer Fragen werden den Mitgliedern des Vorstandes stets in lebhafter Erinnerung bleiben. Ich habe in der Sitzung vom 11. April in kurzen Worten ein Bild seiner wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiet der Chemie gegeben; einen umfassenden Nekrolog aber hat, auf Wunsch des Vorstandes, Hr. Hofmann zu bearbeiten übernommen.

Unter den einheimischen Mitgliedern verloren wir ferner Hrn. Commercienrath Rohrbeck, den langjährigen Besitzer des Luhme'schen Magazins von Apparaten, welches allen Chemikern wohlbekannt ist.

Unter den auswärtigen Mitgliedern ist am 24. April der Fabrikbesitzer Herrmann in Schönebeck, dessen Wirksamkeit ich in der Sitzung am 9. Mai zu schildern versuchte, und am 3. August der Professor Bolley vom Züricher Polytechnicum gestorben, welcher als Lehrer der technischen Chemie sich eines grossen Rufes erfreute. Einen Abriss seines Lebens, eine Schilderung seines gesinnungstüchtigen Wesens von Johannes Scherr haben Sie in No. 14 unserer Berichte gefunden.

Auf Aufforderung des Präsidenten verliest dann Hr. A. W. Hofmann Bruchstücke aus einem Aufsatz: Zur Erinnerung an Gustav Magnus *).

*) S. S. 993.

Der Schatzmeister giebt hierauf seinen Bericht über den Stand der Kasse. Zu seiner Entlastung wird eine Commission ernannt, bestehend aus den Herren L. Kunheim, W. Knop und C. Keferstein. Im Namen dieser Commission bittet Hr. Kunheim, die Revision der Bücher zu einer anderen Zeit vornehmen zu dürfen; Derselbe hat inzwischen folgende Notiz eingesandt:

„Die Revisoren der Kasse und der Bücher der Deutschen Chemischen Gesellschaft haben die Richtigkeit der Abrechnung pro 1870 heute durch ihre Unterschrift anerkannt und steht der Décharge seitens der Gesellschaft für den Herrn Schatzmeister Nichts entgegen.“

Berlin, den 16. December 1870.

(gez.) L. Kunheim.

Der somit richtig befundene Kassen-Abschluss ist umstehender (S. 986 und 987).

Die nun mittelst Stimmzetteln in 5 Gängen vorgenommene Wahl giebt folgendes Resultat:

Vorstand für 1871:

Präsident: A. Baeyer.

1. Vice-Präsident: G. Rose,
2. „ C. Rammelsberg,
3. „ A. W. Hofmann,
4. „ R. Finkener.

1. Secretair: H. Wichelhaus,
2. „ C. A. Martius,
1. Vice-Secretair: C. Liebermann,
2. „ A. Oppenheim.

Bibliothekar: C. Scheibler.

Schatzmeister: E. Schering.

Ausschussmitglieder:

- 1) einheimische: H. Vogel,
E. Jacobsen,
L. Kunheim,
O. Liebreich,
O. Schultzen;
- 2) auswärtige: H. Hübner (Göttingen),
Hugo Müller (London),
v. Barth,
G. Merck,
v. Gorup-Besanez.

Jahres-
der Kasse der Deutschen

| Einnahmen. | Thlr. Sgr. Pf. | | | Thlr. Sgr. Pf. | | |
|--|----------------|----|---|----------------|-----------|----------|
| Baarbestand am 12. December 1869 | . | . | . | 122 | 9 | — |
| Eingegangene Beiträge und Eintrittsgelder. | | | | | | |
| Herr W. Perkin, Harrow ein für alle Male | 100 | — | — | | | |
| „ J. Heyer, z. Z. hier als auswärtiges Mitglied, ein für alle Male | 50 | — | — | | | |
| „ Dr. C. Gundelach, Mannheim, ein für alle Male | 50 | — | — | | | |
| „ Prof. Socoloff, Odessa | 50 | — | — | | | |
| Diverse Beiträge und Eintrittsgelder | 2076 | 6 | — | 2326 | 6 | — |
| Verkaufte Actien. | | | | | | |
| 500 Thlr. Nominalwerth 64er Staats-Anleihe à 4½ pCt., zum Course von 92½ | 463 | 22 | 6 | | | |
| dazu Zinsen bis 12. Februar 1870 131 Tage, 4½ pCt. | 8 | 6 | — | 471 | 28 | 6 |
| Eingegangene Zinsen. | | | | | | |
| 100 Thlr. à 4½ pCt. vom 1. Juli 1869 bis 1. Juli 1870 | 4 | 15 | — | | | |
| 1150 „ à 4½ pCt. vom 1. Octbr. 1869 bis 1. Octbr. 1870 | 51 | 22 | 6 | 56 | 7 | 6 |
| Zurückvergütet für verauslagte Uebersetzungskosten. | | | | | | |
| Von Herrn Prof. Henry, Loewen | 15 | 7 | 6 | | | |
| „ „ Cossa, Udine | 4 | — | — | 19 | 7 | 6 |
| Preuss. Crt. | | | | 2875 | 12 | 3 |
| Kassenbestand am 15. December 1870 | | | | 759 | 23 | — |

Vermögens-

| Activa. | Thlr. Sgr. Pf. | | | Thlr. Sgr. Pf. | | |
|--|----------------|----|---|----------------|----|---|
| Kassenbestand in baar wie vorstehend | . | . | . | 759 | 23 | — |
| Bestand in Fonds zum heutigen Tagescourse. | | | | | | |
| 1250 Thlr. Nominalwerth Pr. Staatsanl. 4½ pCt. à 89½ | 1115 | 18 | 9 | | | |
| dazu Zinsen à 4½ pCt. bis zum 14. Dec. 1870 und zwar: | | | | | | |
| vom 1. Juli 1870 bis 14. Dec. 1870 163 Tage f. 100 Thl. | 2 | 1 | 3 | | | |
| „ 1. Oct. 1870 „ 14. Dec. 1870 73 „ „ 1150 „ | 10 | 14 | 9 | 1128 | 4 | 9 |
| Rückständige Beiträge | | | | 268 | — | — |
| Preuss. Crt. | | | | 2155 | 27 | 9 |

Abschluss Chemischen Gesellschaft pro 1870.

| Ausgaben. | | Thlr. Sgr. Pf. | | Thlr. Sgr. Pf. | |
|---|-----|----------------|---|----------------|------|
| Für Drucksachen: | | | | | |
| an Ferd. Dümmers Verlagsbuchhandlung pro 1869 . . . | 856 | 28 | 3 | | |
| Nachtrag | 456 | 7 | 3 | | |
| " Buchdrucker Hickethier pro 1870 | 12 | | | | |
| " " Gebr. Grunert pro 1869/70 | 22 | 10 | | | |
| " Lithographen L. Thieme jun. pro 1870 | 9 | 15 | | 1357 | 6 |
| Für Honorare: | | | | | |
| für Correspondenzen, Uebersetzungen und Hilfsarbeiten | | | | 284 | 18 3 |
| Für Porti: | | | | | |
| für die Berichte, Briefe etc. für I. II. III. Quartal . . | | | | 339 | 29 6 |
| Für diverse Unkosten: | | | | | |
| für Beaufsichtigung der Bibliothek | 16 | 20 | | | |
| " Couverts und Tinte | 11 | 6 | | | |
| " diverse Einbände und sonstige Buchbinderarbeiten . | 42 | 2 | 6 | | |
| " Insertionen und Bonificationen | 3 | 17 | 6 | | |
| " den Castellan der Berg-Akad. Remuneration pr. 69 u. 70 | 40 | | | | |
| " denselben am Tage der Generalversamml. " " | 2 | | | | |
| " Lichte und Papier an denselben | 6 | 15 | | | |
| " Schreibgebühren an Ed. Kahle | 12 | | | 134 | 1 |
| Kassenbestand in baar am 14. December 1870 | | | | 759 | 23 |
| Preuss. Crt. | | | | 2875 | 12 3 |

Uebersicht am 14. December 1870.

| Passiva. | | Thlr. Sgr. Pf. | | Thlr. Sgr. Pf. | |
|---|------|----------------|---|----------------|------|
| Rechnung der Buchhandlung pro 1870: | | | | | |
| für Separatabdrücke | 101 | 21 | 3 | | |
| " die Berichte der Gesellschaft | 1272 | 20 | 3 | | |
| " Freixemplare (35 Berichte zum Austausch) | 22 | 19 | 6 | | |
| " Holzschnitte | 12 | 15 | | | |
| " Journale (1 Dingler's polytechn. Journal pro 1870 und 1 Compt. rend. pro 1870) | 17 | 10 | | 1426 | 26 |
| Porti pro IV. Quartal | | | | 45 | 15 3 |
| Honorare rückständig für Correspondenzen | | | | 135 | 3 6 |
| Darnach würden sich die Vermögensbestände am heuti- gen Tage belaufen auf | | | | 548 | 13 |
| Preuss. Crt. | | | | 2155 | 27 9 |

Der Vorstand zieht darauf seinen Antrag auf Abänderung von §. 6 und §. 9 der Statuten in Folge von günstigeren Bedingungen, die die Verlagsbuchhandlung bei Ablauf des bisherigen Contractes für 1871 und die folgenden Jahre gestellt hat, zurück. Der neu eingebrachte Antrag sowie dessen Motive sind am Schlusse der letzten Nummer bereits mitgetheilt.

Vor dem Schlusse ergreift Hr. A. W. Hofmann nochmals das Wort, um dem Präsidenten Namens der Gesellschaft Dank auszusprechen für die gewissenhafte und erfolgreiche Verwaltung seines Amtes.

Alsdann schliesst der Präsident die General-Versammlung.

Nächste Sitzung: Montag den 9. Januar 1871.

Correspondenz.

277. V. v. Richter, aus Petersburg am 6/18. Decbr.

In den Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom 5/17. November und vom 3/15. December wurden folgende Mittheilungen vorgetragen.

Hr. A. Popoff, d. Z. Professor in Warschau hat die Oxydation in der Isobuttersäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ untersucht. Dieselbe wird beim Kochen mit einer Mischung von Chromsäurekali und Schwefelsäure fast gar nicht angegriffen. Dagegen findet Oxydation statt beim Erhitzen der Isobuttersäure (im Ueberschuss) mit wässriger Chromsäurelösung in zugeschmolzenen Röhren bei 140—150° während 18—20 Stunden. Es bilden sich Kohlensäure und Aceton. Hr. P. schliesst daraus, dass die Oxydation der Isosäuren der Fettreihe $\text{R}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ in derselben Weise vor sich gehe, wie bekannterweise die der Oxysäuren $\text{R}^2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}^2\text{H}$.

Ferner theilte Hr. Popoff eine Untersuchung des Hrn. Grabowsky mit über die Oxydation des Diaethyläthers und des Amylaethyläthers. Wenn man die Chromsäuremischung (mit verdünnter Schwefelsäure) zu schwacherwärmtem Diaethylaether zugiesst, so bildet sich Aldehyd; wenn man dagegen den Aether zu der Mischung zufügt, erhält man Essigsäureaether und Essigsäure. Der Amylaethylaether giebt bei der Oxydation Valeriansäureaethyl; es wird also das höhere Radical oxydirt, ähnlich wie man bei der Oxydation des Methylaethylbenzols Toluylsäure erhält.

Die HH. Menshutkin und Jermolajeff theilten einige Beobachtungen über das Chlor- und Jod-Acetamid mit. Das Chloracetamid $\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO} \cdot \text{NH}^2$ erhält man durch 24stündiges Stehenlassen von übereinandergeschichtetem Chloressigsäureaether und starker wässriger Ammoniaklösung. Es krystallisirt in dicken Prismen, die leicht in Wasser

und Alkohol sich lösen; schmilzt bei $119^{\circ},5$ und erstarrt gegen 116° . Auf dem Wasserbade sublimirt es in langen flachen Nadeln. Das Quecksilber-Chloracetamid $2(\text{C}^2\text{H}^2\text{ClO} \cdot \text{HN})\text{Hg}$ krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich nur schwierig in heissem Wasser, und zersetzt sich schon bei 140° . Das Jodacetamid, durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung von Chloracetamid erhalten, krystallisirt aus Wasser in weissen Prismen, schmilzt bei Erhitzen und scheidet alsdann Jod aus.

Hr. Baron von der Brüggen hat in Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über die Dimilchsäure (Ann. Chem. und Pharm. CXLVIII. 225) versucht dieselbe nach der Reaction von Heintz für Diglycolsäure, nämlich durch Einwirkung von Kalk und Chlorcalcium auf α -Chlorpropionsäure zu erhalten. Die Chlorpropionsäure wurde mit allmählichem Zusatz von Kalk erhitzt, bis die Reaction alkalisch blieb; es wurde aber keine Dimilchsäure, sondern Milchsäurekalk erhalten. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn ausserdem zu der Chlorpropionsäure noch Chlorcalcium hinzugefügt war.

Hr. Werigo theilte einige weitere Beobachtungen mit über die Einwirkung von Brom auf Azobenzid. Ich werde darauf zurückkommen, wenn die in Aussicht gestellten näheren Mittheilungen eingegangen sind.

Hr. Wroblevsky hat bei der Einwirkung von Nordhäuser Schwefelsäure auf Orthobromtoluol drei Sulfosäuren erhalten, welche durch Krystallisation der Barytsalze getrennt wurden. Vom Barytsalz der α -Säure $(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ lösen sich in 1000 Th. Wasser von 19° 5,28 Theile; vom β -Salz $(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$ 14,52 Theile, und vom γ -Salz $(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O}$ 32,48 Theile. Sowohl die α - als die β -Säure giebt beim Schmelzen mit KHO Salicylsäure; ihre Constitution ist daher (1, 2, 3) und (1, 2, 5). Aus der dritten Säure, die sich nur in geringer Menge bildet, wurde beim Schmelzen mit Kali nur eine Spur einer Säure erhalten, welche aber nicht Salicylsäure war, da ihre Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gab. Die Salze der β -Säure, die sich in vorherrschender Menge bildet, $(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)^2\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$, $2(\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3)^2\text{Ca} + 5\text{H}^2\text{O}$ und $\text{C}^7\text{H}^6\text{BrSO}^3\text{K}$ sind gut krystallisirbar. Durch Nitriren des β -Baryumsalzes wurde eine Nitrosäure erhalten mit schön krystallinischen Salzen: $2(\text{C}^7\text{H}^5\text{Br} \cdot \text{NO}^2 \cdot \text{SO}^3)^2\text{Ba} + 7\text{H}^2\text{O}$, $(\text{C}^7\text{H}^5\text{BrNO}^2\text{SO}^3)^2\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$; das Calciumsalz mit $4\frac{1}{2}$ Mol. H^2O ist leicht löslich.

Hr. Lazorenko hat durch Einwirkung von SO^3 auf Ceten die Sulfoctensäure erhalten und einige ihrer Salze dargestellt. Das Baryumsalz zeigte die Formel $(\text{C}^{16}\text{H}^{31}\text{SO}^3)^2\text{Ba}$.

Hr. Gustavson theilte mit, dass beim Erhitzen von Schwefel mit Chlorkohlenstoff CCl^4 (gleiche Atomgewichte) in zugeschmolzenen Röhren bei $180 - 200^{\circ}$ Reaction stattfindet, wobei sich unter anderen

Producten S^2Cl^2 und $CSCl^2$ bilden. Er hält es für wahrscheinlich, dass diese Körper durch Zersetzung von vorläufig gebildetem CCl^4S entstanden, und versucht diesen Körper unter abgeänderten Bedingungen zu erhalten.

Ferner hat Hr. Gustavson gefunden, dass beim Erhitzen von geglühter Soda mit PCl^5 sich Phosgen in einiger Menge bildet.

Hr. Jegoroff theilte einige Beobachtungen mit über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einigen Krystallen und Lösungen durch den Magneten. Er hat gefunden, dass das Faraday'sche Glas unter dem Einfluss des Ruhmkorff'schen Electromagneten im Wasser schwächer dreht als in der Luft. Ferner dreht eine schwache Lösung von Eisenvitriol in einer stärkeren Lösung, und umgekehrt, stärker als in der Luft. Es entsprechen diese Beobachtungen dem hiefür aufgestellten Gesetze von Bequerel. Interessanter, in chemischer Beziehung, ist die Beobachtung, dass eine Zuckerlösung nach der magnetischen Einwirkung stärker dreht als vorher.

Hr. Jegoroff vermuthet, dass der Magnetismus die Drehungsfähigkeit nicht nur zu vergrössern, sondern auch hervorzurufen im Stande ist, und dass es vermittelst des Electromagneten gelingen werde, inactive Körper in optisch active Modificationen überzuführen.

Hr. Mendelejeff entwickelte einige Betrachtungen über die Constitution der salpetrigsauren Aether und der Nitrokörper. Er vertheidigte die Ansicht, dass die Annahme verschiedener Gruppen NO^2 in diesen beiden Körperklassen eine unbewiesene sei, und dass die Verschiedenheit ihrer chemischen Reaction sich ebensogut erklären lasse durch die Natur der mit der Gruppe NO^2 verbundenen Reste, — da die salpetrigsauren Aether nur für die Körper der Fettreihe die Nitroverbindungen dagegen nur für Benzolderivate bekannt sind. Die verschiedene Reactionsfähigkeit der Gruppe NO^2 wäre eine ähnliche wie die des Chlors in C^2H^5Cl und C^6H^5Cl . Hr. M. ist der Ansicht, dass sich die salpetrige Säure, HNO^2 und also auch die Gruppe NO^2 , in derselben Weise vom fünfwerthigen Stickstoff ableite, wie die phosphorige Säure $PHO(OH)^2$ vom fünfwerthigen Phosphor und dass sie sich zur Salpetersäure $HONO^2$ in derselben Art verhalte wie die schwefelige Säure $HSO^2(OH)$ zur Schwefelsäure $HO.SO^2(OH)$ Versuche zur Lösung dieser Frage sind unternommen worden.

Ferner trug Hr. Mendelejeff eine längere Abhandlung über die Atomgewichte der Elemente vor, auf welche näher einzugehen der mir angewiesene Raum leider nicht gestattet. Sein schon früher gegebenes System der Elemente, welches auf dem Princip der periodischen Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Atomgewicht beruht, bringt Hr. M. in eine neue Form, welche fast alle bekannten Elemente umfasst. Er nennt dieses System das natürliche System der Elemente, da durch die einem jedem Elemente angewiesene Stelle, nach

zwei Richtungen hin, sich seine wesentlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften (also auch die der Verbindungen) im Voraus ableiten lassen. Indem auf Grund ihres chemischen Verhaltens die Elemente in die umstehende Tabelle eingereiht wurden, musste das Atomgewicht einiger derselben verändert werden (siehe S. 992).

Das Uran wird zu 240 angenommen (früher 120); das Uranoxyd ist alsdann UO_3 und gehört zur selben Gruppe wie die Wolframsäure, Molybdänsäure und Chromsäure; es bildet alkalische Verbindungen $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Das Thorium ist = 232 (früher 116), das Thoriumoxyd ist ThO_2 ; es gehört zur Gruppe Ce, Zr, Ti. Das Cerium erhält das Atomgewicht 138 (früher 92); das Oxydul CeO wird Ce_2O_3 , das Oxyd Ce_3O_4 wird CeO_2 . Die Gründe für diese Veränderung des Atomgewichts des Cerium, sind ausführlich in einer Abhandlung im Bulletin der Petersburger Academie dargelegt. Endlich erhält das Indium das Atomgewicht 113 (früher 75,6), welches seiner specifischen Wärme entspricht.

Hr. Mendelejeff zeigte, dass das so aufgestellte System wesentliche Beziehungen und Eigenschaften der Elemente ausdrücke, -- so die Fähigkeit der zu den unpaaren Reihen gehörigen Elemente metallorganische Verbindungen zu geben; dass die specifischen Volume der Elemente selbst, als auch die ihrer Oxyde, ihre Chlorverbindungen und Salze regelmässige Veränderungen zeigen.

Ferner gab Hr. Mendelejeff die Prognose einiger noch unbekanntem Elemente. Das Ekabor Eb (vom Sankrit eka = eins), das Analogon des Bor's (siehe die Tabelle) hat das Atomgewicht Eb = 45. Sein spec. Gewicht ist nahe 3,0, sein Atomvolum nahe 15. Das Atomvolum der Chlorverbindung EbCl_3 ist nahe 78, das spec. Gewicht daher 2,0. Das Oxyd Ek_2O_3 hat das Atomvolum 39. Das Ekaaluminium, Analogon des Aluminium, ist El = 68; sein Atomvolum = 11,5, das spec. Gewicht = 6,0. Es bildet den Uebergang vom Aluminium zum Indium. Am interessantesten würde die Entdeckung des Ekasiliciums sein, Es = 72, welches den Uebergang bildet vom Silicium zum Zinn; sein spec. Volum wäre gegen 13, das spec. Gewicht = 5,5. Das Atomvolum des Oxydes EsO_2 wäre 22, das sp. Gewicht = 4,7. Die Eigenschaften des Ekasilicium's würden andererseits zwischen denen des Titans und des Arsen's liegen, und es ist zu erwarten, dass dasselbe unter den Titan- oder Zirconverbindungen aufgefunden werden könne. Interessante Prognosen, wenn es gelänge eines dieser Element wirklich zu entdecken! Der Weg dazu wäre durch die a priori vermutheten Eigenschaften angezeigt.

| | Gruppe I. | Gruppe II. | Gruppe III. | Gruppe IV. | Gruppe V. | Gruppe VI. | Gruppe VII. | Gruppe VIII. |
|------------------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|---|
| Typische Elemente | H 1 Li 7 | Be 9,4 | Bo 11 | C 12 | N 14 | O 16 | F 19 | |
| Reihe 1 | Na 23 | Mg 24 | Al 27,3 | Si 28 | P 31 | S 32 | Cl 35,5 | |
| 2 | Ka 39 | Ca 40 | —44 | Ti 50(?) | V 51 | Cr 52 | Mn 55 | Fe 56, Co 59, Ni 56, Cu [63] |
| Reihe 3 | (Cu 63) | Zn 65 | —68 | —72 | As 75 | Se 78 | Br 80 | |
| 4 | Rb 85 | Sr 87 | (Yt 88)(?) | Zr 90 | Nb 94 | Mo 96 | —100 | Ru 104, Rh 104, Pt 106, [Ag 108] |
| Reihe 5 | (Ag 108) | Cd 112 | In 113 | Sn 118 | Sb 122 | Te 125 | J 127 | |
| 6 | Cs 133 | Ba 137 | —137 | Ce 138(?) | — | — | — | |
| Reihe 7 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 8 | — | — | — | — | Ta 183 | W 184 | — | Os 199(?), Jr 198, Pt [197, Au 197] |
| Reihe 9 | (Au 197) | Hg 200 | Tl 204 | Pb 207 | Bi 208 | — | — | |
| 10 | — | — | — | Th 232 | — | Ur 240 | — | |
| Höchste salz- bild. Oxyde | R ² O | R ² O ² od. RO | R ² O ³ | R ² O ³ R ² O ⁴ o. RO ² | R ² O ⁵ | R ² O ⁶ o. RO ³ | R ² O ⁷ | R ² O ⁸ od. RO ⁴ |
| Höchste H- Verbindung | | | RH ⁴ | | RH ³ | RH ² | RH | (R ² H)(?) |

1. Periode }
 2. Periode }
 3. Periode }
 4. Periode }
 5. Periode }

Zur Erinnerung
an
Gustav Magnus
von
Aug. Wilh. Hofmann.

Die gewaltigen Ereignisse des verflossenen Sommers, deren Zeuge wir gewesen sind, haben der Zeit Flügel geliehen, Monate sind ihrem Inhalte nach zu Jahren geworden; Alles, was sich vor dem deutschen Kriege begeben hat, scheint uns bereits einer entfernten Vergangenheit anzugehören. So auch der Tod des Mannes, dem dieser Nachruf gewidmet ist, obwohl noch kein Jahr verstrichen, seit sich das Grab über ihm geschlossen hat. Allein wie gross die Zahl und Mannichfaltigkeit der Erlebnisse, welche wir hinter uns zurückgelassen, wir fühlen den herben Verlust, welchen die deutsche chemische Gesellschaft erlitten hat, heute nicht weniger schmerzlich, wie damals, als auf die erste Trauerkunde hin, der Vorstand unseres Vereins zusammentrat und den Redner mit dem Auftrage betraute, das Leben und zumal die umfassende wissenschaftliche Thätigkeit des heimgegangenen Freundes den Mitgliedern der Gesellschaft an ihrem Stiftungsfeste in nicht allzueng umrahmtem Bilde vorzuführen.

Indem ich am heutigen Abend den mir gewordenen Auftrag erfülle, kann ich nicht umhin, dem Gefühle des Bedauerns Ausdruck zu geben, dass die schöne Aufgabe, die hier vorlag, nicht in bessere Hände gefallen sei. Mehr als einmal, während ich das Material für ihre Lösung sammelte, ist mir der Gedanke peinlich nahe getreten, wie wenig ich dieser Aufgabe gewachsen war. Obwohl seit langer Zeit in vielfachen Beziehungen mit Magnus, bin ich doch erst in den letzten Jahren so glücklich gewesen, in der Vertrautheit täglichen Verkehrs die ganze Fülle der edlen Eigenschaften dieser reich angelegten Natur kennen zu lernen. Wie viel treffender würde das Bild des Mannes geworden sein, wenn die Hand eines Jugendfreundes den Griffel geführt hätte! Auch bin ich nicht ohne Sorge, dass es mir nur sehr unvollkommen gelungen ist, den wissenschaftlichen Leistungen unseres Vereinsgenossen in ihrem ganzen Umfange gerecht zu werden. Die Jugend-

arbeiten von Magnus gehören allerdings fast alle dem Gebiete der Chemie an, aber schon frühzeitig zieht er die Physik mit in den Kreis der Betrachtung, um sich bald fast ausschliesslich mit physikalischen Untersuchungen der verschiedensten Art zu befassen. Wohl bin ich nach Kräften bemüht gewesen, meinem Freunde auf den vielverschlungenen Pfaden seines grossen Forschungsbereiches, wenn auch oft nur in bescheidener Entfernung, zu folgen. Allein wie viel richtiger würden die zahlreichen von Magnus in allen Zweigen der Physik gesammelten Erfahrungen verzeichnet worden sein, wie ganz anders hätte der Einfluss dieser Erfahrungen auf den Fortschritt der Wissenschaft im grossen Ganzen in das rechte Licht treten müssen, wenn die Schilderung von einem seiner physikalischen Fachgenossen übernommen worden wäre! Wohl kann der Verfasser nicht dankend genug die freundliche Bereitwilligkeit rühmen, welche bei den Vorarbeiten zu dieser Skizze seinem lückenhaften Wissen und seinem mangelnden Verständniss allerseits zu Hülfe gekommen ist, und dass so Viele, die Magnus im Leben näher standen, in den Kranz der Erinnerung, den wir ihm flechten, gerne ein Blatt haben einlegen wollen; allein er giebt sich gleichwohl der Hoffnung hin, dass sich recht bald eine berufenere Hand finden möge, welche, was hier nur lose gefügt und kaum mehr als andeutungsweise geboten werden konnte, zu einem dauerhaften, scharfumrissenen Bilde vereine.

Die Geschichte eines Gelehrten ist die Geschichte dessen, was er gelehrt hat. Nur in wenigen Fällen berichtet sie von seltsam verwickelten Lebensschicksalen, von gewaltigen Begebnissen, welche die Phantasie mächtig bewegen. Je ernster ein Leben dem Dienste der Wissenschaft geweiht war, um so einfacher hat es sich auch in seinem äusseren Verlaufe gestaltet. Auch das Leben unseres Freundes Magnus, wie zahlreich immer die Fäden, die es in mannichfaltigster Weise mit Menschen und Dingen verknüpfte, ist ein solches ruhig dahinfließendes Gelehrtenleben gewesen. Was ich daraus aus eigener Erfahrung weiss, was mir Andere mitgeteilt haben, will ich in wenigen Worten zusammenfassen.

Heinrich Gustav Magnus wurde am 2. Mai 1802 in Berlin geboren, wo sein Vater, Johann Matthias, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ein grosses Handlungshaus begründet hatte. Gustav war der vierte von sechs Brüdern, von denen der älteste, Martin, ihm vor kaum Jahresfrist vorangegangen ist. Es war dies der durch seinen edlen Wohlthätigkeitssinn ausgezeichnete Banquier v. Magnus, der Vater des gegenwärtigen Chefs des Hauses sowie auch des ehemaligen preussischen Gesandten in Mexico, dessen edle Haltung in der Tragödie von Queretaro noch frisch in dem Gedächtnisse Aller lebt. Der einzige Bruder, welcher Gustav überlebt hat, ist der Maler Eduard Magnus, — mögen ihm, der Kunst und seinen

Freunden zu Frommen, der Jahre noch viele geschenkt sein! Ihm danken wir es, dass diesem Gedenkblatte auch der künstlerische Schmuck nicht fehle; die unvergleichliche Bleistiftzeichnung, welche ich Ihnen reiche, ist von seiner Hand, — welche andere hätte die Züge des geliebten Bruders treuer wiedergegeben? Dieses wunderbar übliche Portrait, welches unsern Freund im glücklichsten Augenblicke auffasst, ist eigens für die Feier dieses Abends gezeichnet worden: eine photographische Nachbildung *) desselben bittet Professor Eduard Magnus die Mitglieder der Gesellschaft als Erinnerung an den Heimgegangenen annehmen zu wollen.

Dass in einer Familie, aus der solche Männer hervorgegangen sind, die reichen Mittel, welche zur Verfügung standen, mit liebevollster Sorgfalt für die körperliche und geistige Entwicklung der Kinder verwendet wurden, versteht sich von selbst. Es war eine glückliche Jugend, welche die Knaben in dem Magnus'schen Hause verlebten. Der Vater gestattete die vollkommenste Freiheit der Bewegung, war aber gleichwohl schon frühzeitig der Mann scharfer Beobachtung und sorglicher Pflege individueller Begabung seiner Kinder. Gustav hatte schon, während er zunächst im elterlichen Hause und dann in Privatschulen unterrichtet wurde, mehr Neigung und Verständniss für die mathematischen und naturwissenschaftlichen, als für die sprachlichen Lehrgegenstände kund gegeben; und dieselbe Vorliebe zeigte sich auch, als er mit seinem vierzehnten Jahre in das Werdersche Friedrichs-Gymnasium eingetreten war, in welchem den klassischen Sprachen vorwaltende Beachtung geschenkt wurde. Der Vater sah sich deshalb auch schon bald nach einer anderen Schule für den Knaben um, und seine Wahl fiel auf das damals neuentstandene Cauer'sche Institut, welches später von Berlin nach Charlottenburg verlegt wurde. Die Wahl dieses Instituts war eine glückliche, insofern dasselbe der Vorbereitung für die exacten Wissenschaften, für welche Gustav das lebhafteste Interesse bekundete, ganz besondere Berücksichtigung angedeihen liess. In der That hatte auch der neunzehnjährige Jüngling, als er nach mehrjährigem Aufenthalt in dieser Anstalt sich anschickte die Universität zu beziehen, bereits ausgebreitete Kenntnisse in der Mathematik und den Naturwissenschaften erworben, ohne deshalb die klassischen Studien vernachlässigt zu haben. Glücklicherweise lagen ihm die äusseren Verhältnisse des Lebens so, dass er über die Wahl des Berufes nicht lange zweifelhaft. Der Chemie und Physik, sowie der Technologie, die ja eigentlich nichts anderes als die Verwerthung chemischer und physikalischer Erfahrungen im Dienste des Lebens ist, sollte fortan die ganze Kraft dieses lebhaften Geistes gewidmet sein.

*) Für die sorgfältigen photographischen Nachbildungen sind wir Herrn Carl

Um diese Studien mit ganzem Eifer aufnehmen zu können, hatte Gustav Magnus nur noch der allgemeinen Wehrpflicht zu genügen. Zu dem Ende trat er im Jahre 1821 als Freiwilliger in das in Berlin garnisonirende Bataillon der Gardeschützen; die militärischen Erfahrungen welche ihm der einjährige Dienst erwarb, sollten später, wenn auch nur auf kurze Zeit, eine kaum geahnte Verwerthung finden.

Im Jahre 1822 bezog unser junger Freund die Universität seiner Vaterstadt, in deren Album er von dem zeitigen Rector, dem Historiker Professor Wilkens am 2. November eingetragen wurde. Die Berliner Hochschule war damals kaum aus ihrer Kindheit getreten. Gestiftet in einer Periode, in welcher die Fremdherrschaft mit fast unerträglichem Drucke auf Deutschland lastete, und die besten Kräfte der Nation ausschliesslich der Befreiung des Vaterlandes gewidmet waren, hatte unsere Universität kaum die nöthige Zeit gehabt, um sich zu vollendeter Blüthe zu entfalten. Gleichwohl waren die Naturwissenschaften bereits durch hervorragende Männer vertreten. Was zunächst die Chemie anlangt, so war allerdings Klaproth damals schon vor mehreren Jahren gestorben, allein Hermbstädt, der neben Klaproth schon seit Stiftung der Universität den chemischen Studien vorgestanden hatte, war noch in voller Thätigkeit, und hielt namentlich Vorlesungen über die Anwendungen der Chemie auf Pharmacie, Agricultur und verschiedene Zweige der Industrie, zumal die Färbekunst. Auch hatte, sehr jung noch und nach kaum vollendeten Lehrjahren in Berzelius'scher Schule, Mitscherlich als ausserordentlicher Professor bereits seine ruhmreiche Laufbahn an hiesiger Hochschule begonnen; endlich hatte sich Heinrich Rose fast zu derselben Zeit, als Magnus die Universität bezog, als Privatdocent für analytische Chemie habilitirt. Vertreter der Physik waren Paul Erman, Ernst Gottfried Fischer und Karl Daniel Tourte, die alle bereits seit ihrer Gründung an der Universität wirkten, und neben Vorlesungen über Experimentalphysik, Vorträge über die einzelnen Disciplinen dieser Wissenschaft hielten. Professor der Mineralogie war Christian Weiss, ebenfalls einer der bei der Stiftung der Universität Berufenen, und an seiner Seite lehrte bereits als ganz junger Docent Gustav Rose, sein dereinstiger Nachfolger, den wir heute glücklich sind als einen der Vicepräsidenten dieser Gesellschaft zu begrüßen. Wird schliesslich noch daran erinnert, dass die Zoologie in den Händen Lichtenstein's war und dass Link an der Spitze der botanischen Studien stand, so wird man zugeben müssen, dass die hiesige Hochschule, was glänzende Vertretung der verschiedenen Gebiete der Naturforschung anlangt, ihren älteren Schwestern in keiner Weise nachstand.

Zu so glücklichen Bedingungen für die erfolgreiche Pflege der Naturwissenschaften gesellten sich aber in Berlin noch andere Mittel der

Ausbildung, welche für die besondere Anlage unseres Freundes von grosser Anziehung sein mussten, andererseits aber auch auf die weitere Entwicklung dieser Anlage nicht ohne Einfluss bleiben konnten. Schon damals war Berlin wesentlich eine gewerbtreibende Stadt. Es waren zumal die tinctorialen Industrien mit den angrenzenden Gewerben, welche bereits sehr schwunghaft betrieben wurden; aber auch viele andere Zweige der Fabrikation, deren weitere Ausbildung seither Berlin zur ersten industriellen Stadt unseres Vaterlandes gemacht hat, waren schon in ihren ersten Anfängen vorhanden. Es vereinigte sich daher damals für denjenigen, welcher sich dem Studium der Naturwissenschaften in ihren Anwendungen widmen wollte, in Berlin eine Summe von Anregungen, wie sie keine andere deutsche Universität zu bieten vermochte.

Für Gustav Magnus lag kein Grund vor, seine akademischen Studien zu übereilen, und so sehen wir ihn denn während der nächsten fünf Jahre abwechselnd chemische, physikalische und mathematische Vorlesungen besuchen. Nebenbei wird fleissig im Universitätslaboratorium gearbeitet und keine Gelegenheit versäumt, Erfahrungen auf dem Gebiete der Technik einzusammeln. Selbst die Ferien werden zu mineralogischen und technologischen Excursionen benutzt.

So eifrige Studien konnten nicht lange ohne Früchte bleiben. Schon im Jahre 1825 veröffentlicht Magnus seine erste Abhandlung, eine Arbeit über Pyrophore, welche er unter der Leitung von Mitscherlich ausgeführt hat; zwei Jahre später sind weitere Versuche fertig, welche für die Doctordissertation benutzt werden können. Gegenstand derselben ist das Tellur, welches, obwohl schon 1782 von Müller v. Reichenstein aufgefunden, und später (1798) von Klaproth näher untersucht, gleichwohl wegen seiner Seltenheit noch sehr unvollkommen bekannt war. Für die Untersuchungen, welche Magnus ausgeführt hat, war ihm das kostbare Material mit grosser Liberalität von seinen Freunden Weiss und Heinrich Rose zur Verfügung gestellt worden. Die der philosophischen Facultät eingereichte Inauguraldissertation führt den Titel *De tellurio**). Die Promotion erfolgte am 14. September 1827.

Gustav Magnus hatte schon damals die Absicht, sich an der Berliner Hochschule für das Fach der Technologie zu habilitiren, allein er wollte sich nicht durch Uebernahme bestimmter Pflichten binden, ohne zuvor noch behufs seiner weiteren Ausbildung andere Universitäten besucht zu haben. Der Mittelpunkt chemischer und physikalischer Forschung war noch Paris. Männer wie Gay-Lussac, Thénard, Chevreul, wie Dulong, Biot, Ampère, Sa-

*) *De tellurio. Dissertatio inauguralis quam amplissimi philosophorum ordinis etc. — publice defendet auctor Henricus Gustavus Magnus, Berolinensis.*

vart, standen damals auf der Sonnenhöhe ihres Ruhmes; Dumas, obwohl sehr jung noch, hatte bereits seine Schwingen entfaltet. Auch lenkten die Jünger der Naturwissenschaften aus allen Ländern mit Vorliebe ihre Schritte nach der Weltstadt an der Seine, die ja auch nach so vielen anderen Seiten hin grosse Anziehung übte. Für den jungen Chemiker gab es aber in jener Zeit noch einen andern Schrein der Wissenschaft, dessen Zauber selbst mächtiger wirkte als die Verlockungen der französischen Hauptstadt. Der gewaltige Anstoss zur Fortentwicklung der Chemie, welchen Berzelius gegeben hatte, war bereits aller Orten fühlbar geworden, und schon waren seit mehreren Jahren strebsame junge Männer, zumal von Deutschland, nach Stockholm gezogen, um unter den Augen des grossen schwedischen Meisters die Kunst der chemischen Forschung zu üben. Auch Gustav Magnus fühlte sich von der wissenschaftlichen Bewegung, die von Berzelius ausging, mächtig angezogen, und schon im Jahre 1828, bald nach Erlangung der philosophischen Doctorwürde sehen wir unsern jungen Freund dem nordischen Gelehrten als Schüler zu Füssen sitzend. Wohl war es nur ein kleiner Schülerkreis, der sich um Berzelius zu sammeln pflegte, aber welche Namen, schon für Deutschland allein, sind aus demselben hervorgegangen, Mitscherlich, Wöhler, Heinrich und Gustav Rose, Chr. Gmelin, Magnus!

Die äusseren Mittel, welche die Stockholmer Akademie der Wissenschaften für den chemischen Unterricht bot, waren nichts weniger als reichlich bemessen. Wer hätte nicht von den primitiven Einrichtungen des Berzelius'schen Laboratoriums gehört, von den kleinen fast dürftig ausgestatteten Räumen, in denen der berühmte Schwede arbeitete, und von den einfachen ökonomischen Apparaten, mit denen er seine grossen Erfolge erzielte? Aber gerade diese Beschränkung der äusseren Verhältnisse war die Quelle der innigen Beziehungen, in welche Berzelius zu seinen Schülern treten konnte, und die sich weit über die Zeit des persönlichen Verkehrs hinaus erhalten haben. Gustav Magnus, der unter Berzelius' Leitung die schöne Arbeit über das Verhalten des Ammoniaks zum Platinchlorür ausführte, ward das Glück zu Theil, dem Meister besonders nahe zu treten. Aus diesem Verkehre hat sich später, wie aus den Briefen von Berzelius hervorgeht, ein warmes Freundschaftsverhältniss gestaltet, dessen Magnus stets in Ausdrücken der liebevollsten Verehrung gedachte. Auch hat er, solange er lebte, dem theuren Lehrer, dessen Büste seinem Arbeitstische gegenüberstand, ein dankbares Andenken gewidmet.

Wenn Magnus in erster Linie dem Zuge nach Norden gefolgt war, so durfte er doch auch die ausserordentlichen Hilfsquellen, welche Paris für seine Zwecke bot, nicht ausser Acht lassen. In der That begegnen wir ihm denn auch schon im darauffolgenden Jahre (1829) in der französischen Metropole. Dort werden mit Eifer die Vor-

lesungen von Dulong, Thénard und Gay-Lussac, sowie anderer Gelehrten besucht. Mit besonderer Zuvorkommenheit wurde Gustav Magnus von Gay-Lussac aufgenommen, wie mir Prof. Buff mittheilt, der zu jener Zeit Assistent bei Gay-Lussac war. Wohl mochte der grosse französische Forscher in dem jungen Deutschen schon damals den artverwandten Genius erkannt haben, der später seine schönsten Lorbeern gerade auf dem Gebiete ernten sollte, welches er selber seit Jahren mit Vorliebe bebaut hatte, gewiss aber ahnte keiner von beiden, dass auch später einmal eine heftige Fehde zwischen ihnen entbrennen sollte!

Nach Berlin zurückgekehrt, widmet sich Magnus von Neuem seinen experimentalen Studien. Es sind zumal Arbeiten auf dem Gebiete der mineralogischen Chemie, die ihn beschäftigen. Im Jahre 1831 endlich erfolgt die schon seit längerer Zeit beabsichtigte Habilitation an der Berliner Universität für das Fach zunächst der Technologie, später auch der Physik; und nunmehr beginnt jene unermüdlige hingebende Lehrthätigkeit, welche Magnus zum Frommen einer unübersehbaren Reihe von Schülern, zum Glanze unserer Hochschule, zu seinem eigenen unvergänglichen Ruhme, während eines Zeitraums von fast vierzig Jahren geübt hat.

Die Wahl des akademischen Berufs, selbst im günstigsten Falle, bleibt immer mehr oder weniger ein Experiment. Wie sorgfältig immer Einer die Vorbedingungen des Gelingens erfüllt zu haben glaubt, er muss stets auf ein Fehlschlagen seiner Erwartungen gefasst sein, und oft vergehen Jahre, ehe die letzten Zweifel beseitigt sind. Magnus ist auch hier wieder vom Glücke begünstigt. Schon sein erstes Auftreten als Docent ist vom entschiedensten Erfolge begleitet. Aber welche Mühe, welche Sorgfalt verwendet er auch auf die Vorbereitung seiner Vorlesungen! Welche Anstrengungen werden gemacht, um die nöthigen Lehrmittel zu beschaffen! Eine technologische Sammlung ist nicht vorhanden. Mit unermüdllicher Ausdauer werden Wandbilder gefertigt, Modelle construirt, Mineralien und Präparate erworben. Kein Opfer an Kraft, Geld und Zeit ist ihm zu gross, wenn es gilt, eine Fabrikation in ihrem ganzen Verlaufe zur Anschauung zu bringen, d. h. dem Schüler die Materie, wie sie die Natur uns bietet, daan in allen Zwischenstadien der technischen Umbildung und schliesslich als fertiges Fabrikat vorzuführen, wie es im Dienste des Lebens zur Verwerthung kommt.

An die technologischen Vorlesungen reihen sich schon nach kurzer Frist physikalische; und auch für sie ist Magnus ganz auf seine eigenen Hilfsquellen angewiesen. Maschinen, Apparate, Zeichnungen, Alles was zur Illustration physikalischer Vorlesungen erforderlich ist, wird von ihm aus eigenen Mitteln erworben und so der Grund zu dem prachtvollen physikalischen Cabinet gelegt, welches erst später,

als es sich durch Zahl, Auswahl und Vollendung der Instrumente den schönsten Sammlungen der Welt an die Seite stellen konnte, von dem Staate erworben wird.

In diese Zeit fallen erneute Reisen in das Ausland, zumal nach Frankreich und England, welche theils die Erweiterung und Vervollständigung der Lehrmittel, theils die Anknüpfung neuer wissenschaftlicher Beziehungen bezwecken. Einige dieser Reisen unternimmt Magnus in Gemeinschaft mit Friedrich Wöhler, welcher bis zum Anfange der dreissiger Jahre die chemische Professur an der Berliner Gewerbeschule bekleidete und mit welchem er schon frühzeitig einen Freundschaftsbund für's Leben geschlossen hatte. Die Innigkeit dieses Verhältnisses könnte nicht besser bezeichnet werden, als indem ich die Worte anführe, welche Wöhler dem geschiedenen Freunde nachruft?

„Nicht ohne tiefe Bewegung“, sagt Wöhler in einem Briefe an den Verfasser dieser Skizze, „kann ich des freundschaftlichen Verhältnisses gedenken, durch das wir, Magnus und ich, seit 45 Jahren auf das Innigste und Treueste verbunden waren und das in dieser langen Zeit auch nicht durch den geringsten Misston getrübt worden ist. Er war mein ältester, vertrautester und treuester Freund, der namentlich während unseres persönlichen Zusammenlebens, in den Jahren meines Aufenthaltes in Berlin, durch seinen klaren Verstand, seine Menschenkenntniss, seine weisen Rathschläge und dadurch, dass er mich in die anregenden Kreise seiner lebenswürdigen Familie, namentlich seines ältesten Bruders, des Banquiers, einführte und dort einheimisch machte, von grossem Einfluss auf meine geistige Ausbildung gewesen ist.“

Die Freundschaft, welche uns Wöhler in so beredten Worten schildert, wer könnte daran zweifeln, dass sie von Magnus mit gleicher Aufrichtigkeit, mit gleicher Herzlichkeit erwidert wurde? Unter den mir vorliegenden Briefen an Wöhler finde ich einen, in welchem Magnus dieses Verhältnisses in warmen Worten gedenkt; der Brief ist nicht nur für seine Gesinnung, sondern auch für seine Ausdrucksweise und zumal auch für seine Handschrift so charakteristisch, dass ich mir es nicht habe versagen wollen, ein Facsimile*) desselben herstellen zu lassen, welches ich die Mitglieder der Gesellschaft als Andenken anzunehmen bitte.

Hören wir also, wie Magnus seinem Freunde gegenüber sich ausspricht:

„Es ist merkwürdig genug, wir leben seit 37 Jahren getrennt, haben uns in diesem mehr als ein Menschenalter umfassenden Zeit-

*) Das wohlgelungene Facsimile ist in dem Königl. Photolithographischen Institute der HHrn. Gebr. Borchard ausgeführt worden.

raum doch nur selten und immer nur auf kurze Zeit gesehn, und doch ist es mir als unterhielte ich mich immer noch mit dem Wöhler von damals, als verständen wir uns noch gerade so wie damals. Es ist das eigentlich wunderbar und ich habe mir oft überlegt, woher es wohl kommt. Haben wir uns beide so wenig verändert, oder haben wir uns so gleichartig verändert, oder rührt es daher, dass wir die Gedanken, die uns eigentlich bewegen, nicht austauschen, unsere Unterhaltung nur auf der Oberfläche bleibt? Das Letztere möchte ich nicht annehmen! Ich glaube es hat andere Gründe! Aber wozu so viel analysiren? Wir wollen froh sein dass es so ist, wie es ist, und uns um das Warum nicht viel kümmern.“

Wir sehen aus diesem Briefe, dass der persönliche Verkehr der beiden Freunde in späteren Jahren ein beschränkter war; allein wenn sie nur noch selten zusammentrafen, so versenkten sich ihre Gedanken um so lieber in die gemeinschaftlichen Erinnerungen ihrer Jugend. Magnus sprach oft und gern von der Zeit seines Zusammenlebens mit Wöhler, zumal von den grösseren Reisen, die er an der Seite des Freundes gemacht hatte, und wie frisch sich die Erlebnisse jener Zeit auch in Wöhler's Gedächtniss erhalten haben, davon mögen seine eignen Worte, — die ich, hoffentlich ohne dass mir mein verehrter Freund darob zürne, einem seiner Briefe an mich entnehme, — beredtes Zeugnis geben.

„Mit Vergnügen“, sagt Wöhler in diesem Briefe, „werde ich mich stets der gemeinschaftlichen Reise erinnern, welche wir, Magnus, sein jüngerer Bruder, der Arzt, und ich, im Jahre 1835 durch England machten. Auch Heinrich Rose war damals drüben. Wir besuchten viele technische Etablissements in Worcester, Birmingham, Manchester; auch nach Liverpool fuhren wir, und zwar auf der Eisenbahn, der ersten die unser Erstaunen erregte und die noch die einzige in England war. Faraday, der uns auf das Liebenswertigste aufnahm und uns persönlich in mehrere Fabriken führte, hatte uns mit Empfehlungen versehen. Als wir ihn zum ersten mal in dem Laboratorium der *Royal Institution* besuchten, kam noch das Komische vor, dass er mich für den Sohn des ihm als Chemiker bekannten Wöhler hielt, weil ich wegen meiner Düntheit noch sehr jung aussah. In London besuchten wir auch den schwerhörenden Prout, in Manchester den alten Dalton. Magnus blieb damals länger in England, als es mir möglich war; ich machte daher auch die Rückreise allein . . .“

„Nicht minder interessante Eindrücke sind mir von einer Reise die ich schon ein Jahr früher mit Magnus durch Frankreich gemacht hatte, und namentlich von einem mehrwöchentlichen Aufenthalt in Paris geblieben. Unser Hauptzweck war, Fabrikationen aller Art, besonders die chemischen, kennen zu lernen, wobei der un-

vergessliche Pelouze, damals noch Assistent von Gay-Lussac, unser treuer Führer war. Ausserdem machten wir die Bekanntschaft aller damaligen Notabilitäten der Wissenschaft, von denen wir junge Bursche mit vieler Artigkeit behandelt wurden, wozu freilich auch der Umstand beitragen mochte, dass ich mit den beiden Brongniarts sehr befreundet war, von der dreimonatlichen Reise her, die ich mit ihnen und Berzelius in Schweden und Norwegen gemacht hatte. Lebhaft erinnere ich mich der vielen Gesellschaften und Dinners, zu denen wir geladen wurden, und die durch die berühmten Namen der Gäste und deren geistvolle Unterhaltung uns das grösste Interesse gewährten; so z. B. eines glänzenden Dinners bei Thénard in Gesellschaft von Ampère, Arago, Chevreul, Dumas und Pelouze, eines anderen bei Dulong mit Lassaigne u. A., eines zu Chatillon bei Gay-Lussac mit Arago und Thénard; eines bei Alexander Brongniart zu Sèvres, ferner bei Ad. Brongniart, bei Dumas, der so freundlich war, uns eigenhändig seine neue Methode der Dampfdichtebestimmung zu zeigen. Auch einer Instituts-Sitzung wohnten wir bei; wir befanden uns unter dem zuhörenden Publicum, da bemerkte uns Gay-Lussac und lud uns ein bei den Mitgliedern Platz zu nehmen — eine kleine Verlegenheit für uns, da wir auf zwei ziemlich isolirt stehenden Stühlen nun der Gegenstand der Aufmerksamkeit des Publicums wurden.⁴

Wohl durften wir bei den schönen Erinnerungen, welche die beiden Freunde mit aus Frankreich bringen, einen Augenblick verweilen. Magnus und Wöhler sind nicht die einzigen deutschen Naturforscher gewesen, welche sich einer so herzlichen Aufnahme seitens ihrer französischen Collegen erfreut haben. Von den zahlreichen Jüngern der Wissenschaft, die auch in unserer Zeit alljährlich nach Paris gepilgert sind, wer gedächte nicht mit lebhaftem Danke seines Verkehrs in den dortigen Gelehrtenkreisen, und wer hätte es nicht erfahren, dass gerade die hervorragendsten Männer es sich am meisten angelegen sein liessen, ihm den Aufenthalt in der fränkischen Hauptstadt erfreulich, weil fruchtbringend, zu machen? Wohl dürfen wir uns dieses gastlichen Entgegenkommens der Physiker und Chemiker Frankreichs in einer Stunde erinnern, in welcher der frevelhafte Uebermuth eines verblendeten Theiles der Franzosen uns das Schwert in die Hand gedrückt hat und ein furchtbarer Krieg die beiden Nationen auf Jahrzehnte zu entfremden droht. Hoffen wir, dass die Freundschaft zwischen den französischen und deutschen Naturforschern den Sturm bestehe, dass der goldene Friede die gelockerten Bande bald von Neuem schürze und dass es die Wissenschaft sei, auf deren Boden Deutschland und Frankreich zuerst sich wiederfinden.

Aehnliche grössere Reisen, wie sie uns in den angeführten brief-

lichen Mittheilungen so anmuthig von Wöhler's Feder skizzirt worden, hat Magnus fast regelmässig in den langen Sommerferien unternommen. Neben wissenschaftlichen Zwecken, die niemals ganz in den Hintergrund traten, wurden andere Ziele verfolgt. Das Auge unseres Freundes, welches für alles Schöne geöffnet war, erfreute sich mit besonderer Vorliebe an den Wundern der Alpenwelt. Dort war es, wo er stets nach längerer Arbeit Erholung suchte. Und solche Erholung war ihm nach den Anstrengungen, die er sich auferlegte, wohl zu gönnen. Die mit jedem Semester erfolgreicher sich gestaltende akademische Thätigkeit, welche ihm bereits im Jahre 1834 eine ausserordentliche Professur an der Universität erworben hatte, würde eine minder ausgiebige Arbeitskraft, als sie Magnus besass, vollkommen in Anspruch genommen haben; er findet gleichwohl noch Zeit für mannichfaltige wissenschaftliche Untersuchungen. Die mit C. F. Ammermüller gemeinschaftlich ausgeführten Versuche über eine neue Oxydationsstufe des Jods, die Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, die Temperaturbestimmungen in dem Bohrloche von Pitzpühl, die Arbeit über die Blutgase, auch schon mehrere kleinere physikalische Abhandlungen fallen in jene Zeit. Seine wissenschaftliche Stellung ist bereits in dem Maasse anerkannt, dass ihn die Berliner Akademie der Wissenschaften am 27. Januar 1840 zum ordentlichen Mitgliede der physikalisch-mathematischen Klasse erwählt.

Das Jahr 1840 war überhaupt für Gustav Magnus ein Jahr des Glücks. Der Frühling desselben beschoert ihm die lebenswürdigste Lebensgefährtin. Am 27. Mai knüpft er mit Bertha Humblot, der Tochter einer der französischen Colonie zu Berlin angehörenden ehrenwerthen Familie, das Band der Ehe. Zwei einander ergänzende Seelen haben sich gefunden und aus ihrem Bunde entfaltet sich jene köstliche Häuslichkeit, deren duftiger Zauber Alt und Jung in gleichem Grade fesselt. Bald wird das lebenswürdige Paar der Mittelpunkt eines bewegten geselligen Lebens, dem edle Kräfte aus den verschiedensten Kreisen der Gesellschaft zuströmen, und welches sich mit jedem Jahr, zumal auch als zwei blühende Töchter und ein trefflicher Sohn heranwachsen, reicher und mannichfaltiger gestaltet. Wer immer, dem es vergönnt war mit diesem gastlichen Hause zu verkehren, erinnerte sich nicht mit lebhaftem Interesse jener glänzenden und doch so zwanglosen Soiréen, in denen sich eine Menge von Elementen zusammenfand, die sonst vielleicht nur selten zu einander in Beziehung traten, in denen zumal auch fremde Gelehrte, die sich in Berlin aufhielten, niemals fehlten? wer, wenn er zu den näheren Freunden dieser edlen Familie zählte, gedächte nicht mit freudiger Bewegung jener anmuthigen Vereinigungen *en petit comité* auf der Veranda, oder jener kostbaren Sommerabende in dem Garten hinter dem Kupfer-

graben? Der Verfasser dieser Skizze rechnet es zu den schönsten Gewinnsten seines Lebens, dass er, obwohl ein Spätkommender, noch in diesem Kreise hat heimisch werden dürfen und er ist glücklich, dass ihm die Gunst des Geschickes gestattet, an dieser Stelle dem Gefühle seiner Dankbarkeit für die freundschaftliche Aufnahme, welche ihm, wie so vielen Anderen, in dem gastlichen Magnus'schen Hause zu Theil ward, einen warmen Ausdruck leihen zu können.

Wir haben unsern Freund auf die Höhe des Lebens begleitet, und wir erfreuen uns jetzt der schaffenden Thätigkeit, welche ihm während dreier Jahrzehnte auf dieser Höhe vergönnt ist. Nach allen Richtungen wird diese Thätigkeit geübt, sei's im Dienste der Wissenschaft, oder als Lehrer, sei's im Verhältniss zu den Seinigen, oder im Kreise der Freunde, sei's endlich dem grossen Gemeinwesen gegenüber; — sein Leben ist wie ein mächtiger aber ruhig dahinfließender Strom, an dessen Ufern die Menschen gerne siedeln, der auf seinem Laufe überall erfrischt und befruchtet.

Ich versage mir's schon jetzt im Einzelnen der grossen Forschungen des Mannes zu gedenken, welche diesem langen Zeitabschnitte angehören; werden sie doch in dem Gesamtbilde seiner wissenschaftlichen Leistungen, welches ich Ihnen vorzuführen gedenke, eine geeignetere Stelle finden. Nur soviel sei hier bemerkt, dass die Mehrzahl derselben bereits physikalische Fragen behandeln und dass hier gerade seine berühmtesten Arbeiten zu verzeichnen sind, so die Versuche über die Ausdehnung der Gase, welche in den Anfang der vierziger Jahre fallen, so die spätere Untersuchung über die Abweichung der Geschosse, so endlich die zweite lange Reihe von Forschungen auf dem Gebiete der Wärmelehre, denen die letzten zehn Jahre seines Lebens gewidmet sind.

Inmitten dieser herrlichen Erfolge des Naturforschers tritt die Aufgabe des akademischen Lehrers keinen Augenblick in den Hintergrund. Zwar hat Magnus zeitweise noch andere Lehrämter bekleidet; so war er ganz im Anfang seiner Laufbahn einige Zeit lang an Stelle seines abwesenden Freundes Wöhler an der hiesigen Gewerbeschule als Lehrer der Chemie thätig, so hat er von 1832—40 an der vereinigten Artillerie- und Ingenieurschule Physik und von 1850—56 an dem Gewerbeinstitut chemische Technologie vorgetragen, allein seine besten Kräfte sind stets dem Dienste der Universität gewidmet gewesen. Im Jahre 1845 war er als Ordinarius in die philosophische Facultät eingetreten. Auf seine eigentliche Lehrthätigkeit konnte diese veränderte Stellung nur geringen Einfluss üben. Die Sorgfalt, welche er längst der philosophischen Durchbildung sowohl als der experimentalen Ausstattung eines jeden Vortrags zu widmen pflegte, der Eifer, mit dem er die alljährliche Erneuerung seiner Vorlesungen im Geiste der fortschreitenden Wissenschaft anstrebte, der Beifall endlich, den diese Vorlesungen in immer grösseren Schülerkreisen fanden,

hätte nicht leicht eine Steigerung erfahren können. Wohl aber tritt das Ordinariat mit neuen Anforderungen an ihn heran, welchen er alsbald mit gewohnter Pflichttreue gerecht wird. In den Berathungen der Facultät verschafft ihm Leichtigkeit im Verkehr mit den Menschen, und vollendete Geschäftskennntniss schnell eine gewichtige Stimme, welcher man geru — auch in Fragen, die weit über die enge Umgrenzung des Faches hinausgehn — Gehör schenkt, und seine Ansicht verschafft sich um so leichter Eingang, als jedwedes ehrgeizige Streben nach etwaiger Führerschaft dem Manne fern liegt, und Niemand die Lauterkeit seiner Absichten bezweifelt. Dreimal, in den Jahren 47, 58 und 63, betraut ihn die Facultät mit dem Decanat und noch im Sommer 1869 soll er zum vierten Male durch diese Würde ausgezeichnet werden, allein im Interesse seiner wissenschaftlichen Arbeiten lehnt er die Ehre dankend ab. Schon im Jahre 1861 war er als Rector Magnificus aus der Wahlurne des Professoren-Collegiums hervorgegangen.

Die seltene Vereinigung glücklicher Gaben, welche einen so vielseitigen Einfluss auf die Geschicke unserer Hochschule ausübte, kamen jeder Arbeit zu Gute, an der sich Magnus aus Wahl oder Beruf theiligte. Zu dem Stolze, mit welchem die Akademie der Wissenschaften die reichen Ergebnisse seiner Forschungen in ihren Monatsberichten und Denkschriften verzeichnet hat, gesellt sich die Dankbarkeit für langjährige wichtige Dienste, welche er derselben in geschäftlicher Beziehung geleistet, und zumal für die Zeit und Kraft, welche er als Vorsitzender des Finanzcomités ihren Angelegenheiten hat widmen wollen. Es war Magnus, der nach dem Tode von Alexander von Humboldt die erste Anregung zu der schönen Stiftung gab, welche den Namen des grossen Naturforschers trägt, und wenn heute die Akademie über eine ansehnliche Summe verfügt, welche für die Förderung der Naturforschung im Humboldt'schen Sinne alljährlich verwendbar ist, so gebührt ihm auch hier wieder der Ruhm, dass ein so schöner Erfolg im Wesentlichen durch seine Hingebung und Thätigkeit erzielt worden ist.

Auch der Verein für die Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, dem er während einer langen Reihe von Jahren als Mitglied der Section für Physik und Chemie angehörte, hat vielfach Gelegenheit gehabt, seine Dienstwilligkeit und Arbeitskraft schätzen zu lernen. In ähnlicher Weise ist er als einer der Zwölfe der Gesellschaft naturforschender Freunde viele Jahre hindurch an den Arbeiten dieses wissenschaftlichen Vereins theiligt gewesen.

Wie sehr überhaupt die Thätigkeit unseres Freundes nach den verschiedensten Richtungen hin ausgebeutet worden ist, davon liessen sich noch viele Beispiele anführen. Freilich waren ihm auch manche der Missionen, die er zu erfüllen hatte, ganz erwünscht, da sie die

grossen Zwecke, welche er verfolgte, förderten, nicht selten für Erreichung derselben unumgänglich nöthig waren; so die verschiedenen Sendungen nach London und Paris, zu den Weltausstellungen von 51 und 62, von 55 und 67, bei denen allen er als Mitglied der Beurtheilungscommissionen thätig war; so zu Ende der vierziger Jahre die Hinzuziehung zu den chemischen Berathungen des Landes-Oekonomie-Collegiums; so 1869 die Berufung in den für die Reorganisation des Gewerbeinstituts ernannten Studienrath; so 1863 die Ernennung zum Mitgliede des Curatoriums der in Berlin begründeten Bergakademie; so endlich 1865 der Auftrag, Preussen bei der in Frankfurt a. M. tagenden deutschen Maass- und Gewichts-Conferenz zu vertreten. Die Berathungen dieser Conferenz endeten bekanntlich, in dem Vorschlage, das metrische System in Deutschland einzuführen, und es hat Magnus die Freude erlebt — allerdings erst nachdem die schneidige Pflugschaar von 1866 den Boden durchfurcht hatte, die Saat, die er mit hatte aussäen helfen, zu gedeihlichem Wachstume sich entfalten zu sehen.

Eine der letzten grösseren Aufgaben, vielleicht die letzte, an der sich Magnus betheiligte hat, ist die Gründung der Gesellschaft gewesen, deren Stiftungsfest wir heute zum dritten Male begehen. Das warme Interesse, welches er von dem ersten Augenblicke an unseren Bemühungen gewidmet hat, wie uns zu jeder Zeit und zumal bei Feststellung unserer Statuten, sein bewährter Rath zur Seite stand, wie er der Gesellschaft die Wege ebnete, indem er ihr den Glanz seines Namens lieh, und dass er noch eine der letzten Früchte seiner Forschung in unseren Archiven hat niederlegen wollen — die Erinnerung daran ist noch frisch in unser Aller dankbarem Gedächtniss.

Und dieselbe unermüdliche Werkthätigkeit, mit der sich der unvergleichliche Mann den Aufgaben des öffentlichen Lebens widmet, bethätigt er auf das Bewundernswertheste auch in seinem ausgebreiteten Verkehr mit den einzelnen Menschen. Die Ergebnisse seiner tief eingehenden Studien auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft, seine umfassenden Kenntnisse in allen Zweigen der Industrie und der Gewerbe, die reichen Schätze seiner vielseitigen Lebenserfahrung, ist er stets eifrig bemüht im Interesse seiner Mitmenschen zu verwerthen. Was Magnus gerade in dieser Beziehung denen, die ihm näher und selbst solchen, die ihm ferner standen, gewesen ist, es würde schwer sein, den richtigen Ausdruck dafür zu finden, allein die Erinnerung daran ist in vielen dankbaren Herzen verzeichnet. Ein unbegrenztes Wohlwollen war in der That der Hauptzug in dem Charakter unseres geschiedenen Freundes, der sich auch alsbald in seiner ganzen äusseren Erscheinung und zumal in seiner Gesichtsbildung aussprach. Gustav Magnus war einer jener Menschen,

deren Antlitz den Glanz der Seele wiederstrahlt. Wer immer in dieses treue Auge geschaut hatte, der konnte nicht zweifeln, dass in der Brust des Mannes ein Herz voll Liebe für die Menschheit schlug. Des Glückes, welches ihm schon als Knabe gelächelt hatte, das ihn im Kreise seiner Familie blühte und später die Palme des Ruhmes reichte, wie gerne hätte er die ganze Welt desselben theilhaftig gemacht!

Seinen schönsten Ausdruck findet dieses dienst- und opferwillige Wohlwollen im Verkehr mit seinen Schülern. Für sie hat er immer Zeit, zumal wenn es sich darum handelt, dem guten Willen zu Hülfe zu kommen. Schon unmittelbar nach der Vorlesung steht er zu jedweder Erläuterung seinen Zuhörern zur Verfügung und selbst auf dem Heimweg von der Universität nach dem Kupfergraben werden nicht selten einem jugendlichen Begleiter Missverständnisse erklärt, Zweifel beseitigt. In noch höherem Grade aber erfreuen sich diejenigen, die unter seinen Auspicien die Kunst des Forschens üben, seiner nie müde werdenden Theilnahme, seiner unerschöpflichen Rathschläge, seiner wirksamsten Unterstützung; stundenlang bespricht er mit dem Einzelnen das Wesen der zu lösenden Aufgabe, erörtert er die zu Gebote stehende Literatur, — zu welchem Ende seine prachtvolle Bibliothek dem jungen Forscher mit vollendeter Liberalität jeder Zeit offen steht — erklärt er die Methode des Versuches, hilft er ihm bei der Zusammensetzung der Apparate; selbst der Sonntagmorgen ist ihm nicht zu lieb, wenn es gilt die Arbeit eines seiner Laboranten zu fördern. Wie vielen strebsamen jungen Geistern ist Magnus auf diese Weise ein zuverlässiger Rathgeber, ein väterlicher Freund und Führer gewesen! Und wie im Laufe der fröhlichen Studienjahre, so in der ernstesten Stunde des Examens. Der Verfasser dieser Skizze hat vielen dieser Prüfungsacten seines Collegen beigewohnt, und er ist sicher, Jeder wird ihm beipflichten, wenn er behauptet, dass es schwer wäre, sich einen lebenswürdigeren Examinator vorzustellen. Nicht dass er dem Candidaten etwas geschenkt hätte. Die Anforderungen, welche er stellt, sind nicht gering, aber er besitzt die wunderbare Gabe schliesslich immer das Gebiet ausfindig zu machen, auf welchem der Candidat wenigstens einigermaassen zu Hause ist. Dies gelingt allerdings oft erst nach vielfältigem Umherfragen; so viel aber steht fest, wenn Magnus aus einem Candidaten nichts herausbringen kann, so ist überhaupt nichts herauszubringen. Und weit über den persönlichen Verkehr auf der Hochschule, weit über das Examen hinaus erstreckt sich dieses theilnahmvolle Interesse für seine Schüler. Wie vielen hat er auch nach Jahren noch eine hilfreiche Hand geliehen, wie Viele verdanken seinen ausgebreiteten Beziehungen die Grundlage oder die gedeihliche Entwicklung ihrer späteren Existenz!

Aber mit welcher Liebe hangen ihm dafür auch seine Schüler

an, wie versäumen sie keine Gelegenheit, dem gefeierten Lehrer ihr Vertrauen, ihre Zuneigung zu bezeugen! Und nicht nur im engeren Schülerkreise ist Magnus Gegenstand dieser Verehrung; dieselbe Gesinnung wird ihm von den Studirenden im Allgemeinen entgegengebracht. Wenige Universitätslehrer haben sich in höherem Maasse einer wohlverdienten edlen Popularität erfreut als Magnus. Auch hat sich dieselbe in mannichfaltiger Weise bekundet. Nur ein Beispiel soll hier Erwähnung finden. Während der politischen Wirren, welche den stürmischen Märztagen folgten, hatten sich die Berliner Studenten zu einer akademischen Legion vereinigt. Es war Magnus, den sie mit der militärischen Organisation des Corps betrauten und den sie alsdann zu ihrem Befehlshaber erwählten, bei welcher Gelegenheit ihm die soldatischen Traditionen seines Freiwilligenjahres trefflich zu Statten kamen.

Und dieselben liebenswürdigen Eigenschaften, welche ihm die Herzen der Jugend in so hohem Maasse gewinnen, bethätigen sich, unter welchen Bedingungen immer er mit den Menschen in Verkehr tritt. In der grossen Gesellschaft bewegt er sich mit dem Bewusstsein eines Mannes, dessen Ansicht mit Spannung gehört wird und von dem man in schwierigen Fragen den Ausschlag erwartet; in jedem seiner Worte, in jeder seiner Bewegungen giebt sich das feine Maass des vollendeten Weltmannes zu erkennen, allein die Sicherheit seines Auftretens verhindert nicht, dass sich in seinem ganzen Wesen wieder eine gewinnende Bescheidenheit ausspricht, welche auch den Schüchternsten mit Zuversicht erfüllt. Und die Herzensgüte, welche sich im Kreise Gleichgestellter als wohlwollende Theilnahme kundgiebt, sie nimmt dem Minderbegünstigten gegenüber die Form der edelsten Wohlthätigkeit an, einer Wohlthätigkeit, für welche die reichen zur Verfügung stehenden Mittel keine Grenze sind und von deren Umfang Wenige eine Ahnung haben.

Dass ein Mann, dessen Interessen sich nach so mannichfaltigen Richtungen erstreckten, und bei dem überdies die höchste Begabung mit dem edelsten Charakter gesellt war, in persönlichem Verkehr zu vielen berühmten Männern seiner Zeit gestanden haben müsse, wer könnte daran zweifeln?

Um zunächst von den Fachgenossen zu sprechen, so waren Physik und Chemie mit den angrenzenden Wissenschaften in Berlin während der mittleren Decennien des Jahrhunderts neben Magnus durch eine Reihe hervorragender Gelehrten vertreten; es brauchen nur Namen wie Mitscherlich, Heinrich und Gustav Rose, Dove, Ehrenberg, Poggendorff, Riess, Rammelsberg genannt zu werden. Von diesen waren die beiden ersten noch Magnus' Lehrer gewesen; in Mitscherlich's Laboratorium hatte er seine erste Experimentaluntersuchung ausgeführt; bei Rose war dem Ver-

hältnisse zwischen Lehrer und Schüler schnell ein inniger Freundschaftsbund gefolgt; die freundschaftlichen und collegialischen Verhältnisse zu den Anderen stammen theilweise aus derselben, zumeist aber aus einer späteren Zeit. Und neben den eigentlichen Fachgenossen, wie gross war nicht im Schoose der Akademie und der Universität die Zahl der ausgezeichneten Gelehrten in allen Zweigen der Wissenschaft, welche er zu seinen Freunden zählen durfte? Wenn ich von den Todten, Boeckh's, Leopold von Buch's, Dirichlet's, Link's Johannes Müller's gedenke, wenn ich unter den Lebenden Männer nenne, wie Bancroft, Curtius, Droysen, Gneist, Haupt, Lepsius, Olshausen, Trendelenburg und von den Jüngeren du Bois-Reymond und Kronecker, so ist mit diesen Namen die Liste der ihm Befreundeten noch lange nicht erschöpft. Und wie in Berlin, so in allen Theilen des Vaterlandes, so im Auslande. Der Freundschaft mit Wöhler ist bereits gedacht worden; in ähnlichen Verhältnissen stand Magnus zu Liebig, Bunsen, Henle, Wilhelm Weber, Buff, Kopp, Kirchhoff, Helmholtz und vielen Anderen. Unter seinen englischen Freunden ist zumal Faraday zu nennen. für den er eine unbegrenzte Verehrung hegte und der ihn nicht minder schätzte*), sowie Graham, mit dem er von Jugend auf vertraut gewesen war, und endlich Tyndall, der längere Zeit unter seinen Auspicien gearbeitet hatte, und Warren De La Rue, mit dem er auf allen Ausstellungen zusammengetroffen war; in Frankreich waren es Dumas, Pelouze, Regnault und Kuhlmann, die ihm am nächsten standen. Auch an den Ufern des Genfer Sees besass er in Auguste de la Rive einen altbewährten Freund. Mit vielen von ihnen hat er einen mehr oder minder lebhaften Briefverkehr gepflogen.

Es ist hier nur der Beziehungen gedacht worden, in denen Magnus zu den wissenschaftlichen Zeitgenossen gestanden hat, allein seine Verbindungen, zumal in Berlin, erstreckten sich weit über die Gelehrtenkreise hinaus. Keine Schicht der Gesellschaft, in welche ihn nicht die vielseitigen Interessen, denen er nachging, zu der einen oder anderen Zeit geführt hätte, und so sehen wir ihn denn in lebendigem Verkehr mit ausgezeichneten Männern aus allen Ständen, mit Künstlern, wie Felix Mendelssohn, Rauch, Stüler, mit Vertretern der Industrie und des Handels, wie Werner Siemens, Alexander und Paul Mendelssohn, Robert Warschauer, mit hohen Staatsbeamten, wie Bendemann, Herzog, Krug von Nidda, Mac-Lean, Max und Richard v. Philipsborn und selbst mit Grosswürdenträgern des Reiches, wie Bitter, Lehnert, von Bernuth, Graf Eulenburg, Camphausen, Delbrück.

Ich habe es versucht, Sie einen Blick in die vielbewegte Lebens-

*) *The life and letters of Faraday, by Dr. Bence Jones.* II. 273.

thätigkeit unseres verewigten Freundes thun zu lassen. Wenn man bedenkt, dass sich zu den unablässig fortgesetzten wissenschaftlichen Arbeiten, zu der unermüdlichen akademischen Wirksamkeit, zu den endlosen Anforderungen, welche ihm der mannichfaltige Verkehr mit Menschen und Dingen auferlegte, auch noch die Pflichten gesellten, welche er als Berather einer vielverzweigten Familie mit ebenso grosser Liebe als Treue erfüllte, so kann es nicht befremden, dass die ihm näher Stehenden staunten, wie es ihm immer gelang, solchen fast übermässigen Ansprüchen zu genügen, und dass seine Angehörigen oft in ihn drangen, das Maass seiner Kraft nicht zu überschätzen. Was ihm bei der Bewältigung so grosser Anstrengungen zu Statten kam, war eine felsenfeste Gesundheit, deren er sich von Jugend auf erfreut hatte, und die ihm auch bis in die späteren Lebensjahre treu geblieben war. Nur einmal im Jahre 1862 hatte sich bei Magnus ein hartnäckiges Fussleiden eingestellt, welches auch das allgemeine Befinden zu beeinflussen begann, und wegen seiner Dauer die Freunde einige Zeit lang mit Besorgnissen erfüllte. Allein nach einigen Monaten war es den Bemühungen der Aerzte gelungen, des localen Uebels Herr zu werden und bald hatte die kräftige Natur des Mannes auch die letzte Spur von Krankheit überwunden. Die alte Lust an der Arbeit, die alte Arbeitskraft ist zurückgekehrt. Die während einiger Zeit zurückgelegten Forschungen werden wieder aufgenommen, neue werden begonnen und vollendet. Unerschöpflich sprudelt die Quelle, jede gelöste Aufgabe ist der Ausgangspunkt einer neuen Reihe von Aufgaben, deren Lösung alsbald mit fast jugendlicher Frische in Angriff genommen wird. Die Jahre scheinen spurlos an Gustav Magnus vorüberzuziehen. Niemand ahnt, dass dieses schöne Leben gleichwohl unaufhaltsam mit raschen Schritten seinem Ziele entgegen-eilt.

Der Herbst des Jahres 1869 führt Magnus auf einer seiner gewöhnlichen Ferienreisen wieder nach England. In London trifft er mit seinem alten Freunde Graham zusammen; wie wenig denken die beiden Männer, dass ihnen kaum mehr als eine Spanne Zeit vergönnt ist, dem einen nach Wochen, dem andern nach Monden bemessen! Aber in London ist seines Bleibens nicht, die ewige Jagd der unermesslichen Stadt ist ihm drückend; dagegen erfreut er sich wieder des heiteren Treibens in Exeter, wohin er fast widerstrebend einigen Freunden zu dem *Meeting* der *British Association* gefolgt war, und wo er Gelegenheit findet, alte Beziehungen aufzufrischen, neue anzuknüpfen; allein er sehnt sich gleichwohl nach Ruhe, wie sie nur der Anblick der Natur gewährt. Diese Ruhe findet er am Gestade des Meeres auf der Insel Wight. Und nun sind ihm noch einige köstliche Wochen beschieden, die er, an der Seite seiner Gattin, umgeben von allen seinen Kindern, denen sich auch sein Schwiegersohn, Victor

von Magnus angeschlossen hat, Angesichts jener anmuthigen Uferlandschaften wie sie nur die grüne Insel bietet, in traulicher Zurückgezogenheit verlebt.

Aber Reise und Aufenthalt in freier Luft haben ihm nicht mehr die gewohnte Erfrischung gebracht. Kaum nach Berlin zurückgekehrt, fühlt sich Magnus durch ernstliche Störungen seiner Gesundheit zum Oefteren im Arbeiten behindert. Gegen Weihnachten haben sich diese Störungen in einer Weise vermehrt, um den Seinigen Besorgnisse einzuflössen. Um so glücklicher sind seine Freunde, als sie ihn in den ersten Tagen dieses Jahres bei einer Feier, welche die Glieder unserer Gesellschaft zu einem heiteren Festmahl vereinigte, mit gewohnter Frische den Vorsitz nehmen sehen. Allein es war ein letztes Aufleuchten dieses lebhaften Geistes, wie die Flamme noch einmal aufschlägt, ehe sie erlischt. Manche seiner Freunde haben ihn an jenem Abend zum letzten mal gesehen. Was nun noch folgt, ist traurig zu berichten. Noch Monate lang kämpft diese kräftige Natur gegen die andringende Krankheit. Mit einer Pflichttreue, welche den heftigsten Schmerzen gebietet, fährt Magnus fort, obwohl mit mehrfachen Unterbrechungen, seine physikalischen Vorlesungen zu halten. Am 25. Februar liest er zum letzten Male, aber er nimmt von seinen Zuhörern nicht Abschied, denn er hegt noch immer die Hoffnung, er werde im Stande sein, seine Vorlesungen wieder aufzunehmen. Aber es sollte nicht sein. Während des Monats März hat er sein Schmerzenslager kaum mehr verlassen, aber die Freiheit und Klarheit des Geistes ist ihm bis zuletzt geblieben. Mit der ruhigen Fassung, mit der heiteren Ergebung eines Philosophen sieht er sein Ende nahen. Am 4. April endlich ist das Ziel der Laufbahn erreicht.

Am 8. April haben wir Gustav Magnus auf dem Friedhofe der Dorotheenstadt zur Erde bestattet. Wer die ersten Männer kannte, welche in dichtgedrängtem Kreise das offene Grab umstanden, der konnte nicht zweifeln, dass der Heimgegangene, den man zur Ruhe bettete, in der Wissenschaft Grosses vollbracht hatte, wer aber in die traurigblickenden Gesichter schaute und Augen, die wohl lange nicht mehr feucht gewesen, sich mit Thränen füllen sah, der wusste auch, dass der Todte neben dem Ruhme in der Wissenschaft noch einen anderen höheren zurückliess, den Ruhm des hochherzigen Mannes, in dem Viele einen unersetzlichen, unvergesslichen Freund verloren hatten.

Gustav Magnus war am 2. Mai 1802 geboren. Wenige Wochen noch und er würde sein 68stes Jahr vollendet haben. Er war also der Marke nicht mehr fern, über welche das Leben nur Weniger hinausreicht. Wir dürfen nicht klagen.

Wohl schien diese kräftig angelegte Natur auf längere Dauer berechnet zu sein, wohl durfte die Wissenschaft noch manche reiche Gabe von ihm erwarten, und die Schüler, die Freunde, wohl waren sie zu der Hoffnung berechtigt, sie würden noch lange Jahre seiner Lehre, seiner Freundschaft sich erfreuen! Aber es weht uns doch auch wieder mit unendlichem Troste an, wenn wir den Forscher, in dem Vollgenuss seiner Körper- und Geisteskräfte die Wissenschaft beherrschend, wenn wir den Lehrer, ehe der Strom der Begeisterung verrauscht ist, den Freund, ehe sein Gefühl für uns am Froste des Alters erkaltet, in einem Worte, wenn wir den ganzen Mann vom Schauplatze abtreten sehen. So, als ganzer Mann, lebt Gustav Magnus in unserem Gedächtniss. Wir wollen nicht klagen.

Aber wenn auch die Klage verstummt, so fühlen wir doch unaussprechliche Trauer bei dem Gedanken, dass er heimgegangen ist an dem Vorabende dieser grossen deutschen Zeit, und dass es ihm, dessen Herz stets so warm für das Vaterland geschlagen, nicht mehr vergönnt war die wunderbare Bewegung zu schauen, welche unser Volk von Sieg zu Sieg geführt hat und — jeder Zweifel ist jetzt geschwunden — den langgeträumten Traum eines grossen, freien und einigen Deutschlands endlich zur Erfüllung bringen wird.

Wenn wir die zahlreichen Forschungen überblicken, durch welche Gustav Magnus die Wissenschaft bereichert hat, so ist es zunächst die ausserordentliche Verschiedenartigkeit der Fragen, denen seine Studien zugelenkt waren, welche uns in Erstaunen setzt. Die Physiker sind gewohnt, Magnus als einen der Ibrigen zu betrachten, weil er sich während der letzten Decennien seines Lebens fast ausschliesslich mit Physik beschäftigt hat und weil in der That der Schwerpunkt seiner Leistungen auf dem Gebiete dieser Wissenschaft liegt; wenn wir aber nur seine früheren Arbeiten in's Auge fassten und selbst diejenigen, welche sich bis in die Mitte seiner Laufbahn erstrecken, so würde man uns nicht bestreiten wollen, dass wir ihn mit ähnlichem Rechte zu den Chemikern zählen. Wenn es nun schon der Forscher nicht Viele sind, welche das Gebiet der Chemie und Physik mit gleicher Sicherheit überschauen, so möchten wir Denjenigen noch seltener begegnen, welche wie Magnus nicht nur diese beiden grossen wissenschaftlichen Gebiete nach den mannichfaltigsten Richtungen durchmessen, sondern sich auch in den verschiedensten Theilen derselben selbstständig arbeitend versucht haben. Allerdings wird eine solche Vielseitigkeit nicht immer ohne Gefahr geübt, und mehr als einmal sehen wir Magnus eine neuerschlossene Fundgrube, lange ehe sie erschöpft, vielleicht in dem Augenblicke

verlassen, in dem das edle Gestein erst recht zu Tage tritt. Niemals aber beeinträchtigt diese Freude an der Mannichfaltigkeit den Werth der Arbeit. Wie gross das Gebiet der Forschung, welches er beherrscht, wo immer wir ihm begegnen, erkennen wir ihn an derselben zähen Ausdauer, mit der er den Erscheinungen folgt, an derselben unermüdlichen Gründlichkeit, die er für ihre Beobachtung einsetzt, an derselben unbestechlichen Wahrheitsliebe, mit der er das Ergebniss seiner Beobachtungen beschreibt. Obwohl stets die Erkenntniss der Erscheinungen in ihrem Zusammenhange anstrebend, verschmäht er gleichwohl die vereinzelt Thatsache nicht, die er am Wege findet, wie unbedeutend sie erscheine, und wie wenig sie ihn vielleicht dem besonderen Ziele, das er erreichen will, näher bringe; er zweifelt nicht, dass der Augenblick naht, in welchem das gut Beobachtete für den Ausbau der Wissenschaft verwerthbar wird. Und ob es die Ermittlung eines Gesetzes oder die Feststellung der geringfügigen Thatsache gilt, stets bewundern wir die Sicherheit und Eleganz der experimentalen Behandlung des Stoffes; in seiner versuchgeübten Hand vervielfältigen sich die Erscheinungen, mehren sich die Mittel zu ihrer Beobachtung, vereinfachen sich die Apparate zu ihrer Erkenntniss. So kommt es denn auch, dass seinen Arbeiten stets ein lebhaftes Interesse beiwohnt, selbst wenn die Lösung der Aufgabe, um die es sich handelt, nicht vollkommen gelungen wäre, oder die Auffassungen, zu denen sie geführt hatten, unter dem Drucke späterer Entdeckungen verändert worden sind.

Die wissenschaftliche Thätigkeit Gustav Magnus' umfasst einen Zeitraum von nicht weniger als 45 Jahren. Seine erste Abhandlung erschien im Jahre 1825, seine letzte im Laufe des Jahres 1870 kurz nach seinem Tode. Fast alle diese Abhandlungen sind in Poggendorff's Annalen veröffentlicht, die Mehrzahl auch in den Monatsberichten, viele in den Denkschriften der Berliner Akademie der Wissenschaften. Der grossartige literarische Nachweis*), welchen die *Royal Society* im Augenblicke herausgibt, der aber schon mit dem Jahre 1863 abschliesst, verzeichnet nicht weniger als 67 Abhandlungen von Magnus. Erwägt man, dass auch nach diesem Zeitpunkt die Thätigkeit des Forschers nicht einen Augenblick erlahmt ist, so erhellt, dass uns kaum mehr vergönnt ist, als die reiche Ausbeute dieser Arbeiten in dürftigsten Umrissen anzudeuten. Wir werden vielleicht unserer Aufgabe am meisten gerecht werden, wenn wir, von irgend welcher Ordnung der Zeitfolge nach absehend, die Untersuchungen ihrem Gegenstande nach in verschiedenen Abschnitten zusammenfassen. Wir wollen zunächst unsere Aufmerksamkeit den chemischen Forschungen zulenken — welche ja für uns ein besonderes

*) *Royal Society Catalogue of Scientific Papers 1800 — 1863.*

Interesse haben, — um alsdann, zu den physikalischen übergehend, die Arbeiten auf dem Gebiet der Mechanik, der Elektrizität und schliesslich der Wärmelehre gesondert zu betrachten.

Die Verschiedenartigkeit der von Magnus ausgeführten chemischen Arbeiten bezeichnet alsbald die bereits gerühmte Vielseitigkeit des Forschers. Neben zahlreichen Aufgaben der reinen Chemie, sowohl der unorganischen wie der organischen, fesseln zumal die Anwendungen der Wissenschaft seine Aufmerksamkeit. Mineralogisch-chemischen Analysen folgt die Behandlung von Fragen aus der physiologischen, der Agriculturchemie, der chemischen Technologie.

Die erste kleine Arbeit^{*)}, mit der Magnus, damals noch seinen Studien in Berlin obliegend, hervortritt, gehört der unorganischen Chemie an; sie betrifft die Bildung metallischer Pyrophore und giebt alsbald zu einer Controverse Veranlassung. Schon deshalb und weil sie sogleich die Eigenart des jungen Forschers ganz gut bezeichnet, müssen wir einen Augenblick bei derselben verweilen.

Bei Versuchen aus Kobaltoxydul, mittelst Wasserstoffgas, metallisches Kobalt zu erhalten, welche Magnus in Mitscherlich's Laboratorium anstellt, zeigt es sich, dass das feinzertheilte Metallpulver mit der Luft in Berührung gebracht zum Erglühen kommt. Bei einer Wiederholung des Versuchs wird die Erscheinung nicht wieder beobachtet und es ergiebt sich schliesslich, dass nur das unreine, thonerdehaltige Kobaltoxydul ein pyrophorisches Metall liefert. Analoge Wahrnehmungen werden bei dem Nickeloxydul und dem Eisenoxyd gemacht. Die Ursache dieses seltsamen Verhaltens ist nach Magnus diese, dass die Beimengung der unschmelzbaren Thonerde das Zusammensintern des feinzertheilten Metalles hindert. War diese Erklärung die richtige, so mussten auch die aus reinen Oxyden dargestellten Metallpulver ihre Selbstentzündlichkeit behalten, wenn das Zusammensintern auf andere Weise vermieden wurde. In der That findet er denn auch, dass man nur die Reductionstemperatur möglichst niedrig zu halten braucht, um auch aus reinen Oxyden kräftige Pyrophore zu gewinnen, und er zeigt ferner, dass bei niedriger Temperatur dargestellte Metallpulver, welche sich bei dem Versuche als in hohem Grade selbstentzündlich erweisen, beim stärkeren Erhitzen alsbald alle pyrophorische Eigenschaften verlieren.

Die Auffassung, zu welcher Magnus gelangt ist, wird in einem einige Monate später erschienenen Aufsätze von Prof. F. Stromeyer^{**})

^{*)} Ueber die Eigenschaft metallischer Pulver, sich bei der gewöhnlichen Temperatur von selbst in der atmosphärischen Luft zu entzünden. Pogg. Ann. III. 81. (1825.)

^{**}) Stromeyer, Vorläufige Bemerkungen über metallisches Eisen und seine Oxyde. Pogg. Ann. VI. 471.

auf das Entschiedenste bestritten. Dieser behauptet, dass die Selbstentzündlichkeit des bei niedriger Temperatur mittelst Wasserstoffs reducirten Eisens lediglich einer Beimengung von Eisenoxydul zuzuschreiben sei, welches höchst pyrophorische Eigenschaften besitze. Bei niedriger Temperatur werde das Eisenoxyd, dem jede pyrophorische Eigenschaft abgehe, theilweise zu Eisenoxydul reducirt, während die Reduction zu Metall erst bei hoher Temperatur erfolge. Gustav Magnus bleibt seinem Gegner die Antwort nicht lange schuldig. In demselben Hefte der Annalen, welches den Aufsatz von Stromeyer bringt, erscheint auch schon die Entgegnung*), in welcher unzweifelhaft nachgewiesen wird, dass Eisenoxyd bei einer zwischen dem Siedepunkt des Quecksilbers und dem Schmelzpunkt des Zinks liegenden Temperatur im Wasserstoffstrom vollständig zu Metall reducirt wird, dass das so gewonnene Metallpulver in hohem Grade pyrophorisch ist, und dass es diese pyrophorischen Eigenschaften bei der Rothgluth einbüsst, ohne im Geringsten an Gewicht zu verlieren.

Auch die Versuche, die Magnus kurze Zeit darauf veröffentlicht, geben Veranlassung zu Erörterungen. Diesmal handelt es sich um die Natur der tiefblauen Flüssigkeit, welche sich bildet, wenn man Schwefel mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung bringt. Man war zweifelhaft, ob dieselbe als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Schwefels oder als eine Lösung von Schwefel in Schwefelsäure zu betrachten sei. Magnus**) entscheidet sich für die letztere Auffassung: er erinnert daran, dass Müller v. Reichenstein ein ganz ähnliches Verhalten bei dem Tellur wahrgenommen habe, welches sich mit prachtvoll rother Farbe, aber ohne Oxydation, in Vitriolöl löst, und zeigt schliesslich auch bei dem Selen eine ähnliche Löslichkeit im Vitriolöl, welches in diesem Falle eine schön grüne Farbe annimmt. Durch Zusatz von Wasser werden Tellur und Selen unverändert niedergeschlagen; erst bei längerem Verweilen in der verdünnten Säure werden sie unter Entbindung von schwefeliger Säure oxydirt. Einwendungen, welche Fischer***) gegen diese Ansicht vorbringt, werden von Magnus †) durch einen quantitativen Versuch, welchen er mit Selen anstellt, beseitigt. Die in Lösung bleibende Menge Selen beträgt weniger als $\frac{1}{50}$ des ausgefallten, ein Ergebniss, welches die Annahme, dass das Selen als Oxydul gelöst sei, ausschliesst.

*) Bestimmung der niedrigsten Temperatur, bei welcher das Eisenoxyd vollständig durch Wasserstoffgas reducirt wird. Pogg. Ann. VI. 509. (1826.)

**) Ueber die Eigenschaft der Schwefelsäure, oxydirbare einfache Körper aufzulösen, ohne dieselben zu oxydiren. Pogg. Ann. X. 491. (1827.)

***) N. W. Fischer, Ob das Tellur metallisch in concentrirter Schwefelsäure gelöst enthalten sein könne. Pogg. Ann. XII. 153.

†) Bemerkung über die Auflöung des Selens in Schwefelsäure. Pogg. Ann. XIV. 328. (1828.)

Gelegentlich der Versuche über die Löslichkeit des Tellurs in Schwefelsäure, und theilweise schon bei der Bearbeitung seiner Inaugural-Dissertation hat sich Magnus auch mit dem braunen Körper beschäftigt, welcher sich bei der elektrischen Zersetzung des Wassers am negativen Pole ausscheidet, wenn die Elektrode aus Tellur besteht. Nach den Versuchen von Ritter und Sir Humphry Davy konnte man geneigt sein, diese braunen Wolken für ein Hydrür des Tellurs zu halten, welches weniger Wasserstoff enthält, als der Tellurwasserstoff. Genaue Versuche überzeugen Magnus, dass hier kein Hydrür, sondern elementares Tellur vorliege. Wahrscheinlich sei indessen die Abscheidung des Tellurs Folge einer ephemeren Bildung von Tellurwasserstoff, welcher sich schnell unter dem Einfluss des von der Wasserzersetzung herrührenden Sauerstoffs zerlege; in der That beobachtet man am positiven Pole eine nur äusserst geringe Sauerstoffentwicklung. Ganz ähnliche Erscheinungen werden bei dem Schwefel und Selen wahrgenommen. Da indessen diese Körper schlechte Leiter der Elektrizität sind, so müssen sie, mit einem Platindraht umwickelt, in die Flüssigkeit gebracht werden. Es entsteht im ersten Falle ein gelber Niederschlag von Schwefel, im letzteren ein ziegelrother von Selen. Versuche, ein Tellurhydrür zu erhalten durch Auflösen von Tellurkalium in Wasser, oder durch die Einwirkung der Luft auf die Lösung desselben, misslingen. Das Tellurkalium verhält sich in dieser Beziehung wie Schwefel- und Selenkalium. Dagegen sind die festen Körper, welche bei der Auflösung von Arsen- und Phosphorkalium in Wasser zurückbleiben, wahre Hydrüre.

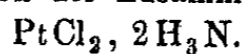
Durch die mehrfache Beschäftigung mit Verbindungen des Selens wird Magnus veranlasst, eine einfache Methode aufzusuchen, dieses Element aus dem Selenschwefel und zumal aus dem Bodensatze der Bleikammern zu gewinnen **). Ein Gemenge des Selenmaterials mit etwa dem achtfachen Gewichte Braunstein wird in einer Glasretorte erhitzt; der Schwefel verwandelt sich theilweise in Metallsulfid, theilweise wird er als schweflige Säure entfernt, das Selen sublimirt im Halse der Retorte. Da man bei einem ersten Versuche den Reichthum des Materials nicht wohl kennen kann, so wird sich bei überschüssig angewendetem Manganhyperoxyd auch etwas selenige Säure bilden; man leitet desshalb das entwickelte Gas durch Wasser, in welchem sich in diesem Falle das Selen durch die schweflige Säure reducirt als ziegelrothes Pulver absetzt.

Eine der folgenreichsten Untersuchungen auf dem Gebiete der unorganischen Chemie ist jedenfalls die schöne Arbeit über die Ein-

*) Ueber einige Wasserstoffverbindungen. Pogg. Ann. XVII. 521. (1829.)

***) Ueber die Gewinnung des Selens aus Selenschwefel. Pogg. Ann. XX. 165. (1830.)

wirkung des Ammoniaks auf das Platinchlorür*), welche Magnus, wie bereits erwähnt wurde, schon einige Jahre früher in dem Laboratorium von Berzelius ausgeführt hatte. Die Verbindungen des Platinchlorids mit den Chloriden der Alkalimetalle waren damals schon untersucht; Berzelius hatte namentlich das Kaliumplatinchlorid für die Feststellung des Atomgewichtes des Platins benutzt. Bei dem Versuche, analoge Verbindungen mit Platinchlorür darzustellen, was ohne Schwierigkeit gelang, fand Magnus, dass wenn man eine Auflösung des Chlorürs in Chlorwasserstoffsäure mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, ein in schönen grünen Nadeln krystallisirendes Salz niederfällt, welches weder in Wasser, noch in Alkohol, noch auch in Salzsäure löslich ist. Dieses Salz, weit entfernt den früher beobachteten Doppelverbindungen analog zu sein, erweist sich bei der Analyse als eine directe Verbindung des Platinchlorürs mit den Elementen des Ammoniaks, von der Zusammensetzung



Unter dem Einflusse chemischer Agentien erleidet dieses Salz zahlreiche bemerkenswerthe Veränderungen, welche indessen von Magnus, der inzwischen in andere Bahnen eingelenkt war, nicht weiter studirt worden sind. In Folge dieser Veränderlichkeit ist es, wie bekannt, der Ausgangspunkt einer Reihe der merkwürdigsten Untersuchungen geworden, an denen sich viele Chemiker, namentlich aber Gros, Reiset, Peyrone und Gerhardt betheiligt haben. Noch neuerdings ist die Geschichte der von diesen Chemikern aufgefundenen Körper, welche man gewöhnlich unter dem gemeinsamen Titel: Platinbasen zusammenfasst, von Odling**) in einer meisterhaften Vorlesung beleuchtet worden, welche derselbe in unserer englischen Schwesergesellschaft gehalten hat. Sämmtliche unter dem Namen der Groschen, Reiset'schen, Peyrone'schen Salze bekannten Verbindungen sind in der That Abkömmlinge des grünen Platinchlorür-Ammoniaks, welches die dankbare Wissenschaft dem Entdecker zu Ehren mit dem Namen des Magnus'schen Salzes bezeichnet hat.

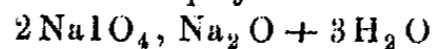
In die Reihe der hier betrachteten Untersuchungen gehört auch, obwohl in etwas spätere Zeit fallend, die gemeinschaftliche Arbeit von Magnus und C. F. Ammermüller***) über die Ueberjodsäure. Die Ueberchlorsäure war damals schon bekannt, aber alle Bemühungen die entsprechende Säure in der Jodreihe darzustellen, waren ohne Erfolg geblieben. Ein glücklicher Versuch führt die vereint arbeitenden

*) Ueber einige neue Verbindungen des Platinchlorürs. Pogg. Ann. XIV. 239. (1828.)

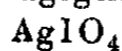
**) Odling, *On the ammonia compounds of platinum*. Chem. News. XXI. 269 u. 289.

***) Ueber eine neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff, die Ueberjodsäure. Pogg. Ann. XXVIII. 154. (1838.)

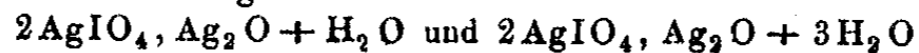
Freunde zur Entdeckung dieser Säure. Die ersten Andeutungen der Existenz der Ueberjodsäure werden bei der Bereitung des Natriumjodats nach dem bekannten Liebig'schen Verfahren erhalten, und auf diese hin begründen sie alsbald eine höchst elegante Darstellungsmethode. Aus einer heissen Lösung von Natriumjodat, welche man mit Aetznatron versetzt hat, scheidet sich beim Einleiten eines Chlorstroms ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver ab, welches die Entdecker als basisches Natriumperjodat



erkennen. Wäre noch ein Zweifel über die Natur des Salzes geblieben, sie hätte durch die Analyse der Silbersalze beseitigt werden müssen. Mit Silbernitrat gefällt, liefert die Lösung der Natriumverbindung einen grünlichen Niederschlag, der sich aus warmer Salpetersäure umkrystallisiren lässt. Beim Erkalten der Lösung schießen strohgelbe Krystalle an, welche mit Wasser in Berührung, sich in ein dunkelrothes Salz verwandeln. Die heisse concentrirte Lösung setzt beim Eindampfen orangegelbe Krystalle ab. Bei der Analyse zeigt es sich, dass das letztgenannte orangegelbe Salz das neutrale Perjodat



darstellt, während die gelbe und rothe Verbindung basische Salze von der Zusammensetzung



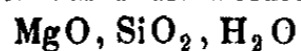
sind, von denen das wasserreichere, rothe genau dem bereits genannten Natriumsalze entspricht. In derselben Arbeit, an deren durchsichtiger Klarheit der Leser noch heute sich erfreut, wird auch der merkwürdigen Umbildung des neutralen Silberperjodats unter dem Einflusse des Wassers gedacht; mit Zurücklassung basischen Salzes nimmt dieses die Säure im Zustande der Reinheit auf, deren Eigenschaften beschrieben, und aus welcher die neutralen und basischen Salze des Kaliums und Natriums dargestellt werden. Mit diesen Feststellungen begnügen sich aber auch die Entdecker; weder Magnus noch AmmERMÜLLER ist jemals wieder auf den Gegenstand zurückgekommen. Welche Aehrenlese sie späteren Chemikern, zumal unserem verehrten Herrn Präsidenten, hinterlassen haben, ist noch frisch in der Erinnerung der Gesellschaft.

Viel später, in den fünfziger Jahren, ist Magnus noch einmal, obwohl nur vorübergehend, auf das Gebiet der unorganischen Chemie zurückgekehrt. In diese Zeit fallen seine Beobachtungen über die verschiedenen Zustände des Schwefels*), welche hier nur kurz er-

*) Ueber rothen und schwarzen Schwefel. Pogg. Ann. XCII. 308. (1854.)
 Ueber den braunen Schwefel von Radoboj in Ungarn. Pogg. Ann. XCII. 657. (1854.)
 Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels. Pogg. Ann. XCIX. 145. (1856.)

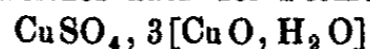
wähnt zu werden brauchen, da viele der gesammelten Erfahrungen, insofern sie nur unter gewissen Verhältnissen gelten, der Allgemeinheit entbehren, auch manche Auffassungen durch spätere Beobachtungen verändert worden sind.

Den Arbeiten auf dem Gebiete der unorganischen Chemie schliessen sich naturgemäss die chemisch-mineralogischen Untersuchungen an; sie gehören sämmtlich der frühesten Periode an. Schon im Jahre 1826 analysirt Magnus den Picrosmin^{*)}, ein neben Magneteisenstein und Bitterspath in der Grube Engelsburg bei Pressnitz in Böhmen aufgefundenes Mineral, welches von Haidinger als eine selbstständige Species erkannt worden war. Das Mineral wird mittelst Flusssäure aufgeschlossen, ein Verfahren, welches erst wenige Jahre zuvor von Berzelius zum ersten Male angewendet worden war und daher auch in der Abhandlung nochmals ausführlich besprochen wird. Die Analyse lässt den Picrosmin als ein wasserhaltiges Magnesiumsilicat erkennen, dessen Zusammensetzung, in einfachster Weise gefasst, sich durch die Formel



ausdrücken lässt.

Einige Jahre später folgt die Analyse des Brochantits^{**}). Unter diesem Namen hatten Levy und Children ein bei Ekaterinenburg in Sibirien vorkommendes Kupfermineral beschrieben, in welchem neben Kupfer Schwefelsäure als Hauptbestandtheil nachgewiesen worden war. Ein bei Retzbanya in Siebenbürgen aufgefundenes Mineral, welches neben Malachit und Kupferlasur auf einem mit Rothkupfererz durchsetzten Bleiglanz vorkommt, ist nach Haidinger identisch mit dem Brochantit. Magnus, der Gelegenheit hatte dasselbe zu analysiren, findet, dass es sich, wenn man von den zufälligen Bestandtheilen Zinn und Blei absieht, als ein wasserhaltiges basisches Kupferulfat auffassen lässt, welches nach der Formel



zusammengesetzt ist.

Auch mit dem Vesuvian hat sich Magnus mehrfach beschäftigt. Bei diesen Versuchen^{***}) macht er die bemerkenswerthe Beobachtung, dass dieses Mineral nach dem Schmelzen ein wesentlich geringeres

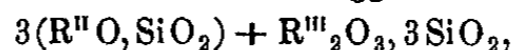
^{*)} Analyse des Picrosmins. Pogg. Ann. VI. 53. (1826.)

^{**}) Analyse des Brochantits. Pogg. Ann. XIV. 141. (1828.)

^{***}) Ueber eine auffallende Verminderung des specifischen Gewichtes, die der Vesuvian durch das Schmelzen erleidet. Pogg. Ann. XX. 477. (1830.)

Volungewicht zeigt, als es vor dem Schmelzen besass. Das Vol.-Gew. des Vesuvians vor dem Schmelzen schwankt zwischen 3,35 und 3,45. Nach dem Schmelzen zeigt der Vesuvian von Egg das Vol.-Gew. 2,95; das Vol.-Gew. eines schönen sibirischen Vesuvians sank durch das Schmelzen auf 2,956. Beide Minerale büßen dabei ihr krystallinisches Gefüge ein. Magnus läst es dahingestellt sein, ob die Verminderung des Vol.-Gew. von einer Veränderung in der Lagerung der Molecule oder von einer Atomwanderung im Molecule hervorgerufen wird. Indessen kann auch durch das Schmelzen eine Veränderung in der Zusammensetzung des Minerals stattgefunden haben, wenigstens wird bei dem Vesuvian vom Wiluiflusse eine kleine Verringerung des absoluten Gewichtes beobachtet; auch spricht für diese Annahme die Beobachtung von v. Kobell, nach welcher das durch Säuren nicht zersetzbare Mineral durch Schmelzen in diesen Agentien löslich wird. Eine ähnliche Verminderung des Volungewichtes, wie sie der Vesuvian durch die Hitze erleidet, beobachtet Magnus auch beim Schmelzen des Granats, dessen Vol.-Gew. von 3,9 auf 3,05 sank. Da aber gleichzeitig die rothbraune Farbe einer grünen Platz gemacht hatte, so liess sich der Versuch nicht als entscheidend betrachten, insofern das Mineral seine Zusammensetzung geändert haben konnte.

Bald darauf angestellte Untersuchungen betreffen die Zusammensetzung des Vesuvians*). Die untereinander wohlübereinstimmenden Analysen des Minerals von vier verschiedenen Fundorten, vom Vesuv, von Slatoust, aus dem Banat und von Egg führen zu der Formel



welche der allgemeine Ausdruck für die Zusammensetzung des Granats ist. Auf ältere Analysen hin hatte in der That Berzelius bereits angenommen, dass Granat und Vesuvian identisch seien und Magnus muss dieser Ansicht beipflichten, zumal er bei weiteren Versuchen**) auch solche Granate beim Schmelzen ein geringeres Volungewicht annehmen sieht, welche, soweit dies der Beobachtung zugänglich ist, durch die Einwirkung der Wärme ihre Zusammensetzung nicht ändern. So zeigt der unter dem Namen Grossular bekannte grüne Granat vom Wiluiflusse, welcher beim Schmelzen sowohl sein absolutes Gewicht, als auch seine Farbe beibehält, eine Volungewichtsverminderung von 3,63 auf 2,95 und nicht nur wird im Allgemeinen eine Volungewichtsverminderung beobachtet, sondern Granat und Vesuvian, welche im natürlichen Zustande wesentlich verschiedene Volungewichte zeigen, besitzen im geschmolzenen Zustande genau dasselbe Volum-

*) Ueber die chemische Zusammensetzung des Vesuvians. Pogg. Ann. XXI. 56. (1831.)

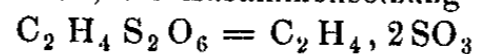
**) Ueber eine auffallende Veränderung des specifischen Gewichtes beim Granat und Identität desselben mit dem Vesuvian. Pogg. Ann. XXII. 391. (1831.)

gewicht, nämlich 2,59. Erwägt man ferner, dass beide Mineralien geschmolzen nicht von einander zu unterscheiden sind, dass sie dieselbe Härte, dieselbe Farbe, dieselbe Zersetzbarkeit durch Säuren zeigen, so schien die Identität des Vesuvians und Granats, im geschmolzenen Zustande wenigstens, fast ausser Zweifel gestellt. Mit der ihm eigenen Vorsicht spricht sich Magnus gleichwohl nur zurückhaltend für die Identität beider Mineralien aus und er giebt seinen Zweifeln in der Bemerkung Ausdruck, dass die Beobachtungsergebnisse denn doch nicht hinreichend mit den berechneten Werthen der Granatformel übereinstimmen. In der That hat er denn auch durch viel spätere Versuche*) gezeigt, dass eine grosse Anzahl von Vesuvianen bei einer jedenfalls über dem Schmelzpunkte des Silbers liegenden Temperatur einige Procente Wasser verliert, eine Eigenschaft, welche den Granaten abgeht. Vesuvian und Granat haben also keineswegs dieselbe Zusammensetzung, eine Thatsache, welche auch durch anderweitige Untersuchungen festgestellt erscheint, nach denen in dem ersteren Mineral das Verhältniss des Monoxydsilicats, dem Sesquioxidsilicate gegenüber, vielleicht ein wechselndes, jedenfalls aber höheres ist, als der Granatmischung entspricht.

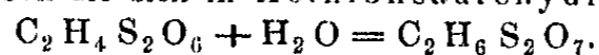
Die Zeit, in welcher die Forscherlust unseres Freundes am lebhaftesten glühte, fällt zusammen mit der mächtigen Entwicklungsperiode der organischen Chemie in Deutschland, zumal mit der Blüthe der Liebig'schen Schule. Es wäre seltsam gewesen, wenn eine so gewaltige Bewegung Magnus unberührt gelassen hätte. In der That sehen wir ihn denn auch schon im Jahre 1833 mit Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie emsig beschäftigt. Gegenstand seiner Untersuchung ist die Frage des Tages, welche ja auch noch auf Jahre hin das Interesse der Chemiker fesseln sollte. Was ist die Constitution des Alkohols und die des Aethers und welches Verhältniss waltet ob zwischen diesen beiden Körpern? Zwei entgegengesetzte Theorien streiten um den Vorrang, die Aethertheorie von Dumas und die Aethyltheorie von Liebig, von denen letztere, obwohl erst viele Jahre später und auch nur in sehr wesentlich neuer Fassung, den Sieg davontragen sollte. Da nach beiden Ansichten die Aetherbildung auf dem Austreten des Wassers aus dem Alkohol beruht — eine Auffassung, die ja auch noch die heutige ist — und da man damals so gut wie jetzt, nur in anderer Weise, die Weinschwefelsäure eine Rolle in der Aetherbildung spielen liess, so schien es Magnus von Wichtigkeit, das Verhalten des Alkohols zur

*) Ueber die Menge des Wassers, welche der Vesuvian enthält. Pogg. Ann. XCVI. 347. (1855.)
III/II/22

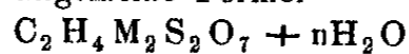
wasserfreien Schwefelsäure zu studiren. Seine Versuche*) erschliessen ihm alsbald eine ganz neue Reihe von Körpern. Indem er eine absoluten Alkohol enthaltende offene Röhre in ein Gefäss mit wasserfreier Schwefelsäure stellt, dessen Mündung mit einem Glasstöpsel geschlossen ist, sieht er, ohne dass Entwicklung von schwefliger Säure wahrgenommen wird, in dem Alkohol weisse seideglänzende Krystalle sich bilden, die schon bei 80° schmelzen und so gierig Wasser anziehen, dass es nur mit Schwierigkeit gelingt, sie in einem für die Untersuchung geeigneten Zustande zu erhalten. Die Analyse zeigt, dass diese Krystalle, welche Magnus Carbylsulfat nennt, und für die später die Bezeichnung wasserfreie Aethionsäure vorgeschlagen worden ist, die Zusammensetzung



besitzen, mithin als eine Verbindung von 1 Mol. ölbildendem Gas und 2 Mol. wasserfreier Schwefelsäure aufgefasst werden können und er weist auch alsbald die Identität derselben mit der von Regnault bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf das ölbildende Gas gewonnenen Verbindung nach, für welche man bislang eine andere Zusammensetzung angenommen hatte. Die Krystalle von Carbylsulfat lösen sich mit grosser Leichtigkeit im Wasser, allein beim Verdampfen der Lösung werden sie nicht wieder erhalten. Durch Aufnahme eines Mol. Wasser haben sie sich in Aethionsäurehydrat verwandelt:

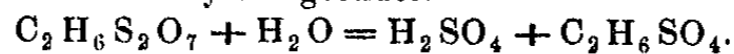


Die Säure selbst lässt sich ihrer ausserordentlichen Veränderlichkeit wegen nicht untersuchen; die gegebene Formel musste daher aus der Analyse der Salze abgeleitet werden. Die Zusammensetzung derselben wird durch die allgemeine Formel



ausgedrückt; sie sind in Wasser löslich, ihre wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt.

Ist die Lösung des Aethionsäurehydrats zum Sieden erhitzt worden, so enthält die Flüssigkeit nunmehr, neben freier Schwefelsäure, eine neue höchst merkwürdige Säure, welche Magnus mit dem Namen Isaethionsäure bezeichnet; sie hat sich unter Anziehung der Elemente eines weiteren Wassermoleculs und unter Abspaltung eines Moleculs Schwefelsäurehydrat gebildet:

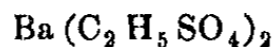


Diese Säure, welche man auch erhält, wenn Carbylsulfatkrystalle schnell in Wasser gelöst werden, so dass sich die Flüssigkeit stark

*) Ueber die Weinschwefelsäure, ihren Einfluss auf die Aetherbildung und über zwei neue Säuren ähnlicher Zusammensetzung. Pogg. Ann. XXVII. 367. (1833.)

Ueber das Carbylsulfat und die Aethionsäure. Pogg. Ann. XLVII. 509. (1839.)

erwärmt, ist, wie ein Blick auf die Formel lehrt, mit der Weinschwefelsäure isomer. Magnus hat sie zumal in ihrem Bariumsalze studirt, welches man leicht erhält, wenn die siedende Lösung der Aethionsäure mit Bariumcarbonat gesättigt wird; es krystallisirt in schönen wasserfreien Tafeln von der Formel



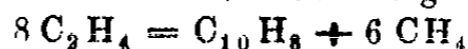
und unterscheidet sich von dem isomeren Sulfovinat sowohl durch seine grosse Beständigkeit, als auch durch seine Löslichkeit in Alkohol. Gegenwärtig können wir kaum an die von Magnus entdeckte Isaethionsäure denken, ohne uns einer schönen Synthese zu erinnern, welche allerdings einer viel späteren Zeit vorbehalten war, der Synthese nämlich des krystallinischen Bestandtheiles der Galle, des Taurins, welche Strecker durch Abspaltung eines Wassermoleculs aus dem Molecule des isaethionsauren Ammoniums bewerkstelligt hat.

Die Versuche über das Carbylsulfat gaben Magnus mehrfach Gelegenheit sich mit dem ölbildenden Gase zu befassen. Er findet, dass man dasselbe reichlicher, reiner und bequemer als nach dem gewöhnlichen Verfahren erhält, wenn man Schwefelsäure mit etwa $\frac{1}{10}$ Gewichtstheil Alkohol in einem Ballon erhitzt und alsdann durch eine Trichterröhre langsam Alkohol nachströmen lässt.

Sehr interessante Versuche*), welche er, allerdings erst viel später, über das Verhalten des ölbildenden Gases unter dem Einflusse der Wärme angestellt hat, scheinen zunächst aus dem Bedürfnisse hervorgegangen zu sein, für den Zweck seiner Vorlesungen eine klarere Anschauung von der Theerbildung zu gewinnen. Indem er mit der grössten Sorgfalt gereinigtes ölbildendes Gas durch eine rothglühende Röhre streichen lässt, beobachtet er unter allen Umständen eine reichliche Theerbildung. Die Umwandlung des ölbildenden Gases in Theer beginnt erst bei einer Temperatur, welche jedenfalls über 360° liegt; sie hört auf, wenn die Hitze bis zur Weissgluth gesteigert wird, bei welcher Temperatur das ölbildende Gas unter Abspaltung reiner Kohle sich in das doppelte Volum Wasserstoff verwandelt. Bei der Schwierigkeit, eine ganz gleichmässige Rothgluth zu erhalten, schwanken begreiflich die Mengen des auftretenden Theers; auch hat er nicht immer dieselbe Zusammensetzung. Bei seiner Bildung verschwinden im Durchschnitt 10 Volumprocente Gas; das rückständige Gas besteht nunmehr vorzugsweise aus Grubengas und Wasserstoff. Es lag nicht in der Absicht dieser Versuche, die einzelnen Bestandtheile des aus dem ölbildenden Gase gewonnenen Theers genauer zu präcisiren. Die Operation hätte zu diesem Ende in viel grösserem Maassstabe ausgeführt werden müssen. Einige Pauschanalysen zeigen

*) Ueber die Entstehung von Theer aus ölbildendem Gase. Pogg. Ann. XC. 1. (1853.)

aber, dass er nahezu die Zusammensetzung des Naphtalins besitzt, und in einzelnen Fällen konnte das Naphtalin in der That aus dem Oele abgeschieden werden. Die Bildung des Naphtalins aus dem ölbildenden Gase liesse sich durch die Gleichung



darstellen, allein es versteht sich von selbst, dass diese Gleichung nicht mehr, als eine Phase des complicirten Processes wiedergibt. Neben dem Naphtalin werden mannichfaltige andere Producte gebildet, wie schon aus dem gleichzeitigen Auftreten von Wasserstoff erhellt. Die erwähnten Versuche geben aber jedenfalls nicht unwichtige Aufschlüsse über die Theerbildung bei der Leuchtgasfabrikation, insofern sie zeigen, dass nur ein Theil des Theers direct aus der Steinkohle stammt, während eine nicht unbeträchtliche Menge desselben erst durch die Einwirkung der Wärme auf das bereits entwickelte ölbildende Gas entsteht. Aus Grubengas konnte unter ähnlichen Bedingungen kein Theer erhalten werden.

Magnus hat sich auch, obwohl nur ganz vorübergehend, mit dem Ozokerit*), dem bekannten fossilen Wachse aus der Moldau, beschäftigt. Bei der Untersuchung, welche er auf Wunsch Alexander von Humboldt's anstellt, erkennt er denselben als ein Gemenge zweier durch Alkohol trennbaren Substanzen, welches bei 82° schmilzt und aus 85,75 p.C. Kohlenstoff und 15,15 p. C. Wasserstoff besteht.

Sein lebhaftes Interesse für die organische Chemie hat Magnus auch durch die Construction eines eigenthümlichen Gasofens**) für die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen bethätigt, welcher zu der Zeit, als man in Deutschland zuerst anfang das Leuchtgas als Brennmaterial zu benutzen, sehr wesentliche Dienste geleistet hat.

Auch die physiologische Chemie ist durch Magnus wesentlich bereichert worden. Seine Arbeit über die Blutgase***) ist in mehr als einer Beziehung bahnbrechend gewesen. Um den Einfluss dieser Untersuchung auf den Fortschritt der Wissenschaft bemessen zu können, müssen wir uns in die Zeit zurückversetzen, in welcher dieselbe ausgeführt wurde, und in die Auffassung der Frage, um deren Lösung es sich handelt, welche Magnus vorfand.

Die verschiedenen Forschungen über das Wesen des Respirationsprocesses hatten zu abweichenden Ergebnissen geführt; es waren

*) *Sur la substance connue sous le nom de cire fossile de Moldavie (Ozokerit)*, (Extrait de lettre à M. de Humboldt). Ann. Chim. Phys. LV. 217. (1834); auch als Nachschrift zu einer Abhandlung von E. Kraus, über den Scheererit von Utznach. Pogg. Ann. XLIII. 147. (1838).

**) Gasapparat für organische Analysen. J. Pr. Chem. LX. 32. (1853).

***) Ueber die im Blut enthaltenen Gase, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Pogg. Ann. XL. 583. (1837.)

zumal zwei Ansichten, welche einander gegenüberstanden. Die eine Ansicht lässt die Bildung der Kohlensäure in der Lunge erfolgen. Der mit dem venösen Blute in der Lunge zusammentreffende Sauerstoff verbrennt alsbald einen Theil des Kohlenstoffs des Blutes und wird als Kohlensäure wieder ausgeathmet. Nach der andern Ansicht wird der Sauerstoff der eingeathmeten Luft von dem Blute absorbiert, die Kohlensäurebildung findet im Kreislaufe des Blutes statt, das venöse Blut tritt bereits kohlensäurebeladen in die Lunge, und die fertig gebildete Kohlensäure wird einfach durch die Berührung mit der frisch eingeathmeten Luft ausgetrieben. In einfachster Form gefasst besteht der Unterschied beider Ansichten darin, dass nach der ersten der eingeathmete Sauerstoff alsbald aus der Lunge wieder als Kohlensäure austritt, während er nach der zweiten erst im Blute durch den Organismus geführt wird, ehe er in Kohlensäure verwandelt in die Atmosphäre zurückkehrt.

Für die erste Auffassung schien die Erfahrung zu sprechen, dass es nicht gelungen war, die Gegenwart von freier Kohlensäure in dem venösen Blute nachzuweisen. In der That hatten Gmelin, Mitscherlich und Tiedemann, als sie Blut in die Barometerleere treten liessen, niemals eine Entwicklung von Kohlensäure wahrgenommen. Erst als sie mit Essigsäure versetztes Blut zu ihren Versuchen anwendeten, beobachteten sie das Entweichen von Kohlensäure, welche sie der in dem Blute angenommenen Gegenwart von Natriumcarbonat zuschrieben. Dagegen liessen sich für die zweite Ansicht Erfahrungen von Stevens und Hoffmann geltend machen, welche gefunden hatten, dass sich aus venösem Blut durch Schütteln mit Wasserstoffgas Kohlensäure entbindet, und ebenso Versuche von Johannes Müller, nach denen Frösche in einer Atmosphäre von Wasserstoff Kohlensäure ausathmen.

So lagen die Dinge, als Magnus die Untersuchung aufnahm. Er beginnt damit zu constatiren, dass ein Strom von Wasserstoffgas, welchen man durch venöses Blut leitet, in der That Kohlensäure austreibt. Zu dem Ende ist es nur nöthig durch Schütteln mit Glasstückchen das Blut vom Fibrin zu befreien und alsdann zwischen dem das Blut enthaltenden Gefässe und der Entbindungsröhre ein leeres Zwischengefäss einzuschalten, welches den entstehenden Schaum aufnimmt. Lässt man den durchgeleiteten Wasserstoffstrom in Kalkwasser treten, so wird eine reichliche Menge von Calciumcarbonat gefällt. Menschenblut und Pferdeblut zeigen genau dasselbe Verhalten. Bei den ersten nach diesem Verfahren angestellten Versuchen war das Blut auf seinem Wege aus der Ader in das Sammelgefäss, wenn auch nur wenige Augenblicke, mit der Luft in Berührung gewesen. Um dem etwaigen Einwand, dass auf diese Weise Luft absorbiert werden konnte, zu begegnen, wurde bei weiteren Versuchen eine Röhre in die Jugularis eines Pferdes eingesetzt und das Blut direct aus der Ader unter

Quecksilber aufgesammelt. Das Ergebniss des Versuchs ward nicht geändert.

Aehnlich wie durch Wasserstoff, wird auch durch einen Strom von Stickstoff Kohlensäure aus dem venösen Blute ausgetrieben. Bei Anwendung des Schaumgefässes gelingt es nunmehr auch durch starkes Auspumpen mit der Luftpumpe das Vorhandensein der Kohlensäure in dem Blute nachzuweisen. Weniger befriedigend fallen die Versuche aus, die Quantität der Kohlensäure in dem Blute zu bestimmen. Magnus sucht für diesen Zweck den von Liebig bereits eingeführten Kaliapparat zu verwerthen. Die durch Wasserstoff ausgetriebene Kohlensäure wurde durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und schliesslich in Kalilauge aufgesammelt und gewogen. Es gelang nicht den ganzen Kohlensäuregehalt auf diese Weise zu ermitteln, da die letzten Antheile durch den Wasserstoff nur äusserst langsam entfernt werden, so dass das Blut gewöhnlich schon anfang in Fäulniss überzugehen, ehe der Versuch vollendet war. Immerhin glaubt Magnus aus den Ergebnissen seiner Versuche den Schluss ziehen zu können, dass das venöse Blut wenigstens $\frac{1}{2}$ seines Volums an Kohlensäure enthält. Durch Einleiten von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft werden ganz ähnliche Resultate erhalten. Magnus glaubt, dass diese Versuche zu dem Schlusse berechtigen, dass die Kohlensäure nicht erst in den Lungen gebildet werde, sondern dass sie einem während des Kreislaufs des Blutes sich vollendenden Oxydationsprocesse ihre Entstehung verdankt. Um aber die Frage zu einem befriedigenden Abschlusse zu bringen, musste immer noch nachgewiesen werden, dass das arterielle Blut Sauerstoff enthalte, da man ja noch einwenden konnte, die durch Wasserstoff oder Stickstoff aus dem Blute ausgetriebene Kohlensäure stamme von einem in demselben enthaltenen Bicarbonat. In der That hatte H. Rose gezeigt, dass das Natriumbicarbonat selbst bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume Kohlensäure verliert, und Magnus hatte sich durch besondere Versuche überzeugt, dass auch ein Strom Wasserstoff Kohlensäure aus dem Bicarbonat austreibt.

Während Magnus mit diesen Versuchen beschäftigt ist, werden ähnliche Untersuchungen auch von anderer Seite in Angriff genommen. Hier sind namentlich die Arbeiten von Theodor Ludwig Bischoff zu nennen. Derselbe hatte zunächst die Erfahrungen von Stevens und Hoffmann über die Expulsion der Kohlensäure aus dem venösen Blute mittelst Wasserstoff und Stickstoff, dann die Versuche von J. Müller über das Athmen der Frösche in Wasserstoff bestätigt; dann war es ihm ebenfalls gelungen, Kohlensäure, obwohl in sehr geringer Menge, mit Hülfe der Luftpumpe aus dem Blute zu erhalten. Bischoff hat auch das arterielle Blut auf einen Gehalt an Kohlensäure untersucht, glaubte jedoch aus seinen Versuchen schliessen zu müssen, dass das arterielle Blut keine Kohlensäure enthalte.

Auch diese letztere Erfahrung konnte als ein gewichtiger Einwand gegen die Ansicht, dass sich die Kohlensäure während des Kreislaufs des Blutes bilde, geltend gemacht werden. Denn wenn die Kohlensäure aus dem venösen Blute durch die Luft verdrängt wurde, so konnte nach den Gesetzen der Absorption niemals alle Kohlensäure auf diese Weise entfernt werden. Es musste also auch in dem arteriellen Blute Kohlensäure vorhanden sein.

Um diesen Zweifeln zu begegnen, bestrebt sich Magnus, neue und bessere Untersuchungsmethoden aufzufinden. Er ermittelt zunächst, weshalb alle früheren Forscher so grosse Schwierigkeiten fanden, mittelst der Luftpumpe Kohlensäure aus dem Blute zu erhalten. Er zeigt, dass die Schwierigkeit zunächst in der meist unzureichenden Verdünnung der Luft beruhe, indem die Kohlensäure erst anfängt in bemerkbarer Menge aus dem Blute zu entweichen, wenn die Spannkraft der über dem Blute befindlichen Gase auf 25^{mm} gesunken ist, dann aber in dem Umstande, dass man häufig coagulirtes Blut anwendete, welches seine Kohlensäure ungleich schwieriger abgibt als das von seinem Faserstoff getrennte flüssige Blut, endlich aber darin, dass der Raum über dem Blut immer verhältnissmässig ausserordentlich klein war und sich deshalb schnell so weit mit Kohlensäure füllte, dass der Druck derselben das Entweichen einer neuen Quantität dieser Gasart hinderte. Die richtige Erkenntniss dieser Verhältnisse gestattet denn auch alsbald die Construction eines Apparates, mittelst dessen sich die Blutgase ohne Schwierigkeit in hinreichender Menge für die Untersuchung erhalten lassen. Dieser Apparat, welcher, obwohl uns jetzt ungleich vollkommenere Vorrichtungen zu Gebote stehen, auch heute noch unser Interesse beansprucht, besteht wesentlich aus einem birnförmigen Gefässe, welches oben und unten mit einem offenen Ansatz versehen ist. Die untere Mündung steht in einer kleinen Quecksilberwanne, das obere Ende trägt eine eiserne Fassung, welche mit einem Hahn versehen ist. Wird diese Fassung bei geöffnetem Hahn mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt, so kann durch das Spiel derselben die Birne leicht bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt werden. Nach Abschluss des Hahns wird eine mit Quecksilber gefüllte gleichfalls durch einen Hahn geschlossene Glasröhre auf die Metallfassung der Birne aufgeschraubt. Nach Oeffnung beider Hähne wird das Quecksilber in Birne und Röhre durch den Druck der Atmosphäre schwebend erhalten. Nunmehr wird der Apparat mit der Quecksilberwanne unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht und zwar in der Art, dass sich sein oberer Theil ausserhalb desselben befindet, die beiden Hähne also zugänglich bleiben. Werden diese beiden Hähne geöffnet und die Luft über dem Spiegel der Quecksilberwanne entfernt, so sinkt das Quecksilber in dem Apparat und alle Luft, welche derselbe noch enthält, sammelt sich

nach mehrfachem Auspumpen in der abschraubbaren Röhre. Diese wird, nachdem die Hähne geschlossen worden sind, abgenommen, vollkommen mit Quecksilber gefüllt und wieder aufgesetzt. Der vollständig gefüllte Apparat ist jetzt zur Aufnahme des Blutes bereit. Zu dem Ende wird der Recipient der Luftpumpe entfernt, und der Apparat in die grosse Quecksilberwanne transferirt. Das Blut ist bereits in gläsernen Flaschen über Quecksilber aufgesammelt worden und zwar aus der Jugularis eines Pferdes, wenn venöses, aus der Carotis, wenn arterielles Blut zum Versuche verwendet werden soll. Aus diesen Flaschen, in denen durch Schütteln die Abscheidung des Fibrins bewerkstelligt worden ist, tritt das Blut unmittelbar in den oberen Theil der Birne des Apparates, welcher alsbald in derselben Weise wie früher unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht wird. Beim Auspumpen entsteht ein Vacuum über dem Blute, in welchem, wenn das Spiel der Pumpe andauert, die Blutgase sich sammeln; werden nunmehr die Hähne geöffnet, so fällt das Quecksilber aus der Röhre in die Birne und die Blutgase verbreiten sich in der Röhre. Man braucht nunmehr nur noch langsam Luft in den Recipienten treten zu lassen, bis die Oberfläche des Blutes an dem unteren Hahne angelangt ist, um die ganze Menge der entwickelten Gase in der Röhre zu vereinigen, welche nach dem Schluss der Hähne abgeschraubt wird. Man hat auf diese Weise einen Vorrath an Gas gesammelt dessen eudiometrische Analyse nach den gewöhnlichen Methoden keine weitere Schwierigkeit bietet.

Die zahlreichen Versuche, welche Magnus mit so erhaltenen Blutgasen angestellt hat, zeigen, dass sowohl das venöse, als auch das arterielle Blut Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff enthält, allerdings in wesentlich verschiedenen Verhältnissen, denn während der Sauerstoff im venösen Blut höchstens ein Viertel, oft nur ein Fünftel des in ihm enthaltenen Kohlensäurevolums beträgt, ist das Sauerstoffvolum im arteriellen Blute nie weniger als ein Drittheil und steigt oft bis zur Hälfte der beobachteten Kohlensäure.

Diese Resultate bestätigen in jeder Beziehung die Auffassung des Respirationsprocesses, zu welcher Magnus bereits durch seine früheren Versuche geführt worden war. Er bedauert, dass sich selbst beim stärksten Auspumpen niemals der ganze Gasgehalt des Blutes austreiben liess, und ihm auf diese Weise die Gelegenheit entging, einen weiteren gewichtigen Beleg für seine Ansicht zu gewinnen. Wäre es möglich gewesen die ganze Menge der in dem venösen und arteriellen Blute enthaltenen Gase zu erhalten, so hätte, da ja nach den zuverlässigsten Versuchen die Menge der beim Athmen ausgehauchten Kohlensäure (bei Pflanzenfressern) nahezu gleich ist der Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs, es sich bei der Vergleichung gleicher Volume der aus venösem und arteriellem Blute entwickelten Gase herausstellen

müssen, dass sich der Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt beider zu demselben Volume ergänzen.

Etwa sieben Jahre später hat Magnus eine nicht eben erfreuliche Veranlassung gehabt, auf diese Untersuchungen zurückzukommen, in sofern seine Versuche über die Blutgase von Gay-Lussac*) einer nichts weniger als wohlwollenden Kritik unterworfen wurden. In dieser Kritik, welche jedoch keine neuen Versuche bringt, wird der als Ergebniss jener Arbeit aufgestellten Theorie über den Vorgang beim Athmen jede sichere experimentale Grundlage abgesprochen, und sogar behauptet, dass man aus den angestellten Versuchen gerade das Gegentheil folgern könne. Magnus bleibt seinem Gegner die Antwort nicht lange schuldig. In einer am 17. Juni 1844 der Berliner Akademie der Wissenschaften mitgetheilten sehr maassvollen Entgegnung**) zeigt er, dass die ganze Rechnung Gay-Lussac's auf irrigen Voraussetzungen beruht, und dass die von dem französischen Forscher vorgebrachten Einwände die von ihm gezogenen Schlüsse in keinerlei Weise beeinträchtigen. Später hat ihm diese Discussion Veranlassung gegeben, noch einige weitere Versuche über die angeregte Frage anzustellen und namentlich die Löslichkeit des Sauerstoffs im Blute zu bestimmen***). Das Gesammtresultat seiner Untersuchungen über die Respiration ist in einer am 9. August 1845 bei Gelegenheit seiner Einführung als Ordinarius in die philosophische Facultät gehaltenen lateinischen Rede zusammengefasst†).

Magnus hat die Lehre von den Blutgasen und der Rolle, die sie bei der Athmung spielen, soweit gefördert, wie es die damaligen Hilfsmittel erlaubten. Die seitdem so sehr vervollkommenen Methoden der Gasanalyse, die erneute Prüfung des Gesetzes der Absorption der Gase durch tropfbare Flüssigkeiten, die verbesserten Mittel zur plötzlichen Herstellung ausgedehnter Vacua, und die durch die physiologischen Laboratorien gebotene leichte Gelegenheit zu dergleichen Versuchen, — diese Umstände vereint haben zahlreiche neue Forschungen über die Blutgase veranlasst, welche zumal durch die Arbeiten von Lothar Meyer, Ludwig und seiner Schüler, Pflüger u. A. in neuester Zeit allerdings zu Ergebnissen und Auffassungen geführt haben, die von der Ansicht, die sich Magnus auf seine Versuche hin gebildet hatte, mehrfach abweichen.

*) Gay-Lussac, Compt. Rend. XVIII. 546.

**) Bemerkungen über den Vorgang bei der Respiration. Monatsberichte 1844. 384.

***) Ueber die Respiration. Monatsberichte 1845. 115. Ueber das Absorptionsvermögen des Blutes für Sauerstoff. Pogg. Ann. LXVI. 177. (1845.)

†) *De respiratione. Programma quo ad lectionem publicam muneris professionis ordinariae in facultate philosophica auspicandi causa hora XII di IX mensis Augusti a. MDCCCXLV in aula universitatis Fridericae Guilelmue habendam observantissime invitat Henricus Gustavus Magnus, professor ordinarius designatus.*

Nach der heutigen Auffassung der Physiologen wird die Kohlensäure des Blutes so gut wie ausschliesslich von dem Plasma desselben beherbergt; obschon das Plasma alkalisch reagirt, scheint sie gleichwohl grossen Theils von demselben absorbirt zu sein, und für sie hätte sich also die Absorptionstheorie, welcher Magnus huldigte, bestätigt. Der Sauerstoff des Blutes dagegen wird nach den gegenwärtig herrschenden Ansichten von den Blutkörperchen in einer lockeren chemischen Verbindung festgehalten, die, wie das Natriumbicarbonat zu ihrem Bestande fast des vollen atmosphärischen Druckes bedarf, eine Natureinrichtung, deren Zweckmässigkeit einleuchtet, da, wenn der Sauerstoffgehalt des Blutes dem Dalton-Henry'schen Absorptionsgesetze folgte, „Gay-Lussac und Humboldt vielleicht in „Lebensgefahr gerathen wären, als der eine das Barometer auf 12, der andere auf 14 Zoll sinken sah.“*) In Bezug auf den Sauerstoff, den Magnus ebenfalls als vom Blute absorbirt annahm, hat also die Physiologie neue und wichtige Thatsachen ermittelt. Einem Gegenstande von so ausserordentlicher Verwicklung gegenüber hätte es in der That eines seiner Ergründung ausschliesslich gewidmeten Forscherlebens bedurft, um ihn nach allen Richtungen zu erschöpfen. Immerhin aber bleibt die Arbeit über die Blutgase eines der schönsten Denkmale, die sich Magnus in der Wissenschaft gesetzt hat. Ueber dem Interesse an Detailfragen ist unsere Zeit vielleicht zu sehr geneigt, die Grösse des Schrittes zu unterschätzen, durch welchen er zuerst auf diesem Felde Bahn brach, und zu vergessen, dass zwei Jahrzehnte hindurch das was er gefunden hatte, das Beste und Umfassendste blieb, was man über den Athmungsprocess wusste.

Auch den Anwendungen der Chemie auf die Landwirthschaft ist Magnus nicht fremd geblieben. Er hat sich allerdings nur vorübergehend mit der Agriculturchemie beschäftigt, allein die Untersuchungen, welche theilweise von ihm veranlasst, theilweise von ihm selber ausgeführt worden sind, haben gleichwohl wesentlich zur Aufklärung einiger Fragen beigetragen, welche zweifelhaft geblieben waren. Jedenfalls aber sind diese Arbeiten wiederum Zeuge des rastlosen Eifers, mit welchem der lebhafteste Geist unseres Freundes die wissenschaftlichen Bewegungen seiner Zeit verfolgte und sich an diesen Bewegungen zu betheiligen strebte.

Die erste Anregung zum Studium agriculturchemischer Probleme verdankt Magnus den grossartigen Forschungen Liebig's auf diesem Gebiete, welche einen mächtigen Eindruck auf ihn gemacht hatten.

*) Lothar Meyer, die Gase des Blutes. Würzburger Inauguraldissertation 61. (1867.)

Es war in Folge dieses Eindrucks, dass sich Magnus im Laufe der vierziger Jahre bestimmen liess, als chemischer Berather an den Arbeiten des Preussischen Landes-Oekonomie-Collegiums Theil zu nehmen, welches damals unter der Präsidentschaft von v. Beckedorf stand, und in welchem zumal auch der Landesökonomierath Koppe der chemischen Behandlung landwirthschaftlicher Fragen mit Nachdruck das Wort redete.

Bald nach seinem Eintritte veranlasst denn auch das Landes-Oekonomie-Collegium eine grössere Reihe von Untersuchungen zur Beantwortung der Frage: In welchem Maasse müssen gewisse unorganische Bestandtheile im Boden vorhanden sein, damit bestimmte Pflanzen auf demselben gedeihen? Diese auf breitester Grundlage begonnene Untersuchung ist leider Fragment geblieben und gerade aus diesem Grunde auch minder fruchtbringend gewesen, als die im grossen Style concipirte Arbeit wohl hätte erwarten lassen. Ueber die Disposition der Untersuchung, sowie über die nach Ablauf von drei Jahren erhaltenen Resultate hat Magnus im Auftrage des Landes-Oekonomie-Collegiums Bericht erstattet.*)

„Wenn durch chemische Analysen ermittelt wäre“, sagt Magnus in diesem Bericht, „wie viel jede Pflanze von den einzelnen unorganischen Stoffen für ihre Entwicklung bedarf, so würde man dadurch leicht berechnen können, wieviel von diesen Stoffen der Boden hergeben muss für eine volle Erndte von einer bestimmten Pflanze; allein es ist offenbar, dass diese Quantitäten für die Vegetation nicht genügen, und dass der Boden die Stoffe in grösserer Menge besitzen muss, als sie von der Pflanze aufgenommen werden. Dies wird erforderlich sein, selbst wenn sie sich in solchen Verbindungen im Boden befinden, in denen sie von der Pflanze leicht aufgesogen werden können, noch mehr aber, wenn die Verbindungen, in denen sie vorkommen, erst durch atmosphärische Einflüsse zersetzt und verändert werden müssen, um aufnehmbar zu werden, oder wenn ein Theil derselben sich in solchen Verbindungen befindet, dass er gar nicht zur Einäbrung der Pflanze dienen kann. Es bleibt daher, selbst wenn man genau weiss, wie viel von jedem unorganischen Stoffe eine Pflanze enthält, für den Landwirth die Frage noch immer unbeantwortet, in welchen Verhältnissen diese Stoffe im Boden vorhanden sein müssen, und es erscheint die Beantwortung derselben um so wichtiger, als man in neuerer Zeit so weit gegangen ist, die gedeihliche Entwicklung der Pflanzen, abgesehen von den klimatischen Verhältnissen, als allein abhängig von dem Vorhandensein einer genügenden Menge jener Be-

*) Bericht über Versuche, betreffend die Erschöpfung des Bodens, welche das Königlich Preussische Landes-Oekonomie-Collegium veranlasst hat. *Annal. d. Landw.* XIV. 2; u. *J. Pr. Chem.* XLVIII. 447. (1849).

standtheile zu erklären, und die ganze Wirksamkeit des Düngers als ausschliesslich auf der Zuführung unorganischer Stoffe beruhend anzusehen.

Der geeignetste Weg, um zum Ziele zu gelangen, schien zu sein, den Boden zu untersuchen, sodann ein und dieselbe Frucht so lange hinter einander ohne Dünger auf demselben zu bauen, bis sie keinen Ertrag mehr liefert, und hiernach den Boden wieder zu untersuchen.“

Magnus unterschätzt die Schwierigkeiten nicht, welche sich einer solchen Untersuchung in den Weg stellen, und welche zumal in der Unmöglichkeit liegen, den Boden von so gleichmässiger Beschaffenheit zu erhalten, dass man aus der Zerlegung einer einzelnen Stelle auf die Zusammensetzung der ganzen Fläche schliessen könnte. Dann aber ist es auch die Unsicherheit, bis zu welcher Tiefe man die Ackerkrume zu rechnen habe, und endlich ganz wesentlich die Unvollkommenheit der analytischen Methoden, welche einer solchen Untersuchung hindernd im Wege stehen.

Diesen Schwierigkeiten sucht das Landes-Oekonomie-Collegium dadurch zu begegnen, dass es die zur Analyse bestimmten Proben von möglichst vielen Stellen des Versuchsfeldes nehmen und sorgfältigst mischen lässt, um eine Durchschnittsprobe des Bodens zu erhalten. Ausserdem hofft man der Unsicherheit durch eine recht grosse Zahl von Versuchen zu steuern. Zu dem Ende wird die Untersuchung gleichzeitig unter den Auspicien der ausgezeichnetesten Landwirthe an nicht weniger als vierzehn Orten in den verschiedenen Provinzen des Reichs aufgenommen und die Analyse des Bodens eines jeden Versuchsfeldes von drei unabhängig von einander arbeitenden Chemikern ausgeführt. Für diese umfangreiche Arbeit ist es gelungen, die Mitwirkung von einundzwanzig namhaften jungen Chemikern zu gewinnen, welche theilweise auch mit der Analyse der auf den Versuchsfeldern gebauten Pflanzen betraut werden. Um die bereits hinlänglich umfangreichen Versuche nicht über die Grenzen des Erreichbaren auszudehnen, beschränkt man sich zunächst darauf, die Erschöpfung des Bodens durch den Anbau zweier Pflanzen, nämlich Raps und Erbsen, herbeizuführen, welche bekanntlich in hohem Grade erschöpfend wirken. Die Versuchsfelder waren möglichst gleichartig behandelt worden, alle hatten das Jahr zuvor nur eine gewöhnliche Düngung mit Rindermist erhalten und schliesslich eine Kartoffelernte getragen.

Schon gleich die Ergebnisse, welche die dreifachen Analysen der vierzehn Bodenarten liefern, entsprechen kaum den Erwartungen, welche man gehegt hatte. Bei der Vergleichung der Analysen, welche von verschiedenen Experimentatoren mit derselben Bodenart angestellt wurden, vermisst man alsbald die erhoffte Uebereinstimmung. Magnus erkennt, dass seine Besorgniss, es möge sich der Boden nicht hinreichend gleichartig beschaffen lassen, und es könnten die analytischen Methoden der nöthigen Schärfe ermangeln, nur zu begründet waren, und er gesteht

mit der Offenheit, welche er in keiner seiner Arbeiten verläugnet, es gehe aus diesen Untersuchungen mit Bestimmtheit hervor, dass man bisher den Analysen der Ackererden eine viel grössere Bedeutung beigelegt habe, als sie in der That verdienen. Die Abweichungen in den analytischen Resultaten sind allerdings nicht sehr erheblich, betragen in der That gewöhnlich kaum mehr als Bruchtheile eines Procents, allein wenn man die Masse des Bodens in Rechnung nimmt, auf welche sich die Analysen beziehen, so erkennt man, dass was in der Analyse als eine geringe Differenz erscheint, in der Natur einer kolossalen Gewichtsmenge entsprechen kann. Magnus erörtert dieses Verhältniss an einem instructiven Beispiele. Gerade die Substanzen, die in dem Boden sich nur spärlich vorfinden, wie Phosphorsäure, Schwefel u. s. w., sind in manchen Pflanzen in ganz erheblicher Menge vorhanden. Nach Erfahrungen, welche im Laufe der Untersuchung gewonnen worden waren, wird einem Morgen Land durch eine Raps-ernte, Körner und Stroh zusammengenommen, 13 Pfund Phosphorsäure entzogen. Lässt man eine Mächtigkeit der Ackerkrume von 9 Zoll gelten, so wiegt, wenn das Vol. Gew. der Ackererde zu 1,5 gesetzt wird, die für den Anbau verwerthbar angenommene trockne Bodenfläche eines Morgens 1,944,000 Pfd. Es werden also dem Boden durch eine Raps-ernte $\frac{13 \times 100}{1,944,000} = 0,00066$ p. C. Phosphorsäure entzogen.

Vergleicht man nun die von zwei Beobachtern ausgeführten Bestimmungen der Phosphorsäure in demselben Boden, so zeigt es sich, dass sie sehr häufig schon in der ersten Decimale nicht mehr übereinstimmen, und man sieht also, dass man hundert Jahre lang Raps auf dem Acker ernten könnte, ohne dass sich dies mit Sicherheit durch die chemische Analyse nachweisen liesse.

Was die im Laufe der Untersuchung ausgeführten Aschenanalysen anlangt, so zeigt sich der Gehalt an Asche sowohl, als auch die Zusammensetzung derselben sehr verschieden, wenn die ascheliefernden Pflanzen auf verschiedenem Boden gewachsen waren. Magnus ist geneigt, einen Theil dieser Verschiedenheit auf Rechnung der Unzulänglichkeit der Methode der Aschenanalyse zu setzen, deren Vervollkommnung man damals noch nicht die nöthige Aufmerksamkeit geschenkt hatte. Ein anderer Grund für dieselben möchte darin zu suchen sein, dass es schwer ist, die Körner, besonders aber das Stroh von dem anhaftenden Erdreiche vollständig zu befreien, zumal wenn dieses thonhaltig ist.

Da jedoch die Analysen hier in sehr grosser Menge vorliegen, so wird Magnus auf gewisse Ansichten über das Vorkommen der mineralischen Bestandtheile in den Pflanzen geführt, die er allerdings noch nicht für vollkommen begründet erachtet, die jedoch immerhin, wie er glaubt, Beachtung verdienen. Es scheint nämlich die Quan-

tität der Asche in den Körnern viel constanter zu sein, als in dem Stroh, und ebenso zeigt sich auch die Zusammensetzung der Asche der Körner viel gleichförmiger, als die der Asche des Strohs. Namentlich stellt sich dies heraus, wenn man die Quantitäten der Phosphorsäure und des Chlors in den Aschen, einerseits des Strohs und andererseits der Körner, unter sich vergleicht. Bei den Rapskörnern erreicht z. B. der Chlorgehalt in keiner Analyse auch nur 1 p. C., während derselbe im Rapsstroh zwischen 23,8 und 3 p. C. schwankt. Aber nicht nur liegen die Extreme einander viel näher, sondern auch das Schwanken von einer Analyse zur andern ist bei den Körnern weit geringer, als bei dem Stroh, sowohl für Raps, als für Erbsen. Dies Ergebniss ist übrigens wohl verständlich, denn es ist mindestens wahrscheinlich, dass die Wurzeln der Pflanze von den ihnen im Boden dargebotenen Salzen eine grössere Menge aufnehmen, wenn ihnen diese reichlicher dargeboten werden, als wenn dies nicht der Fall ist. Deshalb aber werden die einzelnen Organe der Pflanze doch nur so viel von diesen Salzen wirklich assimiliren, als sie für ihre Entwicklung bedürfen; die grössere Menge der Asche in dem Stroh würde nach dieser Betrachtung von den noch nicht verarbeiteten Säften herühren, welche sich in dem Pflanzenkörper bewegen.

Eine vollständige Gleichheit in der Zusammensetzung der Aschen ist man übrigens nach den vorliegenden Analysen auch für die Körner nicht berechtigt anzunehmen. Wenn eine Verschiedenheit derselben je nach dem Boden, auf dem sie, so wie nach den verschiedenen Jahren, in denen sie cultivirt wurden, stattfindet, so würde eine solche ganz analog mit den entsprechenden Erscheinungen sein, welche man auf anderen Gebieten der organischen Natur beobachtet. Denn auch bei den Thieren finden wir die Fleisch- und Fettmasse im Verhältniss zu den Knochen verschieden, und weshalb sollte nicht ebenso auch bei den Pflanzen die Ausbildung gewisser Organe vorzugsweise stattfinden, je nach der Nahrung, welche dieselben vorfinden. Dass einzelne organische Bestandtheile sich nach Verschiedenheit des Bodens und der Jahre verschieden ausbilden, ist bekannt, und es braucht nur an den verschiedenen Gehalt an Oel im Raps erinnert zu werden. Magnus hält es desshalb für sehr wahrscheinlich, dass auch die Mineralbestandtheile von den Pflanzen in verschiedener Quantität aufgenommen werden.

Die von dem Landes-Oekonomie-Collegium veranlasste Untersuchung ist, wie bereits bemerkt, unvollendet geblieben, sei es weil man nicht gleich Resultate gewonnen hatte, welche den aufgewendeten Mitteln entsprachen, sei es weil sich die dem Umfange der Untersuchung entsprechenden wissenschaftlichen Kräfte auf die Dauer nicht vereinigen liessen. Magnus selbst hat sich indessen noch längere Zeit mit der Frage beschäftigt, wie sich aus eigenen Versuchen ergibt,

welche er etwa ein Jahr nach seiner Berichterstattung veröffentlicht hat. *)

Ausgangspunkt dieser Versuche ist die Ansicht, dass keineswegs sämtliche in dem Boden und selbst in der Asche der Pflanzen aufgefundenen Bestandtheile für die Entwicklung der Pflanze nothwendig sind, und, dies zugegeben, die daran sich anknüpfende Frage, welche Bestandtheile unbedingt erforderlich sind. Die Beantwortung dieser Frage wird von Magnus in der Art angestrebt, dass er ähnlich wie dies fast um dieselbe Zeit von dem Fürsten zu Salm-Horstmar geschehen war, Pflanzen in einem Boden von bekannter Zusammensetzung vegetiren lässt, in welchem einzelne von den in allen Pflanzen vorkommenden Substanzen gänzlich fehlen. Es wurden mehrere Reihen von Versuchen angestellt. Zunächst Versuche in ausgeglühter Zuckerkohle, welche durch die Analyse als vollkommen frei von allen Mineralsubstanzen erkannt worden war. Aus dieser wurde der Boden für acht Vegetationsversuche mit Gerste in der Art bereitet, dass für den ersten Versuch reine Kohle, für den zweiten Kohle mit 15 p. C. einer Mischung von den Carbonaten des Calciums, Mangans und Magnesiums, Eisenoxyd, Calciumsulfat, Calciumphosphat, Natrium- und Kaliumchlorid und Kaliumsilicat in Anwendung kam. Für die folgenden Versuche wurde die Kohle mit einem ähnlichen Salzgemische versetzt, in der Weise, dass im dritten das Kaliumsilicat, im vierten das Natriumchlorid, im fünften das Calciumphosphat, im sechsten das Calciumsulfat, im siebenten das Mangancarbonat, im achten das Kaliumchlorid und -silicat weglieben, also beziehungsweise Kieselsäure, Natron, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Eisen und Kali fehlten. Diese erste Versuchsreihe lieferte nur wenig befriedigende Ergebnisse, da die Pflanzen offenbar in Folge des Uebermaasses an löslichen Salzen, welche ihnen geboten worden waren, zu keiner eigentlichen Entwicklung gelangen konnten. Selbst als die Versuche wiederholt wurden, nachdem die grössere Menge der löslichen Salze durch Auswaschen entfernt worden war, wollten die Pflanzen zu einem erfreulichen Gedeihen nicht gelangen. Schon wesentlich befriedigendere Resultate wurden erzielt, als die Gerste theils in reinem Feldspath, theils in solchem vegetirte, den man mit verminderten Quantitäten der bezeichneten Salzgemenge vermischt hatte. Magnus fasst die Ergebnisse der Untersuchung folgendermaassen zusammen. 1) Ohne die Gegenwart von mineralischen Stoffen erreicht die Gerste nur eine Höhe von etwa 5 Zoll und stirbt dann ab; 2) bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von mineralischen Stoffen findet eine vollständige Entwicklung statt; 3) ist eine etwas grössere Menge davon vorhanden, so entwickelt

*) Ueber die Ernährung der Pflanzen. *Annal. d. Landw.* XVIII. 1; u. J. Pr. Chem. L. 65. (1850).

sich die Pflanze kümmerlich oder gar nicht; 4) in reinem Feldspath erlangt die Gerste eine vollständige Ausbildung und bringt Samen hervor; 5) je nachdem der Feldspath als gröberes oder feineres Pulver angewendet wird, ist der Verlauf der Vegetation verschieden.

Weiter theilt Magnus lehrreiche Versuche über die Frage mit, ob animalische oder vegetabilische Abfälle, welche dem Boden zugeführt werden, um seine Ertragsfähigkeit zu erhöhen, nur durch die in ihnen enthaltenen Mineralbestandtheile wirken, oder ob auch ihre organischen Bestandtheile eine wesentliche Rolle dabei spielen. Zu dem Ende wurden drei vergleichende Versuche ausgeführt; bei dem einen vegetirte die Gerste in gewöhnlicher Gartenerde, bei dem zweiten in derselben Gartenerde, nachdem dieselbe zuvor durch Glühen in einem Sauerstoffstrom von jeder Spur organischer Materie befreit worden war, bei dem dritten wieder in derselben Gartenerde, welche man aber im vorhergehenden Jahre gut gedüngt hatte. In allen drei Versuchen erfolgte die Entwicklung der Gerstenpflanze bis zur Bildung körnertragender Aehren, allein während zwischen den Ergebnissen des ersten und zweiten Versuchs kaum ein Unterschied wahrzunehmen war, hatte sich die Pflanze in dem gedüngten Boden ungleich üppiger und blattreicher entfaltet.

Schliesslich wird noch ein sehr schöner Vegetationsversuch in gesperrter Atmosphäre beschrieben. Die Gerste vegetirte in drei hermetisch schliessenden Glasglocken, in welche indessen durch geeignete Vorrichtungen Luft und Wasser eingeführt werden konnten. Der Boden in der ersten Glocke war gewöhnliche ungedüngte Gartenerde, die zweite Glocke enthielt dieselbe, aber in Sauerstoff geglühte Gartenerde, in der dritten endlich befand sich neben der geglühten Gartenerde, aber getrennt davon in einem besonderen Gefässe, eine Quantität gedüngter Gartenerde. Innerhalb der ersten vierzehn Tage war kein Unterschied in der Entwicklung der Pflanzen wahrzunehmen. Von dieser Zeit aber zeichneten sich die unter der ersten Glocke vor denjenigen unter den beiden anderen, bei welchen die Gartenerde fehlte, sehr auffallend aus. Nach etwa drei Wochen war die Vegetation in den beiden letzteren beendet, die Pflanzen hatten eine Höhe zwischen 7 und 11 Zoll, einzelne sogar bis 17 Zoll erreicht und das dritte oder vierte Blatt entwickelt, wurden aber zuletzt weiss und welk. Dagegen fuhren die unter der dritten Glocke befindlichen Pflanzen, welche ihnen, wie gesagt, um diese Zeit nur wenig voraus waren, fort, sich zu entwickeln. Nach etwa acht Wochen fingen sie an, Aehren anzusetzen, deren Körnerzahl zwischen zwei und acht schwankte; sie hatten dabei eine Höhe von 24 bis 28 Zoll erreicht, so dass sie sich in ihrer Glocke bedeutend krümmen mussten; auch hatten sie mehrere Schösslinge getrieben. Ueberhaupt gelangten sie zu einem viel kräftigeren Ansehen, als die in derselben Erde gezogenen

Pflanzen, welche sich unbedeckt entwickelt hatten, während die unter den Glocken ohne Gartenerde erhaltenen weit hinter jenen zurückgeblieben waren. Nur die Körner hatten sich nicht ausgebildet, sondern waren sämmtlich taub.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass der Dünger eine Wirkung ausübt, auch wenn er gar nicht mit dem Boden in Berührung ist. Er wirkt daher nicht allein, indem er dem Boden gewisse mineralische Stoffe zuführt, sondern seine organischen Bestandtheile tragen auch, und zwar nicht unwesentlich, zur Beförderung der Vegetation bei.

Die hier beschriebenen Versuche scheinen die letzten gewesen zu sein, welche Magnus auf dem Gebiete der Agriculturchemie angestellt hat. Es war gerade um diese Zeit (1852), dass er in ganz neue Bahnen einlenkte, auf denen, wie bei der Arbeit über die Abweichung der Geschosse und der Construction des Polytrops, seine ganze Arbeitskraft in Anspruch genommen wurde.

Noch haben wir, um das Bild der chemischen Thätigkeit unseres Freundes zu vervollständigen, einiger chemisch-technologischer Arbeiten desselben zu gedenken. Wenn man sich erinnert, dass Magnus beinahe vierzig Jahre lang Technologie vorgetragen hat, so könnte es auf den ersten Blick auffallend erscheinen, dass sich seine Untersuchungen so selten eigentlich technologischen Aufgaben zulenken. Bei näherer Erwägung aber verschwindet das Befremdliche dieser Abneigung gegen das rein technische, sie erscheint vielmehr als die natürliche Folge der wahrhaft wissenschaftlichen Auffassungen, denen er auch in seinen technologischen Vorlesungen niemals untreu ward. Eine industrielle Operation, wie grossartig immer die mit ihrer Hülfe erzielten Ergebnisse, hat für Magnus kein Interesse, wenn ihr nicht ein fassbares, wissenschaftliches Princip zu Grunde liegt. Wenn er technologische Versuche anstellt, so ist es in der Regel nur das Princip, welches illustriert werden soll.

So sehen wir ihn denn z. B. den merkwürdigen, von Peregrine Phillips d.J., einem Essigfabrikanten in Bristol, gemachten Vorschlag, ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch Berührung mit Platin direct in Schwefelsäure überzuführen, alsbald mit Eifer einer experimentalen Prüfung unterziehen*). Seine Versuche bestätigen die Beobachtung Phillips', deren wissenschaftlicher Werth durch den Umstand, dass sie bis jetzt practisch nicht verwerthbar gewesen ist, nicht verringert wird. Magnus stellt den Versuch so an, dass er Platinschwamm in einer gekrümmten Röhre erhitzt, in welche man das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff hat eintreten lassen.

*) Ueber die Fabrikation der englischen Schwefelsäure ohne Salpeter. Pogg. Ann. XXIV. 610. (1852).

Auch der schöne Vorlesungsversuch, in welchem ein Gemenge von Sauerstoff und schwefliger Säure, beide im trockenen Zustande, durch eine schwachglühende, Platinschwamm enthaltende Röhre geleitet wird, ist in dieser Form zuerst von Magnus ausgeführt worden.

Dass sich Magnus übrigens auch gelegentlich mit grossem Eifer rein practischen Fragen widmen konnte, erhellt zur Genüge aus seiner unermüdelichen Bethheiligung an den Arbeiten der sogenannten Patina-Commission, welche sich auf Veranlassung des hiesigen Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen unter dem Vorsitze von Dr. L. Kunheim seit einigen Jahren mit der Aufgabe beschäftigt, unsere Bronce-monumente gegen den zerstörenden Einfluss der Witterung zu schützen.

Magnus, von dem der Vorschlag zur Bildung dieser Commission ursprünglich ausgegangen war, hat selbst nicht lange vor seinem Tode ein kurzes Referat*) über die Wirksamkeit derselben veröffentlicht. Wir können nicht besser thun, als seine eigenen Worte an dieser Stelle folgen zu lassen.

„In fast allen grossen Städten, besonders in solchen, wo Kohle als Brennmaterial dient, hat man die Erfahrung gemacht, dass auf öffentlichen Plätzen aufgestellte Bronzen, statt sich mit einer Patina zu bekleiden, ein schmutziges, dunkles, dem des Gusseisens ähnliches Ansehen erhalten. Der Wunsch, diesem Uebelstande zu begegnen, hat zur Anstellung einer Reihe vergleichender Versuche Veranlassung gegeben, um womöglich eine Abhilfe zu finden.

Zunächst hat man die Frage zu beantworten gesucht, ob eine bestimmte Zusammensetzung der Bronze die Annahme einer schönen Patina bedinge. Zu dem Ende sind von zehn, durch besonders schöne Patina ausgezeichneten Bronzen, die sich an verschiedenen Orten befinden, kleine Proben entnommen und analysirt worden. Jede dieser Proben wurde getheilt und zwei verschiedenen, anerkannten Chemikern zur Analyse übergeben. Die Ergebnisse derselben sind in den Verhandlungen des Vereins für das Jahr 1864 veröffentlicht.***) Sie haben gezeigt, dass die untersuchten Bronzen von sehr verschiedener Zusammensetzung sind. Der Kupfergehalt schwankt in ihnen von 77 bis zu 94 Proc. Die Menge des Zinns steigt in einer derselben bis zu 9 Proc., in andern beträgt sie nur 4 Proc. und einzelne enthalten nicht mehr als 0,8 Proc. Zinn; dagegen bis zu 19 Proc. Zink. Ebenso schwanken die andern zufälligen Beimischungen, wie Blei, Eisen,

*) Ueber die Erlangung einer schönen Patina auf Bronzen in grossen Städten. Pogg. Ann. CXXXVI. 480. (1869).

**) Ueber den Einfluss der Zusammensetzung der Bronzen auf die Erlangung einer schönen grünen Patina. Von G. Magnus. Verb. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbflusses i. Preussen. 1864 27.

Nickel. Bei der verschiedensten Zusammensetzung besitzen diese Bronzen sämmtlich eine sehr schöne, grüne Patina. Es wäre möglich, dass die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Zeit übt, innerhalb welcher die Bronzen, unter übrigens gleichen Umständen, sich mit der Patina bekleiden; dass aber bei der verschiedensten Zusammensetzung die Annahme der Patina erfolgen kann, darüber lassen die erwähnten Analysen keinen Zweifel.

Um andere Einflüsse bei der Annahme der Patina kennen zu lernen, wurde eine Anzahl von Büsten aus Bronze an einer Stelle in der Stadt aufgestellt, wo besonders ungünstige Exhalationen stattfinden, und wo verschiedene, ganz in der Nähe befindliche Bronze-Statuen, ohne eine Spur von Patina anzusetzen, das oben erwähnte unangenehme, schwarze Aeussere angenommen haben.

Durch die Beobachtung, dass an mehreren öffentlichen Denkmälern die dem Publicum zugänglichen Stellen, welche vielfach mit den Händen befasst werden, eine, wenn auch nicht grüne, doch sonst sehr schöne Patina angenommen haben, während alle übrigen Stellen schwarz und unansehnlich sind, kam die mit der Untersuchung beauftragte Commission auf die Vermuthung, dass möglicher Weise das Fett die Bildung einer Patina veranlassen könne. Es wurde deshalb eine der aufgestellten Büsten jeden Tag, mit Ausnahme der Regentage, mit Wasser abgespritzt, um sie rein zu erhalten, und ausserdem jeden Monat einmal mit Knochenöl in der Weise behandelt, dass das mit einem Pinsel aufgebrachte Oel sogleich mittelst wollener Lappen wieder abgerieben wurde. Eine zweite Büste wurde ebenfalls täglich mit Wasser gereinigt, erhielt aber kein Oel. Bei einer dritten, ebenfalls täglich mit Wasser gereinigten, wurde die Behandlung mit Oel nur zweimal des Jahres vorgenommen. Die vierte blieb zum Vergleich ungereinigt und überhaupt ganz unberührt.

Die erste und die zuletzt genannte Büste sind seit 1864 aufgestellt und auf die angegebene Weise behandelt worden, die dritte und vierte seit Anfang 1866. Es hat sich an ihnen die erwähnte Voraussicht von der Wirkung des Fetts auf das unzweifelhafteste bestätigt.

Die monatlich mit Oel behandelte hat eine dunkelgrüne Patina angenommen, die von allen Kunstverständigen für sehr schön erklärt wird. Die nur zweimal im Jahr mit Oel abgeriebene hat ein weniger günstiges Ansehen, und die nur mit Wasser gereinigte hat nichts von der schönen Beschaffenheit, welche die Bronzen durch Ansetzen der Patina erhalten. Die gar nicht gereinigte ist ganz unansehnlich, stumpf und schwarz.

Man kann hiernach als sicher ansehen, dass wenn man eine öffentlich aufgestellte Bronze monatlich, nachdem sie gereinigt worden, mit Oel abreibt, sie eine schöne Patina annehmen wird.

In wie weit dieses Abreiben, das bei grösseren Monumenten so

häufig schwer auszuführen ist, sich wird beschränken lassen, darüber sollen fortgesetzte Versuche entscheiden, die durch die Büste, welche nur zwei Mal jährlich mit Oel behandelt wird, bereits eingeleitet sind. Ausserdem hat der Verein noch zwei neue, durch chemische Mittel künstlich patinierte Bronzen aufstellen lassen, um zu erfahren, wie diese sich bei ähnlicher Behandlung bewähren.

In welcher Weise das Oel bei Bildung der Patina wirkt, ist nicht mit Sicherheit anzugeben. So viel haben die Versuche gezeigt, dass jeder Ueberschuss an Oel zu vermeiden ist, und dass man das aufgebrachte sogleich mit einem Lappen so weit als möglich wieder entfernen muss. Bleibt überschüssiges Oel zurück, so setzt sich darin Staub fest und die Bronze erhält ein schlechtes Aussehen. Dass die zurückbleibende geringe Menge von Oel eine chemische Verbindung mit der Oxydschicht der Bronze eingehe ist nicht anzunehmen, besonders da sich Knochenöl so gut wie Olivenöl bei diesen Versuchen bewährt hat. Wahrscheinlich wirkt die dünne Schicht des Oels nur dadurch, dass sie das Anhaften von Feuchtigkeit hindert, durch die sich leicht Staub befestigt, der Gase und Dämpfe absorbiert, und in dem häufig Vegetationen sich bilden. Allein in welcher Weise es auch wirken mag, soviel haben die erwähnten Versuche ergeben, dass das Fett wesentlich die Bildung der Patina befördert.

Voraussichtlich wird es sich auch noch in anderer Beziehung bewähren. Man hat nämlich die wenig erfreuliche Beobachtung gemacht, dass mit einer schönen Patina bedeckte Bronzen an den Stellen, wo sich Wasserläufe auf ihnen bilden, eine weisse, undurchsichtige, kreideartige Oberfläche annehmen, die im Laufe der Zeit mehr und mehr durch das Wasser fortgespült wird. Eine richtige Behandlung mit Oel wird ohne Zweifel gegen die Bildung dieser kreideartigen Stellen schützen, doch können darüber nur lang fortgesetzte Versuche entscheiden.

Jedenfalls berechtigt die Anwendung des Oels zu der Hoffnung, dass man auch fortan in grösseren Städten wird schön patinierte öffentliche Broncedenkmäler erlangen können. Sie werden da, wo Kohle das ausschliessliche Brennmaterial bildet, nicht hellgrün, sondern dunkel, vielleicht sogar schwarz erscheinen, allein sie werden die übrigen schönen Eigenschaften der Patina, die eigenthümlich durchscheinende Beschaffenheit der Oberfläche, besitzen.“

Ich habe mich bestrebt, Ihnen die zahlreichen Forschungen vorzuführen, welche wir Gustav Magnus auf den verschiedenen Gebieten der Chemie verdanken, in kurzgedrängter Fassung, aber doch eingehend genug, um, so hoffe ich wenigstens, den Ansprüchen dieser chemischen Versammlung zu genügen. Ich könnte hier abbrechen und es der Sorge eines Andern überlassen, in ähnlicher Weise über die physikalischen Forschungen zu berichten. Allein ich fühle, das Bild meines Freundes, welches aus so einseitiger Schilderung Ihrem Gedächtnisse sich einprägen könnte, würde seines edelsten Schmuckes entbehren, wenn ich es nicht wenigstens versuchte, auch die physikalischen Arbeiten, wenn auch nur ihren Hauptzügen nach, in den Rahmen hineinzudrängen. Gehören ja doch seine schönsten und wichtigsten Errungenschaften dem Gebiete der Physik an und sind überdiess fast alle diese Forschungen gerade auch für den Chemiker von der höchsten Bedeutung. Wohl ist es keine leichte Aufgabe, die hier vorliegt, wenn man bedenkt, nach wie vielen Richtungen hin Magnus, wie auf dem Gebiete der Chemie, so der Physik, thätig gewesen ist, da er nacheinander über Molecularerscheinungen, in verschiedenen Zweigen der Mechanik, in dem Magnetismus, in der Elektrizität und sogar in der Optik gearbeitet hat, ehe sich seine Kraft fast ausschliesslich der Wärmelehre zulenkte, in der er das Höchste geleistet hat.

Die ersten physikalischen, oder ich sollte eigentlich sagen chemisch-physikalischen Beobachtungen — denn sie betreffen Erscheinungen, denen Chemiker und Physiker ein gleiches Interesse schenken — hat Magnus schon im Jahre 1828 angestellt*). Sie knüpfen sich an die Wahrnehmung Döbereiner's, welche damals grosses Aufsehen erregte, dass sich in einem gesprungenen Cylinder, der mit Wasserstoff gefüllt ist, der Spiegel der Sperrflüssigkeit langsam über das Niveau des Wassers in der Wanne emporhebt. Man hatte geglaubt, das Entweichen des Wasserstoffs durch den Sprung als eine Capillarerscheinung auffassen zu müssen. Magnus zeigt, dass die Capillarität nichts mit der Erscheinung zu thun habe und spricht die bestimmte Ansicht aus, dass das Entweichen des Wasserstoffs vielmehr einem Verdunstungsprocesse zu vergleichen sei, welche Auffassung er durch Versuche zu beweisen sucht. Aber hiermit hat auch die Frage das Interesse für ihn verloren und mit Erstaunen sehen wir, wie er den Fuss von der Schwelle einer grossen Entdeckung zurückzieht. Wie konnte er es unterlassen, so fragen wir heute, das rückständige Gas in dem Cylinder zu untersuchen, dessen Prüfung ihm alsbald den Schlüssel der Erscheinung in die Hand gegeben hätte? Aber die Entdeckungen, wie die Früchte, bedürfen der Zeit zu ihrer Reife, und erst fast eine Dekade später war es Thomas Graham vergönnt,

*) Ueber einige Erscheinungen der Capillarität. Pogg. Ann. X. 158. (1827).

den Schleier von jenen wunderbaren Phänomenen hinwegzuziehen, welche sich in dem Döbereiner'schen Versuche in ihrer einfachsten Form der Forschung bieten.

Magnus selbst ist später nur ganz vorübergehend noch einmal auf verwandte Fragen zurückgekommen. Von der Vorstellung ausgehend, daß verschiedenartige Stoffe, je nach der Feinheit ihrer kleinsten Theilchen, eine ungleiche Fähigkeit besitzen könnten, durch sehr dünne Oeffnungen zu dringen, dass z. B. Oeffnungen, welche Wasserstoffgas noch leicht durchlassen, für Sauerstoffgas undurchdringlich sein möchten, beschäftigt er sich mit der Verdunstung des Wassers aus Capillarröhren im schwefelsäuretrocknen Vacuum^{*)}. Er vergleicht die Verdunstung des Wassers aus engeren und weiteren Röhren, indem er es für möglich hält, dass die Wassermoleculc aus den weiteren Röhren leichter entweichen, als aus den engeren. Der Versuch zeigt indessen gerade das Gegentheil, zweifelsohne weil enge Röhren dem Verdunstungsprocesse eine verhältnißmäßig grössere Oberfläche bieten.

Die eben genannten beiden kleinen Aufsätze sind die ältesten physikalischen Studien unseres Freundes. Es würde sich aber nicht empfehlen, auch für die Betrachtung seiner grösseren physikalischen Arbeiten die Ordnung der Zeitfolge beizubehalten. Die Schilderung wird an Durchsichtigkeit gewinnen, wenn wir, wie bei dem Rückblick auf seine chemischen Leistungen, die gleichartigen Untersuchungen zusammenfassen, obwohl sie hier zum Oefteren erst nach Jahren wieder aufgenommen und wiedererst nach Jahren vollendet werden.

Werfen wir zunächst einen Blick auf seine Thätigkeit in dem Gebiete der Mechanik.

Die Fortschritte der Hydrodynamik hatte Magnus schon frühzeitig, jedenfalls schon während seines ersten Aufenthaltes in Paris (1829), wo er zu Felix Savart in nähere Beziehung getreten war, mit dem lebhaftesten Interesse verfolgt. Seine eigenen Arbeiten^{**)} in diesem Felde gehören indessen erst einer viel späteren Zeit an.

Zweck dieser Arbeiten ist die Klärung der noch immer mangelhaften theoretischen Anschauungen über die Bewegungserscheinungen der Flüssigkeiten. Zunächst sind es die Apparate, welche Magnus mit der ihm für die Lösung solcher Aufgaben eigenthümlichen Begabung, vereinfacht. Diese verbesserten Hilfsmittel, mit deren Besitz die Anstellung hydraulischer Versuche wesentlich erleichtert wird, gestatten ihm alsbald, eine grosse Reihe neuer und interessanter Erscheinungen zu beobachten, welche das dem Theoretiker zur Ver-

^{*)} Ueber die Verdunstung von Flüssigkeiten aus Haarröhrchen. Pogg. Ann. XXVI. 463 (1832).

^{**)} Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten. Pogg. Ann. LXXX. 1. (1850).
Ueber die Form des flüssigen Strahls. Berl. Ber. 1855, 117.

Hydraulische Untersuchungen. Pogg. Ann. XCV. 1. (1855); CVI. 1. (1859).

fügung stehende Erfahrungsmaterial, zumal nach der schon von Savart angebahnten Richtung hin, in mannichfaltiger Weise erweitern.

Eine grosse Anzahl der von Magnus ausgeführten Versuche betrifft die bekannte, auffallende Erscheinung, dass der flüssige Strahl, wenn er sich durch andere flüssige Mittel, ob tropfbar, ob gasförmig, bewegt, diese Mittel in seine Bewegung mit hineinzieht.

Der Strahl, indem er die vor ihm liegende Masse stösst und in Bewegung setzt, dabei aber selbst von seiner Bewegung verliert, breitet sich, während seines Fortschreitens mehr und mehr aus, weil bei vermindeter Geschwindigkeit die bewegte Masse zunimmt. Durch einen gegebenen Querschnitt desselben muss also mehr Wasser fliessen, als aus dem nachfolgenden unmittelbar zuströmen kann; es entsteht in gewissem Sinne ein verdünnter Raum und der nach aussen gerichtete Druck der Flüssigkeit vermindert sich im Strahle während seiner Bewegung; ein Ueberdruck von Aussen nach Innen macht sich geltend, welcher das seitlich gelegene Wasser in den Strahl hineintreibt.

Mit Hülfe dieser einfachen Vorstellung erklärt Magnus in befriedigender Weise eine Reihe hierhergehöriger Vorgänge, nachdem er sich vorher durch zahlreiche und vielfach abgeänderte Versuche überzeugt hatte, dass sich der flüssige Strahl bei der Bewegung durch Flüssigkeiten in der That unter allen Umständen nach vorne ausbreitet. Auch das Plätschern des Wassers und die Wassertrommel, welche später beziehungsweise von Tyndall und von Buff in eingehender Weise studirt worden sind, hat Magnus im Laufe dieser Untersuchungen in den Kreis der Betrachtung gezogen. Die wichtigste Verwerthung hat der von ihm aufgestellte Satz jedoch in einer anderen Reihe von Untersuchungen gefunden, in sofern er mit seiner Hülfe die Abweichung der Wurfgeschosse aus ihrer Bahn erklärt hat.

In der zweiten Abhandlung theilt Magnus seine Erfahrungen über die Wirkung mit, welche zwei flüssige Strahlen auf einander ausüben, und bespricht bei dieser Gelegenheit mannichfaltige, oft sehr eigenthümliche Gebilde, welche das Wasser zweier aufeinanderstossender Strahlen hervorbringen kann. Auch hier ist es wieder die Beseitigung experimentaler Schwierigkeiten, welche er mit gewohntem Erfolge anstrebt. Es handelt sich darum, zwei Strahlen von genau gleicher Geschwindigkeit zu erhalten. Zu dem Ende wird der Wasserbehälter mit einem weiten Ansatzrohre versehen, welches sich möglichst nahe beim Austritt in zwei etwas engere Schläuche von gleicher Länge verzweigt. Letztere tragen Messingfassungen, in welche Mundstücke von verlangter Beschaffenheit eingeschraubt werden.

Auf das Verhalten zusammenstossender Strahlen sucht nun Magnus die Gestaltungen zurückzuführen, welche der ausfliessende Strahl je nach der Form der Ausflussöffnung annimmt. Die ausgedehnten Versuchsreihen, die er im Sinne dieser Auffassungen ange-

stellt und auf das Genaueste beschrieben hat, sind ein bleibender Erwerb der Wissenschaft, wenn auch die von ihm gegebene Erklärung der beobachteten Erscheinungen nicht von allen Physikern mit gleichem Beifall aufgenommen worden ist.

In seiner letzten hydraulischen Arbeit beschäftigt sich Magnus mit den eigenthümlichen Anschwellungen, welche an Flüssigkeitsstrahlen, wenn sie aus kreisrunder Oeffnung austreten, in Folge von Erschütterungen und selbst schon unter dem Einflusse lang anhaltender Töne zum Vorschein kommen. Savart, welcher diese Erscheinungen zuerst einer eingehenden Prüfung unterwarf, hat dieselben von einer durch die Erschütterung beschleunigten Auflösung des zusammenhängenden Theils des Strahls in Tropfen abhängig zu machen gesucht. Zu derselben Erklärung führen auch die Versuche von Magnus. Eine grosse Schwierigkeit bietet bei derartigen Untersuchungen die scharfe Beobachtung des Strahls in seinen Einzelheiten. Keines der bereits angewendeten Hilfsmittel, welche nach einander mit grosser Sorgfalt geprüft werden, führt ihn zu befriedigenden Ergebnissen. Ein glücklicher Griff räumt alle Hindernisse aus dem Wege. In einer um ihre Axe drehbaren Scheibe ist in der Richtung des Radius ein einziger Querschnitt von nicht mehr als 1^{mm} Breite angebracht. Diese Scheibe stellt Magnus in geringer Entfernung von dem zu beobachtenden Strahl auf und lässt sie mit solcher Geschwindigkeit rotiren, dass er, durch die Spalte blickend, den Strahl fortwährend zu sehen glaubt, obwohl das Licht immer nur nach Vollendung je einer Umdrehung ins Auge gelangen kann. Findet die Beobachtung statt, während sich die Spalte von unten nach oben, d. h. also der Richtung des senkrecht niederfliessenden Strahls entgegen bewegt, so erscheinen die betrachteten Wassermassen scharf und unverzerrt in ihrer augenblicklichen Gestalt. Als Mittel, während längerer Zeit einen schwachen Ton zu erhalten, d. h. in regelmässiger Folge eine Reihe von leichten Erschütterungen zu bewirken, dient ihm bei diesen Versuchen der bekannte Neef'sche Hammer, der mit dem Behälter, aus dem das Wasser ausfliesst, in Verbindung stehend, den Strahl selbst in eine kaum merkbar zitternde Bewegung versetzt.

Mit den hydraulischen Arbeiten, welche, da sie dem Chemiker ferner liegen, hier nur flüchtig skizzirt werden konnten, in enger Beziehung steht die zu Anfang der fünfziger Jahre von Magnus ausgeführte Untersuchung über die Abweichung der Geschosse, welche sich ebenso sehr durch die Eleganz der Versuche, als durch den Scharfsinn der an die Versuche anknüpfenden theoretischen Erörterungen auszeichnet. Diese grosse Arbeit erschien zuerst in den Denkschriften der Berliner Akademie und dann in Poggendorff's

Annalen^{*)}). Bei dem grossen Interesse, welches die allgemeine Einführung gezogener Geschütze der behandelten Frage zuwendete, waren die Extraabdrücke, welche von der in den Denkschriften veröffentlichten Abhandlung in den Handel gekommen waren, schnell vergriffen, und Magnus hat daher später noch eine besondere vermehrte und verbesserte Ausgabe veranstaltet^{**)}.

Versuchen wir, wenn auch nur in dürftigstem Umriss, ein Bild dieser wichtigen Forschung zu gewinnen.

Bewegte Luft erfährt bekanntlich durch jeden Widerstand, der sich ihrer Richtung entgegenstellt, eine Verdichtung, also auch eine vermehrte Spannung, die dann ihrerseits wieder Druck und Bewegung erzeugen kann; so der Luftstrom, welcher auf das Segel oder auf den Flügel der Windmühle auftrifft.

Ein solcher Widerstand wird auch durch eine ruhende Luftmasse veranlasst, wenn sie einem Luftstrome, d. h. einer bewegten Luftmasse, gegenübersteht. Ruhende sowohl als bewegte Luft nehmen bei diesem Zusammentreffen eine grössere Dichtigkeit an und können auf solche Weise Quelle der Bewegung, sowohl für umgebende Luftmassen, als auch für starre, in diese Luftmassen eingetauchte Körper werden.

Umgekehrt vermindert sich die Dichtigkeit gespannter Luft, sobald sie in Bewegung gesetzt wird, und gleichzeitig verringert sich auch der Druck, den sie ringsum auf ihre Umgebung ausübt.

Handelt es sich um das Studium der Beziehungen zwischen einem starren Körper und der auf ihn einwirkenden Luft, so braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Erscheinungen ganz dieselben bleiben, ob der Luftstrom an dem Körper vorüberziehe oder ob der Körper sich mit gleicher Geschwindigkeit durch die Luft bewege.

In beiden Fällen wird stets eine dünne, den starren Körper umspülende Lufthülle an seiner scheinbaren oder wirklichen Bewegung Theil nehmen, und es ist einleuchtend, dass diejenigen Lufttheile, welche der Körper vor sich herschiebt, sich verdichten und daher gegen ihn drücken müssen, während diejenigen, welche er mit sich zieht, seitwärts und rückwärts einen verdünnten Raum lassen, mithin eine Verminderung des allgemeinen Luftdrucks nach diesen Richtungen bedingen werden.

Diese Grundsätze, obwohl wesentlich in dem Boden der Erfahrung wurzelnd, lassen sich gleichwohl nur schwierig zur unmittelbaren Anschauung bringen; sind sie ja selbst der Rechnung bis jetzt nur unvollkommen zugänglich gewesen. Indem Magnus das Studium dieser Fragen aufnimmt, zeigt sich alsbald wieder sein wunderbares Talent für die Bewältigung experimentaler Schwierigkeiten; ein von ihm cou-

^{*)} Ueber die Abweichung der Geschosse. Berl. Abh. (Phys.), 1852. 1. Pogg. Ann. LXXXVIII. 1. (1858).

^{**)} Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung. Berlin. 1860.

struirter, höchst sinnreicher Apparat erlaubt auch dem auf dem Gebiete der Mechanik nur wenig Bewanderten die eben angeführten Grundwahrheiten im Versuche zu bethätigen. Und was hier für die Theorie erworben ist, bleibt begreiflich nicht lange ohne practische Verwerthung. Magnus knüpft an seine Versuche die in hohem Grade scharfsinnige Erklärung der von den Artilleristen längst festgestellten Abweichung der Rundgeschosse aus ihrer Flugbahn.

Bei den kugelförmigen Geschossen fällt erfahrungsgemäss der Schwerpunkt selten mit dem geometrischen Mittelpunkt zusammen. Die Folge ist, dass sie, sei es schon im Rohr durch die Triebkraft der Pulvergase, sei es während ihres Fluges durch den Druck der Luft, eine rotirende Bewegung um ihren wirklichen Schwerpunkt annehmen, eine rotirende Bewegung, welche die fortschreitende begleitet, und deren Axe die Flugbahn winkelrecht durchkreuzt.

Es ist bekannt, dass ein rotirender Körper die ihn umgebende Lufthülle bis zu einer gewissen nicht ganz unbedeutlichen Entfernung hin mit in den Kreis seiner Bewegung hineinzieht. Jedermann denkt dabei an den mehr oder weniger starken Luftzug, den er in der Nähe des Schwungrades einer Dampfmaschine empfunden hat. So dreht sich denn auch mit dem um seine Schwerpunktsaxe rotirenden Rundgeschosse eine Lufthülle. Diese Lufthülle muss aber, in Uebereinstimmung mit den oben gegebenen Erörterungen, da wo die fortschreitende Kugel gegen die Atmosphäre andringt, verdichtet, an der gegenüberliegenden Seite aber verdünnt werden. Es wird also auf der zuerst betrachteten Seite ein Ueberdruck entstehen, welcher stetig fortwirke, der Kugel eine Bewegung seitlich zur Fluglinie einflösst. Die Richtung dieser Ablenkung wird von dem Winkel abhängig sein, welchen die Rotationsaxe des Geschosses mit der Ebene seiner Flugbahn, d. h. der durch die Fluglinie gelegten senkrechten Ebene, bildet. Hat sich die Rotationsaxe winkelrecht zur Ebene der Flugbahn gestellt, so wird die Kugel zwar in dieser Ebene beharren, wohl aber die Fluglinie verändern; bei jeder andern Lage der Axe muss sie auch aus der Ebene der Flugbahn heraustreten.

Bei Kugelgeschossen, welche aus gezogenen Geschützröhren entzundet werden, kann diese Art der Abweichung nicht stattfinden. Durch den Einfluss der Züge wird die Kugel eine Drehung annehmen, deren Axe der Cylinderaxe des Geschützes parallel ist, welche also winkelrecht zur Richtung der Wurfbewegung stattfindet. Nach dem Gesetze der Trägheit bleibt die Lage der Rotationsaxe dem Geschosse, auch nachdem es den Lauf verlassen hat, und so lange die Kugel verhindert ist, sich um eine die Flugbahn durchschneidende Rotationsaxe zu drehen, sind auch die Bedingungen für die Abweichung nicht länger gegeben.

Wiederum, anders gestalten sich die Erscheinungen, wenn statt

der Kugeln längliche, zumal cylindrische Geschosse mit conischer Zuspitzung nach vorne aus gezogenen Geschützen abgefeuert werden.

Bei diesen gewahrt man wieder eine, allerdings nur unbedeutende Abweichung, welche das Charakteristische zeigt, dass sie stets nach derselben Richtung stattfindet, nämlich nach der Rechten des Beschauers, welcher hinter dem Geschütze steht und über den Lauf desselben hinblickt.

Die Züge, wie sie die heutige Artillerie in die Geschütze einschneidet, sind immer in demselben Sinne gewunden, nämlich so, dass wenn ein Beobachter hinter dem Geschütz dies ansieht und die Richtung verfolgt, in welcher ein Punkt sich in dem Zuge von ihm fortbewegt, dieser in dem obern Theile des Rohrs von links nach rechts und in dem unteren von rechts nach links oder, um es kürzer auszudrücken, wie der Zeiger einer Uhr geht. In demselben Sinne erhalten begreiflich die Geschosse, welche diesen Zügen folgen müssen, eine Drehung um ihre Längenaxe. Magnus bezweifelt nicht, dass, wenn ein Langgeschoss aus einem Geschützrohre geschleudert würde, in welchem die Windungen der Züge im entgegengesetzten Sinne, also umgekehrt wie der Zeiger der Uhr, liefen, die Seitenabweichung des Geschosses zur Linken des Beobachters eintreten müsste.

Für die Richtigkeit dieser Vorstellung spricht eine Reihe schöner Versuche, durch welche Magnus die wirklichen Vorgänge veranschaulicht, und an welche anknüpfend er seine Auffassung mit allgemein anerkannten Sätzen der Mechanik in Einklang bringt. Zuerst macht er darauf aufmerksam, dass die Längenaxe des Geschosses, um welche dasselbe rotirt, nicht genau eine Tangente der Flugbahn sein oder wenigstens nicht bleiben kann. Diese Abweichung der Rotationsaxe von der Tangente müsste eigentlich, so könnte man denken, eine immer grössere werden, denn die Trägheit strebt die ursprüngliche Richtung dieser Axe unverändert zu erhalten, während das Geschoss von dem Augenblick an, in dem es den Lauf verlässt, der Einwirkung der Schwere Folge leistet. Es ist gleichwohl nachgewiesen, dass diese Abweichung der Rotationsaxe von der tangentialen Richtung zur Flugbahn nur sehr unbedeutend ist und es muss demnach eine Ursache vorhanden sein, durch welche die Spitze des Geschosses eine nach und nach eintretende Senkung erfährt.

Magnus findet diese Ursache in dem Widerstande der Luft, durch welche das Geschoss, sobald seine Axe aus der ursprünglichen tangentialen Richtung zur Flugbahn heraustritt, getroffen wird. Die Wirkung dieses Druckes strebt, das fliegende Geschoss um den Schwerpunkt seiner Rotationsaxe zu drehen, und zwar so, dass das vordere Ende sich hebt. Aber diese Hebung wird nur eine äusserst geringe sein, auch folgt derselben unmittelbar eine Ablenkung nach rechts und Senkung der Spitze, indem der Luftdruck auf das rotirende

Geschoss gerade so wirkt, wie etwa ein seitlicher Stoss auf den um eine senkrechte Axe rotirenden Kreisel. Denn wie die Rotationsaxe des Kreisels, durch den Stoss aus der Verticalen abgelenkt, nunmehr in eine langsame, im Sinne der rotirenden Kreiselmasse erfolgende Drehung um eine Kegeloberfläche geräth, so wird auch die Axe des rechts rotirenden Geschosses unter dem Einflusse des Luftdruckes, welcher seine Spitze hebt, eine äusserst langsame, conische Bewegung gewinnen, welche eine Ablenkung der Spitze nach rechts und eine gleichzeitige Senkung bedingt. „In Folge hiervon“, sagt Magnus, „nimmt das Geschoss eine gegen die Richtung des Widerstandes der Luft schräge Lage an, und dadurch wird dasselbe bei seinem ferneren Fortschreiten nach der Seite hinübergedrückt, nach welcher die Spitze gewendet ist, indem der Widerstand der Luft gegen dasselbe wie gegen eine schiefe Ebene wirkt und so die Abweichung hervorbringt. Dadurch hat es den Anschein, als ob der Druck der Luft gegen den hinteren Theil des Geschosses grösser als gegen den vorderen sei, während er in der That gegen den vorderen Theil grösser als gegen den hinter dem Schwerpunkte liegenden ist.“

Am Schlusse seiner meisterhaften Untersuchung macht Magnus noch darauf aufmerksam, dass die Abweichung der Langgeschosse, die während des Flugs um ihre Längenaxe rotiren, sehr wesentlich von ihrer Gestalt und ihrer Lage gegen den Luftwiderstand abhängig ist. Wie die Abweichung eintreten wird, lässt sich jedoch bis jetzt nur auf dem Wege der Erfahrung bestimmen. So wünschenswerth für die Wurfgeschosse eine möglichst kleine Abweichung erscheine, so sei doch die Wahl einer Gestalt des Geschosses, bei welcher keine Abweichung stattfindet, wenn auch theoretisch denkbar, gleichwohl für die Praxis nicht in aller Strenge durchzuführen und deshalb nicht einmal empfehlenswerth.

Magnus ist später noch einmal auf diesen Gegenstand zurückgekommen, indem er eingehend eine, gelegentlich der vorerwähnten Untersuchungen ersonnene, Vorrichtung beschreibt*), welche in hohem Grade geeignet ist, die mannichfaltigen, von dem Beharrungsvermögen rotirender Körper abhängigen, oft höchst überraschenden Erscheinungen zur Anschauung zu bringen. Es ist dies der unter dem Namen Polytrop längst bekannt gewordene Apparat, welcher bereits in viele physikalische Lehrbücher übergegangen ist und in keinem physikalischen Cabinet mehr fehlen dürfte.

Betrachten wir zunächst die Forschungen auf dem Gebiete des Magnetismus und der Electricität.

*) Verbesserte Construction eines Apparates zur Erläuterung verschiedener Erscheinungen bei rotirenden Körpern. Pogg. Ann. XCI. 295. (1854).

Den rein magnetischen Erscheinungen hat Magnus nur vorübergehend seine Aufmerksamkeit geschenkt. Die hier zu nennende Arbeit über den Einfluss des Ankers beim Magneten*) fällt in eine Zeit, in der das Gebiet des Magnetismus durch die Entdeckung des Elektromagnetismus bereits ungemein erweitert, aber doch nur erst den Hauptzügen nach erforscht war; es handelte sich daher hier auch nicht um die Eröffnung neuer Bahnen, sondern um den Ausbau des bereits erschlossenen Feldes. In der That ist das Hauptergebniss dieser Arbeit, nämlich, dass die Entfaltung des Magnetismus in Eisen- und Stahlstäben Zeit bedürfe, im Sinne der gegenwärtigen Auffassung des Magnetismus, in so hohem Grade naturnothwendig, dass dem heutigen Leser die mitgetheilten Versuche mehr zur Selbstbelehrung über bereits verständliche, als zur Erklärung noch unverständlicher Erscheinungen unternommen zu sein scheinen.

Weit eingehender hat sich unser Freund mit der Elektrizitätslehre beschäftigt. Auf diesem Felde tritt er sogleich mit einer Arbeit von grosser Wichtigkeit für die Theorie hervor. Seine ersten Versuche betreffen eine von Sturgeon beobachtete, aber unerklärt gelassene Erscheinung**). Sturgeon hatte gefunden, dass, wenn man statt eines massiven Eisencylinders ein Bündel von Eisendrähten in die primäre Rolle eines Inductionsapparates einschleibt, die Wirkung des letzteren beim Oeffnen der Kette wesentlich erhöht wird.

Indem Magnus diese Erfahrung zu erklären versucht, weist er zuuächst durch die Beobachtung der Wirkung von Elektromagneten auf eine entfernte Magnetnadel nach, dass die erhöhte inducirende Kraft der Drahtbündel nicht von einem verstärkten Elektromagnetismus begleitet ist.

Ein glücklicher Versuch liefert ihm alsdann den Schlüssel der Erscheinung. Das in die Inductionsrolle eingeschobene Drahtbündel wird mit einer geschlossenen cylindrischen Metallhülle umgeben; augenblicklich erlischt die Fähigkeit des Drahtbündels, die Intensität der Induction zu verstärken, um alsbald in ihrer ganzen Grösse wieder zum Vorschein zu kommen, wenn die Metallhülle ihrer Länge nach aufgeschlitzt wird. Damit aus diesem Versuche die kräftigere Wirkung des Eisendrathbündels erhelle, erinnert Magnus an die Erklärung, welche Faraday von der Thatsache gegeben hat, dass das Aufrollen des Leiters zu einem Gewinde die Stromwirkung beim Oeffnen vermehrt.

Der ein Gewinde durchlaufende elektrische Strom erzeugt im

*) Ueber die Wirkung des Ankers auf Elektromagnete und Stahlmagnete. Pogg. Ann. XXXVIII. 407 (1836).

***) Ueber die Wirkung von Bündeln aus Eisendraht beim Oeffnen der galvanischen Kette. Pogg. Ann. XLVIII. 95. (1839).

Augenblick seines Verschwindens in der Masse des Gewindes einen gleichgerichteten Strom dem eine um so grössere elektromotorische Kraft zu Grunde liegt, je rascher die Unterbrechung erfolgt, daher der sogenannte Extrastrom heftige Muskelzuckungen bewirkt und sogar einen Funken durch die Luft zu senden vermag.

Umgiebt das Gewinde einen geschlossenen Leiter, so wird bei der Unterbrechung des Stromes auch in diesem Leiter eine elektromotorische Kraft entwickelt, welche einen dem ursprünglichen Strom gleichgerichteten Strom veranlasst. In Folge dieser gleichen Richtung aber muss dieser neue Strom während seines Anschwellens, weil er dem verschwindenden Strom des Gewindes einen entgegengesetzten Strom inducirt, die Steigerung der elektromotorischen Kraft im Augenblicke des Oeffnens der Kette mehr oder weniger stören.

Ist der in das Gewinde eingeschobene, geschlossene Leiter ein eiserner Cylinder, so wird derselbe ausser der gedachten Störung, welche er, wie jeder andere geschlossene Leiter, in der Steigerung der elektromotorischen Kraft beim Oeffnen der Kette verursacht, noch eine andere Wirkung ausüben, welche durch den Umstand bedingt ist, dass sich der eiserne Cylinder durch den in dem Gewinde circulirenden Strom in einen Magneten verwandelt hat.

Da sich der Magnetismus des Eisenkerns als ein elektrischer Strom auffassen lässt, welcher dieselbe Richtung hat, wie der ihn hervorbringende, ursprüngliche Strom des Gewindes, so wird im Augenblicke des Oeffnens der Kette, der im Eisen verschwindende Magnetismus auch gerade so wirken, wie der im Gewinde verschwindende elektrische Strom. Beide, in demselben Sinne ausgeübte Wirkungen unterstützen sich und bedingen mithin die Entwicklung einer grösseren elektromotorischen Kraft beim Unterbrechen des Hauptstromes.

Es leuchtet ein, dass von den beiden im entgegengesetzten Sinne auftretenden Wirkungen, welche der Eisencylinder, einmal als geschlossener Leiter, dann aber als Magnet auf die Entfaltung der elektromotorischen Kraft beim Oeffnen der Kette ausübt, nur die Differenz zur Geltung kommen kann.

Gelänge es, einen Elektromagneten zu erzeugen, der nicht auch gleichzeitig ein geschlossener Leiter wäre, so würde die ganze verstärkende Wirkung des verschwindenden Magnetismus, der bei der Stromunterbrechung auftretenden elektromotorischen Kraft zu Gute kommen können.

Ein solcher Fall aber ist, nach der Auffassung von Magnus, eingetreten, wenn wir statt eines massiven Eisencylinders ein aus dünnen Eisendrähten gebildetes Bündel in das Gewinde einschieben, durch welches der ursprüngliche Strom sich bewegt. Ein solches Drahtbündel ist kein geschlossener Leiter mehr und die ungünstige

Inductionswirkung, welche die Steigerung der elektromotorischen Kraft bei der Unterbrechung des Stromes stören würde, fällt weg.

Magnus führt noch als weiteren Beweis für die Richtigkeit der schönen Erklärung, welche er von der von Sturgeon beobachteten Erscheinung gegeben hat, die Thatsache an, dass auch mit einem hohlen Eisencylinder die gesteigerte Wirkung der Drahtbündel erzielt wird, wenn man nur Sorge getragen hat, die Wand des Cylinders der Länge nach aufzuschützen.

Eine andere schöne Arbeit von Magnus betrifft die thermo-elektrischen Ströme*), und zwar diejenige Art von Thermoströmen, welche in nur aus einem einzigen Metalle bestehenden geschlossenen Leitern hervorgerufen werden können.

Er zeigt zunächst, dass dergleichen Ströme, bei vollkommener Gleichartigkeit des leitenden Metalles in seinen chemischen sowohl als physikalischen Eigenschaften, nicht entstehen, dass aber schon Verschiedenheiten in der Härte zur Hervorbringung von Strömen hinreichen.

Erhitzt man z. B. einen Draht, der dadurch hart geworden ist, dass er mehrere Male durch ein Zieheisen gezogen wurde, an einer Stelle so stark, dass er weich wird, und erwärmt alsdann die Stelle, wo der Uebergang vom harten zum weichen Theile stattfindet, auf 100°, so erhält man einen Strom.

Auf diese Erfahrungen hin construirt Magnus eine Art elektrischer Säule aus einem Metalle, mit deren Hülfe die Erscheinung in Vorlesungen höchst elegant und überzeugend zur Anschauung gebracht werden kann.

Zu dem Ende werden an einem harten Messingdrahte mehrere Stellen, alle von gleicher Länge, etwa 0^m,15, durch Glühen weich gemacht, indem man zwischen ihnen immer Stellen von derselben Länge hart lässt. Alsdann wird der Draht um einen Holzrahmen gewunden, der aus zwei sich kreuzenden Brettchen besteht, und zwar so, dass die Theile des Drahtes, wo harte und weiche Stellen aneinander stossen, in die Mitte der kurzen Seiten des oblongen Rahmens fallen.

Eine solche Säule von Messingdraht ist wirksam genug, um durch Erwärmung einiger Paare in der einen Seite, die Nadel eines empfindlichen Galvanometers zu einem starken Ausschlag zu bringen.

Magnus macht noch darauf aufmerksam, dass sich die hier beschriebenen Ströme wesentlich von denjenigen unterscheiden, welche dadurch entstehen, dass zwei Stücke desselben Metalles, von welchen das eine wärmer ist als das andere, mit einander in Berührung kommen.

*) Ueber thermo-elektrische Ströme. Pogg. Ann. LXXXIII. 469. (1850).

Solche Ströme fand er bei allen Metallen, die er in Draht- oder Stabform benutzen konnte. Bei der Berührung von kaltem mit warmem Quecksilber blieben sie aus.

Für einen Naturforscher, dessen Auge die verschiedensten Gebiete der Physik und Chemie mit gleicher Sicherheit überschaute, lag es nahe, auch die elektrochemischen Erscheinungen mit in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. In der That verdanken wir denn auch Magnus mehrere Arbeiten, welche zur Erweiterung unserer Kenntniss dieser Erscheinungen wesentlich beigetragen haben*).

Faraday hatte noch der alten Vorstellung gehuldigt, dass das Salz eines Alkalis oder einer alkalischen Erde mit einer Sauerstoffsäure durch die Kraft des elektrischen Stromes in Base (Metalloxyd) und Säure zerlegt werde. Dagegen hatte Daniell später gezeigt, dass der Strom, auf eine solche Salzlösung einwirkend, neben der Base Wasserstoff und neben der Säure Sauerstoff ausscheidet, dass man also, um jene ältere Annahme beibehalten zu können, sie mit der weiteren Annahme verbinden müsse, der Strom besitze der Salzlösung gegenüber eine zweifache zersetzende Kraft, welche sich einmal auf das Salz, dann aber auf das Wasser erstrecke. Weitere gemeinschaftlich mit Miller ausgeführte Untersuchungen führten ihn schliesslich zu der Ansicht, jener scheinbare Widerspruch könne leicht durch die Vorstellung gehoben werden, dass die Elektrolyse der Alkalisalze gerade so erfolge, wie die der Salze schwerer Metalle, dass nämlich der Strom zunächst eine Spaltung in Metall und eine sauerstoffreiche Atomgruppe (das Säureradical) bewerkstellige, und dass erst in zweiter Instanz das Metall durch Wasserzersetzung und unter Wasserstoffentwicklung sich in Metalloxyd verwandle, die sauerstoffreiche Atomgruppe aber in Sauerstoff und eine sauerstoffärmere Gruppe zerfalle, welche mit den Elementen des Wassers sich verbindend die Säure erzeuge.

In einem Kreise chemischer Fachgenossen, wie er in dieser Gesellschaft vereinigt ist, brauche ich nicht die Schönheit und Einfachheit dieser Hypothese hervorzuheben, sehen wir doch mit ihrer Annahme alsbald die letzte Schranke fallen, welche man zwischen den Salzen der Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren noch vertheidigen könnte.

Prüfung dieser Hypothese ist nun zunächst Gegenstand einer Reihe eingehender Versuche, angestellt mit einer Umsicht in der Anlage und einer Sorgfalt in der Ausführung, wie sie eben nur Magnus eigen sind. Allein, wie bewundernswerth immer die Versuche, wie ergiebig die Ernte des Thatsächlichen, mit welcher sie die Wissen-

*) Elektrolytische Untersuchungen. Pogg. Ann. CII. 1. (1857).
Ueber directe und indirecte Zersetzungen durch den galvanischen Strom. Pogg. Ann. CIV. 553. (1858).

schaft bereichern, ich handelte gewiss nicht in dem Sinne unseres geschiedenen Freundes, dem die Wahrheit über Alles ging, wollt' ich verschweigen, dass die Schlüsse, welche er aus seinen Versuchen ziehen zu müssen glaubte, im Augenblicke nicht mehr getheilt werden. Darf doch neben solcher Fülle des Lichtes auch der leichte Schatten nicht fehlen!

Im Laufe seiner elektrolytischen Versuche beobachtet Magnus in der That manche Erscheinungen, welche sich, auf den ersten Blick wenigstens, mit der Auffassung der beiden englischen Physiker nicht vereinigen lassen; allein wir würden die Hypothese derselben durch seine Versuche nur dann für entkräftet halten dürfen, wenn es ihm gelungen wäre, eine befriedigendere Erklärung der wahrgenommenen Erscheinungen an ihre Stelle zu setzen.

So hat sich Magnus durch sehr genaue Versuche überzeugt, dass bei der Zersetzung des Natriumsulfats in getrennten Compartimenten der Zersetzungszone am negativen Pole allerdings äquivalente Mengen Natriumhydrat und Wasserstoff ausgeschieden werden, dass aber am positiven Pole mehr Sauerstoff auftritt, als im Sinne der Daniell-Miller'schen Hypothese der frei gewordenen Schwefelsäure entsprechen würde, und er ist geneigt, in diesem Versuche einen entscheidenden Beweis gegen die Richtigkeit derselben zu erblicken. Allein diese Hypothese wirft ein so überraschendes Licht auf die elektrolytischen Vorgänge und gewährt eine so weitgehende Bestätigung des elektrolytischen Gesetzes, dass man auf eine vereinzelte Ausnahme, wie sie in dem gedachten Versuche wahrgenommen wird, sich eines so werthvollen Hilfsmittels für das Verständniss der Erscheinungen nicht wird begeben wollen, ehe man alle Mittel erschöpft hat um, was sich in dem besonderen Falle als abweichend darstellt, mit dem in allen anderen Fällen Beobachteten in Uebereinstimmung zu bringen.

Die Bedenken, gegen die Daniell-Miller'sche Hypothese, welche Magnus aus seinen Versuchen erwachsen, stützten sich, wie hier nur flüchtig angedeutet zu werden braucht, auf die damals sehr allgemein verbreitete Meinung, dass der Strom in wässrigen Gemischen innerhalb gewisser Grenzen nur ganz bestimmte Verbindungen elektrolytise, dass z. B. in einer Kupferlösung, selbst bei Gegenwart überschüssiger Säure, durch Ströme von verhältnissmässig geringer Stärke nur das Kupfersalz und nicht die Säure zersetzt werde.

In Folge dieser Auffassung übersah Magnus bei seinen Versuchen über die Elektrolyse des Natriumsulfats den Einfluss der am positiven Pole auftretenden Säure. Gegenwärtig weiss man, dass die Elektrizität bei ihrer Bewegung durch zusammengesetzte Flüssigkeiten keinen der darin befindlichen Elektrolyten verschmährt; wenn man daher erwägt, dass das Schwefelsäurehydrat als Elektrolyt, sobald es frei geworden, der Einwirkung des Stromes nicht entgehen kann, so ver-

steht man alsbald, warum am negativen Pole mehr Natriumhydrat, als der am positiven Pole auftretenden Säuremenge entspricht, in Freiheit gesetzt werden muss, und die aus dieser Beobachtung hervorgehenden Bedenken gegen die Hypothese der englischen Physiker sind ohne Schwierigkeit gehoben.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass sich auch Magnus den Ansichten, die hier als die jetzt geltenden bezeichnet worden sind, in späteren Jahren nicht verschlossen hat, zumal nachdem Buff*) die bezeichneten Verhältnisse in so überzeugender Weise dargelegt hatte. Er ist aber auf diese Untersuchungen nicht mehr zurückgekommen, und so trifft es sich, dass er zuweilen noch als Gewährsmann für Auffassungen genannt wird, welche keine Bedeutung mehr haben. Eine Revision des theoretischen Theiles dieser Arbeiten wäre um so wünschenswerther gewesen, als die thatsächlichen Wahrnehmungen, welche er bei seinen elektrolytischen Untersuchungen und zumal bei seinen Versuchen über die Elektrolyse mehrfach zusammengesetzter Verbindungen machte, die wesentliche Grundlage unserer Kenntniss dieser Erscheinungen bilden.

Der von Magnus auf diesem Felde ermittelten Thatsachen ist eine überaus grosse Anzahl, von denen hier Beispiels halber nur einige angeführt werden sollen.

So findet er, dass neutrales schwefelsaures Eisenoxyd unter der Einwirkung des Stromes unmittelbar oder mittelbar in Oxydulsalz, das sich am negativen Pole ausscheidet, und in Sauerstoff und Schwefelsäure zerfällt, welche am positiven Pole auftreten.

Lösungen von Kupferchlorür und Kupferchlorid, durch welche man gleichzeitig den Strom leitet, werden so zerlegt, dass sich in ersterer noch einmal so viel Kupfer ausscheidet, als in letzterer.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür und Zinnchlorid. Für dieselbe Menge Sauerstoff, welche im Voltameter auftritt, wird aus dem Chlorür gerade doppelt so viel Zinn niedergeschlagen, als aus dem Chlorid.

Reine Jodsäure wird so zerlegt, dass für je 5 Mol. Sauerstoff, welche sich am positiven Pole entwickeln, 2 Mol. Jod am negativen Pole erscheinen.

Die Ueberjodsäure zerfällt bei der Elektrolyse zunächst in Jodsäure und Sauerstoff, denn im Anfange des Versuches beobachtet man nichts anderes, als eine Entwicklung von Sauerstoff.

Ausser den bereits genannten elektrischen Arbeiten liegen von Magnus noch einige Beobachtungen über Inductionsströme vor, welche nur flüchtig erwähnt zu werden brauchen.

*) Buff, Elektrolytische Studien. Ann. Chem. Pharm. CV. 145.
Ueber die Elektrolyse höherer Verbindungsstufen. Ann. Chem. Pharm. CX. 257.

Gegen Ende der fünfziger Jahre hatte sich das allgemeine Interesse der Physiker den Geissler'schen Röhren zugewendet. Auch Magnus hat die schönen Erscheinungen, welche diese Röhren bieten, mit Aufmerksamkeit verfolgt und der Berliner Akademie einige seiner Beobachtungen mitgetheilt*). Bekanntlich hüllt sich beim Uebergang des Inductionsstroms durch die Luft vorzugsweise die negative Elektrode in blaues Licht. Besonders schön und deutlich zeigt sich die Erscheinung, wenn der Unterbrechungstrom in einer Geissler'schen Röhre überspringt, welche stark verdünnte atmosphärische Luft enthält. Häufig beobachtet man indessen das blaue Licht auch an beiden Uebergangsstellen, woraus man auf ein Alterniren des Inductionsstromes geschlossen hat, ohne dass man sich gleichwohl von der Ursache dieses Verhaltens in allen Fällen eine deutliche Vorstellung machen konnte. Bei dem Versuche, diese noch immer räthselhafte Erscheinung zu erklären, hat Magnus wenigstens die Bedingungen näher festgestellt, unter denen sie beobachtet wird, indem er es schliesslich als erwiesen ansieht, dass die zwischen den Elektroden durch ein Gasvolum dringenden Inductionsströme innerhalb gewisser Grenzen des Widerstandes einfach sind. Werden diese Grenzen, welche sich mit der Intensität des Stromes ändern, nach der einen oder andern Seite überschritten, so werden die Inductionsströme alternirend.

Bei Ausführung dieser Untersuchungen kommt Magnus auf den Gedanken, eine Flüssigkeitssäule, in ähnlicher Weise wie Neeff dieselbe bereits früher zur Regulirung von Widerständen benutzt hatte, nunmehr als wirkliches Widerstandsmaass zu verwerthen**). Der Apparat, den er zu diesem Ende construirt hat, und den er Rheostat für Flüssigkeiten nennt, besteht aus einer nicht ganz 3^{mm} weiten cylindrischen Glasröhre von etwa 1^m Länge, welche mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit gefüllt ist. An beiden Enden derselben dringen Platindrähte von etwa 1^{mm} Dicke ein, von denen der eine lang genug ist, um sich in die Röhre einschieben zu lassen bis er den andern berührt. Der jedesmalige Abstand der beiden Drahtenden bei einem Versuche kann mittelst des Kathetometers oder einer geeigneten Theilung auf dem Apparate selbst gemessen werden. Magnus hat seinen Rheostaten, nachdem er ihn mit andern Widerstandsmaassen verglichen hatte, zur Bestimmung des Leitungswiderstandes verschiedener Flüssigkeiten, wie des reinen Wassers, benutzt. Die Methode zeichnet sich durch ihre Einfachheit aus, ist aber mit verschiedenen

*) Ueber die Veränderungen im Inductionsstrom bei Anwendung verschiedener Widerstände. Pogg. Ann. CXIV. 299. (1861).

***) Ueber metallische und flüssige Widerstände, durch welche Inductionsströme alternirend werden. Monatsberichte 1861, 872.

Fehlerquellen behaftet, so dass sie keine allgemeine Anwendung gefunden hat.

Es wäre gewiss seltsam, wenn Magnus, dessen Arbeiten sich nach so vielen Seiten hin verzweigen, nicht auch selbstthätig forschend in das grosse Gebiet der Lichterscheinungen eingedrungen wäre, zumal er alljährlich die Optik mit besonderer Vorliebe in seinen Vorlesungen vorzutragen pflegte. Und in der That finden wir denn unter seinen zahlreichen Arbeiten auch eine optische*). Sie betrifft die Frage, ob die Fortpflanzung des Lichtes sich auf Oscillationen der Lufttheile zurückführen lasse. Mittelst eines geschickt combinirten Apparates zeigt Magnus, dass sich die Lichtbeugungserscheinungen in der Torricelli'schen Leere genau ebenso wie im luftgefüllten Raume vollenden. Wenn sich nun auch nicht leugnen lässt, dass diese Frage zu der Zeit, als der angeführte Versuch angestellt ward, durch Beobachtung der Newton'schen Farbenringe im luftleeren Raume bereits eine Entscheidung gefunden hatte, so war doch die Beantwortung derselben auf dem von ihm eingeschlagenen Wege bisher nicht versucht worden. Immerhin aber bleibt es interessant, die vielseitige Forscherlust unseres Freundes auch nach dieser Richtung hin bethätigt zu sehen.

Wir haben Gustav Magnus nunmehr noch auf ein Gebiet von Erscheinungen zu folgen, auf dem er mit Vorliebe thätig gewesen ist und auf dem er sich bei Physikern sowohl als Chemikern den dauerhaftesten und glänzendsten Ruhm erworben hat. Ich spreche von dem Gebiete der Wärmeerscheinungen.

Mit der Wärmelehre hat sich Magnus während nahezu seiner ganzen wissenschaftlichen Wirksamkeit beschäftigt. Seine erste hierher gehörige Abhandlung, über das Maximumthermometer und die Wärmemessungen in dem Bohrloche von Rüdersdorf, geht bis zum Jahre 1831 zurück; die letzte Arbeit, die er noch eben vor seinem Tode vollenden konnte, ist die Untersuchung über die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche, welche erst vor einigen Monaten in Poggendorff's Annalen erschienen ist.

Im Anfange der dreissiger Jahre interessirte man sich lebhaft für die bekannte Wahrnehmung, dass in den Schachten der Bergwerke mit wachsender Tiefe die Temperatur eine höhere wird. Gegen die Richtigkeit dieser Beobachtung waren Bedenken erhoben worden. Einige

*) Ueber Diffraction des Lichtes im leeren Raume. Pogg. Ann. LXXI. 408. (1847).

hatten sogar den tellurischen Ursprung dieser Temperaturerhöhung geleugnet, sie vielmehr aus verschiedenen zufälligen Ursachen abzuführen gesucht. Es kam also darauf an, Temperaturerhöhung bei wachsender Tiefe unter Verhältnissen zu beobachten, welche alle diese Zufälligkeiten ausschlossen. Hierzu boten die artesischen Brunnen gute Gelegenheit, und schon Paul Erman hatte die Temperaturerhöhung in einem Bohrloche beobachtet, welches die Königl. Oberberghauptmannschaft in den Kalkbergen von Rüdersdorf hatte niederbringen lassen. Die Beobachtungen Erman's waren mit höchst einfachen Mitteln angestellt worden; er hatte sich nämlich begnügt, ein sehr träges Thermometer in das Bohrloch einzusenken und es dann so schnell als möglich wieder emporzuwinden. Dieser Umstand hat Magnus veranlasst, die Untersuchung wieder aufzunehmen, und zwar in demselben Bohrloche von Rüdersdorf, in welchem schon Erman gearbeitet hatte.

Das Geothermometer*), so nennt Magnus das von ihm in Anwendung gebrachte Instrument, ist eine besondere Form des schon früher bekannten Quecksilber-Ausflussthermometers. Wie bei diesem ist auch bei jenem das obere Ende offen und zu einer feinen Oeffnung ausgezogen, welche zur Erleichterung des Ausflusses seitwärts umgebogen ist. Die Theilung des Instrumentes ist auf diejenige irgend eines sehr genauen Thermometers reducirt, so dass bei mässigen Temperaturen die Anzeigen beider Instrumente übereinstimmen. Ueber eine gewisse Temperatur hinaus, die im Voraus festgestellt ist, hat aber das Quecksilber in der Röhre des Geothermometers keinen Platz. Ein Theil davon fliesst aus. Wieviel dies beträgt, erkennt man bei wieder eingetretener niedriger Temperatur aus der Differenz des Quecksilberstandes im Normalthermometer und im Geothermometer, sobald beide Instrumente genau dieselbe Temperatur angenommen haben. Eine Quecksilbersäule von der Länge dieser Differenz zu der Länge der flüssigen Säule im Geothermometer von der Ausmündung an hinzugerechnet und nach dem Verhältnisse der Theilung des Instrumentes in Wärmegrade reducirt, giebt an, um wie viel sich das Maximum über diejenige Temperatur erhoben hatte, bei welcher die Quecksilbersäule gerade bis zur Mündung des Rohres gelangt war. Vor Beginn eines neuen Versuches muss die Röhre wieder mit Quecksilber gefüllt werden. Um diese Operation in bequemer Weise bewerkstelligen zu können, ist um die Oeffnung der Röhre ein kleines Gefäss von Glas angeschmolzen, welches eine geringe Menge Quecksilber enthält, so dass die zur Seite gebogene Spitze, so lange sich das Instrument in

*) Beschreibung eines Maximumthermometers und einiger damit angestellter Versuche in einem Bohrloch zu Rüdersdorf. Pogg. Ann. XXII. 136. (1831).

Veränderte Construction des Geothermometers und Temperaturbestimmungen in dem Bohrloche zu Fitzpühl. Pogg. Ann. XL. 139. (1837).

senkrechter Stellung befindet, über dem Spiegel des Metalles bleibt, bei geneigter Stellung aber in die Flüssigkeit eintaucht.

Mittelst dieses Instrumentes hat Magnus die Temperaturzunahme zunächst in dem 655 Fuss tiefen Bohrloche von Rüdersdorf und später in einem Bohrloche von Pitzpühl, welches aber nur eine Tiefe von 457 Fuss besass, gemessen. In beiden Fällen stieg die Temperatur regelmässig mit der wachsenden Tiefe. In der zweiten Versuchsreihe betrug die Temperaturzunahme ungefähr 1° R. für je 100 Fuss. Erman hatte aus seinen Rüdersdorfer Versuchen geschlossen, dass die Temperaturerhöhung um 1° R. schon bei einer Zunahme der Tiefe um 90 Fuss erfolge.

Die Vorliebe, mit welcher unser Freund die Erscheinungen studirte, denen wir auf dem Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie begegnen, mussten seine Aufmerksamkeit schon frühzeitig dem Prozesse des Siedens, überhaupt der Dampfbildung, zulenken. In der That hat er denn auch diesen Erscheinungen in dem Zeitraume zwischen 1836 und 1861 nicht weniger als vier grössere Aufsätze gewidmet*).

Wer diese schönen Arbeiten mit Aufmerksamkeit gelesen hat, der muss die Ueberzeugung gewonnen haben, dass der Verfasser derselben zur Begründung unserer gegenwärtigen Anschauungen über den Siedeprocess sehr wesentlich beigetragen hat, wenn es auch nicht immer möglich ist, bei einer Erscheinung, um deren Aufklärung so viele ausgezeichnete Forscher wie — nach Watt, — Gay-Lussac, Faraday, Rudberg, Regnault und Andere, häufig gleichzeitig oder doch fast gleichzeitig bemüht gewesen sind, den besonderen Antheil eines Jeden unzweifelhaft festzustellen.

Man war früher sehr allgemein der Ansicht, dass die während des Siedens so häufig eintretenden Temperaturschwankungen, insbesondere das intermittirende, zeitweilig von heftigem Aufstossen begleitete Sieden zumal von der Beschaffenheit der Gefässwände abhängig sei; auch schien diese Annahme durch die bekannte Erfahrung gerechtfertigt, dass in den meisten Fällen das Stossen vollkommen beseitigt wird, wenn man kleine Stücke Platindraht und selbst ausgeglühte und wieder erkaltete Holzkohle vor Beginn des Siedens in die Flüssigkeit geworfen hat.

*) Ueber das Sieden von Gemengen zweier Flüssigkeiten und über das Stossen solcher Gemenge. Pogg. Ann. XXXVIII. 481. (1836).

Ueber die Kraft, welche zur Erzeugung von Dämpfen erforderlich ist. Pogg. Ann. LXI. 248. (1844).

Ueber die Spannkraft von Dämpfen zweier Flüssigkeiten. Pogg. Ann. XCIII. 679. (1854).

Ueber die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen und gemischten Flüssigkeiten entweichenden Dämpfe. Pogg. Ann. CXII. 408. (1861).

Dass zur Hervorbringung von Dampfblasen auch die Cohäsion der Wassertheile aufgehoben werden müsse, ist zwar schon früher ausgesprochen worden, Magnus ist jedoch wohl der erste gewesen, der die ganze Bedeutung dieses Widerstandes hervorgehoben und bestimmt darauf hingewiesen hat, dass in Folge desselben die flüssigen Theilchen, wenn sie sich im Innern der Masse in Dampf verwandeln sollen, stets eine höhere Temperatur annehmen müssen, als die ist, welche dem Spannungsmaximum des Dampfes unter dem herrschenden Drucke entspricht; es ist dies ja eben der Grund, wesshalb wir jetzt bei der Siedepunktsbestimmung das Gefäss des Thermometers nicht in die siedende Flüssigkeit senken, sondern nur in den von der Flüssigkeit bereits getrennten Dampf einhüllen.

Möglich, dass es gerade diese Erörterungen von Magnus gewesen sind, welche Donny *) zu den merkwürdigen, bald darauf veröffentlichten Versuchen angeregt haben, in denen der Nachweis geliefert wird, dass die Widerstandskraft des Wassers gegen die Verdampfung, d. h. die Cohäsion der Wassertheilchen bei gänzlicher Abwesenheit von Luft, ausserordentlich gross ist, und eigentlich nur da mit Leichtigkeit überwunden wird, wo es einem leeren oder mit Gas erfüllten Raume angrenzt, also z. B. an der Oberfläche des Wassers. Ganz luftfreies Wasser konnte bei gewöhnlichem Luftdruck unter günstigen Umständen bis zu 135° C. erhitzt werden, ehe es zu sieden begann. Durch die kleinste Luftblase wurde freilich dieser Widerstand aufgehoben. Auch konnte man sicher sein, wenn das über den gewöhnlichen Siedepunkt erhitzte Wasser plötzlich zum Sieden kam, die Gegenwart einer Luftblase sich immer nachweisen liess. In der That beruht die alltäglich erprobte Fähigkeit des Platins das Sieden der Flüssigkeiten zu erleichtern, lediglich auf der Hartnäckigkeit, mit welcher dieses Metall die Luft auf seiner Oberfläche verdichtet. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser geht dem Platin, mit der von der Oberfläche allmählich sich abtrennenden Luft, diese Eigenschaft vollkommen verloren.

In Salzlösungen ist die Anziehung, welche die flüssigen Theile gegen einander, und also auch gegen die gebildeten Dämpfe äussern, grösser als in reinem Wasser, daher auch die Temperatur höher sein muss, bei welcher die Dämpfe sich losreissen können oder, was dasselbe sagen will, die Flüssigkeit sieden.

So begreift man die bemerkenswerthe Erscheinung, dass bei 100° gesättigter Wasserdampf, welchen man in Salzwasser von 100° einführt, zum Theil niedergeschlagen wird und die Temperatur der Flüssigkeit erhöhen muss, bevor die Dampfblasen mit derselben höheren

*) Donny, Ueber die Cohäsion der Flüssigkeiten und deren Adhärenz an starren Körpern. Pogg. Ann. LXVII. 562.

Temperatur aus der Salzlösung wieder aufsteigen können. Nach Herstellung eines Gleichgewichtszustandes der Flüssigkeitstemperatur, welche sich in Folge des nun eintretenden Verdampfens nicht höher steigern lässt, wird also fortwährend ein Theil des einströmenden Dampfes, indem er sich wieder in flüssiges Wasser verwandelt, dazu verwendet, durch seine freiwerdende Wärme den Ueberrest des Dampfes auf eine höhere Temperatur zu bringen, und es ist einleuchtend, dass die aufsteigenden Dampfblasen, da ein Theil des Dampfes als Wasser niedergeschlagen wird, unter dem Luftdrucke nicht mehr gesättigt sein können.

Zur Erkenntniss dieser höchst merkwürdigen Thatsachen war Magnus durch eine Reihe von selbstständigen Versuchen geführt worden, ohne dass er geahnt hätte, dass ähnliche Beobachtungen auch bereits von Gay-Lussac und Faraday gemacht worden waren. Auch ist das Verdienst, diese Erscheinungen aufgeklärt zu haben, viele Jahre hindurch fast ausschliesslich unserm Freunde zugeschrieben worden, bis er selber auf den Antheil aufmerksam gemacht hat, welcher seinen Vorgängern gebührt*).

Es ist lange Zeit unbekannt geblieben, dass die Dämpfe, welche unter dem Luftdruck aus kochenden Salzlösungen unmittelbar aufsteigen, eine höhere Temperatur besitzen, als die dem Spannungsmaximum bei dem herrschenden Luftdruck entsprechende, d. h. also als 100° . — Man glaubte vielmehr fast allgemein, dass die aus wässrigen Salzlösungen entwickelten Dämpfe in allen Fällen dieselbe Temperatur annehmen, mit welcher der Dampf unter gleichem Drucke aus reinem siedenden Wasser entweicht. Die früheren Beobachter hatten unbeachtet gelassen, dass die von dem Dampf über dem siedenden Wasser umhüllte Thermometerkugel, wenn ihre Temperatur niedriger ist, als die der siedenden Flüssigkeit, auf ihrer Oberfläche Wasser verdichtet, und in Folge dessen nur die Temperatur der von ihrer Oberfläche verdampfenden, aber stets wieder erneuerten Flüssigkeit anzeigen kann. Der hieraus hervorgehende Irrthum lässt sich nur dadurch vermeiden, dass man das Thermometer vor dem Einsetzen noch trocken weit über die Siedetemperatur der Salzlösung erhitzt. Die zahlreichen bei der Anstellung dieses Versuchs eintretenden Schwierigkeiten hat Magnus durch die Construction eines ihm eigenthümlichen Apparates beseitigt.

Endlich fand Magnus, dass die Spannkraft der Dämpfe einer Mischung zweier sich gegenseitig auflösender Flüssigkeiten stets geringer ist, als die Summe der Spannkraften ihrer Bestandtheile bei derselben Temperatur, und dass diese Spannkraft abhängig ist von dem Verhältniss, in welchem beide Flüssigkeiten in der Mischung vor-

*) Pogg. Ann. CXII. 411.

handen sind. So vermindert sich z. B. die Spannkraft des Aethers in der Barometerleere, sobald man eine damit mischbare Flüssigkeit, wie Alkohol, zuführt.

Anders verhalten sich die Dämpfe von Flüssigkeitsgemengen, wie Wasser und Terpentinöl, deren Bestandtheile ganz getrennte Schichten bilden. Bei diesen ist die Spannkraft des Dampfes gleich der Summe der Spannkraft der Gemengtheile, ganz so wie es das Dalton'sche Gesetz verlangt. Wenn die flüchtigere Flüssigkeit die unterste Schicht bildet, so zeigt sich die Temperatur des Dampfes immer etwas niedriger, als die Siedetemperatur der flüchtigeren Flüssigkeit.

Wenn schon die Versuche über den Siedeprocess das Interesse der Chemiker ebenso sehr wie der Physiker beanspruchen, so gilt dies in fast noch höherem Grade von den Arbeiten über die Ausdehnung der Luft und die Spannkraft des Wasserdampfes. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gehören jedenfalls zu den schönsten Erfolgen unseres verewigten Freundes, und würden allein hingereicht haben, ihm für alle Zeiten einen ehrenvollen Platz unter den Naturforschern dieses Jahrhunderts zu sichern. In keiner seiner anderen Arbeiten zeigt sich die Eigenart seiner Forschung, sein unermüdlicher Fleiss und seine unbeirrbar deutsche Gewissenhaftigkeit in glänzenderem Lichte, als gerade in diesen Experimentaluntersuchungen und zumal in seinen Studien über die Ausdehnung der Gase. Auch kann das hohe Verdienst, welches sich Magnus um die Feststellung der Ausdehnungs- und Spannungsconstanten erworben hat, nicht entfernt durch den Umstand beeinträchtigt werden, dass ähnliche und allerdings ausgedehntere Untersuchungen fast unmittelbar nach dem Bekanntwerden seiner Resultate von Regnault veröffentlicht wurden. Brachten doch diese Untersuchungen fast durchgehends Bestätigung der Magnus'schen Zahlen und sah sich doch Regnault in einigen Fällen, in denen Uebereinstimmung gefehlt hatte, später veranlasst, seine ersten Angaben zu berichtigen.

Die Wissenschaft hat sich in der That Glück zu wünschen, dass gerade durch die nahezu gleichzeitigen und von einander völlig unabhängigen Arbeiten zweier so bewährter Forscher, die Kenntniss einer Reihe der unentbehrlichsten Grundlagen physikalischer und chemischer Untersuchungen nunmehr wohl als über jeden Zweifel erhoben betrachtet werden darf.

Um die Magnus'sche Arbeit über die Ausdehnung der Luft ihrem ganzen Umfange nach würdigen zu können, müssen wir uns in die Zeit zurückversetzen, welche diesen Versuchen unmittelbar vorausging.

Vor dem Jahre 1837 war man der Ansicht, dass keine Constante der Physik mit grösserer Sicherheit bestimmt sei, als der von Gay-Lussac ermittelte Ausdehnungscoefficient der Luft. Denn abgesehen von dem grossen Zutrauen, welches allen Zahlenangaben dieses berühmten Forschers mit Recht geschenkt wurde, schien aus den nahezu gleichzeitigen Messungen Dalton's fast dieselbe Zahl hervorzugehen, und zum Ueberfluss war dieselbe auch von Dulong und Petit gelegentlich ihrer klassischen Arbeit über die Ausdehnung der Gase in höheren Temperaturen als richtig bezeichnet worden.

Als daher im Jahre 1837 Rudberg *) eine neue Arbeit über die Ausdehnung der Luft veröffentlichte, welche eine von der Gay-Lussac'schen abweichende Zahl brachte, so fand diese Angabe nur bei den Wenigsten eine günstige Aufnahme, zumal auch die Versuche, auf welche Rudberg seine Angabe stützte, nicht eben umfangreich waren, und ihre Fortsetzung und Erweiterung in Folge seines frühen Todes unterblieb.

Indessen die Richtigkeit einer, wenn auch vorher allgemein anerkannten Constanten, war gleichwohl durch Beobachtungen eines geachteten Forschers zweifelhaft geworden. Neue Untersuchungen waren dringend geboten. Magnus unterzog sich dieser höchst wichtigen, aber auch höchst mühevollen Arbeit**), denn es handelte sich begreiflich nicht darum, zu den bereits vorhandenen Angaben noch neue hinzuzufügen, sondern es musste vor Allem der Werth sämtlicher früherer Angaben einer sorgfältigen Prüfung unterworfen werden.

Diese Prüfung führte denn auch alsbald zu einem ganz überraschenden Resultate, insofern die einerseits von Gay-Lussac, andererseits von Dalton gegebenen Zahlenwerthe, deren nahe Uebereinstimmung man seltsamer Weise angenommen hatte, in Wahrheit weit auseinander liegen. Nach Gay-Lussac beträgt die Ausdehnung von 1000 Volumen Luft durch Erwärmung von 0° auf 100°, wenn der Druck unverändert bleibt, 375 Volume. Dalton fand, dass 1000 Volume Luft von 55° F = 12°,78 C, bis zum Siedepunkte des Wassers, also um ein Temperaturintervall von 100 — 12,78 = 87°,22 erwärmt, um 325 Volume zunehmen. Hiernach berechnet sich die Ausdehnung, welche 1000 Volume Luft beim Erwärmen um einen Temperaturunterschied von 100° erleiden, auf 372,6 Volume. Es ist nämlich

$$\frac{225}{87,22} \times 100 = 372,6$$

Da nun, sagte man, Gay-Lussac 375 Volume gefunden hat, so dient die eine dieser Zahlen der Richtigkeit der anderen zur Bestätigung. Diese

*) Rudberg, Ueber die Ausdehnung der trockenen Luft zwischen 0° und 100° C. Pogg. Ann. XLI. 271 u. XLIV, 119.

**) Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme. Pogg. Ann. LIV 601 und LV. 1. (1841).

unmittelbare Vergleichung beider Zahlenresultate ist jedoch vollkommen irrig, weil beide Zahlen, wenn auch für denselben Temperaturunterschied geltend, sich gleichwohl auf Luftvolumen von ganz verschiedener Ausgangstemperatur beziehen. Die Bedeutung dieser Verschiedenheit wird vielleicht am deutlichsten hervortreten, wenn wir dem Ausdehnungscoefficienten der Luft die Form eines gemeinen Bruches geben. Setzt man zu dem Ende die Gay-Lussac'sche Zahl 0,00375 gleich $\frac{1}{267}$, so will das heissen, dass 267 Volume Luft bei 0° gemessen und auf t° erwärmt, sich in $267 + t$ Volume verwandeln. Mit gleichem Rechte aber sagen wir auch: $267 + t$ Volume Luft bei t° gemessen und auf T° erwärmt, verwandeln sich in $267 + T$ Volume. Es berechnet sich hiernach der Ausdehnungscoefficient für jede bestimmte Anfangstemperatur t nach Gay-Lussac auf

$$\frac{1}{267 + t}.$$

Nach den Versuchen von Dalton ist der Ausdehnungscoefficient für $t = 12,78$ C:

$$0,003726 = \frac{1}{268,4}$$

Folglich, wenn man von dem Volum bei 0° ausgehen will:

$$\frac{1}{268,40 - 12,78} = \frac{1}{255,62}$$

Rudberg fand, auf das Volum bei 0° bezogen, den Ausdehnungscoefficienten:

$$\frac{1}{274,3} = 0,003646.$$

Die Dalton'sche und die Rudberg'sche Zahl entfernen sich also von der Gay-Lussac'schen im entgegengesetzten Sinne, und zwar die erstere sogar noch weit mehr als die letztere.

Gay-Lussac hatte bekanntlich die Volumvergrößerung der Luft durch Erwärmung unmittelbar gemessen, indem er eine Quantität trockner Luft in einem Glasbehälter von Thermometerform mittelst eines Quecksilberfadens abschloss. Durch Erwärmung der Luft wurde dieser Faden vorwärts geschoben, bei der Abkühlung zog er sich wieder zurück. Der Behälter war calibrirt und so konnte das Verhältniss der durch die Wärme bewirkten Volumveränderungen direct gemessen werden.

Nach demselben Verfahren hat Magnus mehr als 30 Versuche ausgeführt. Sie lieferten im Mittelwerthe die Zahl 0,00369, zeigten jedoch untereinander keine grosse Uebereinstimmung, denn die Fehlergrenzen schwankten zwischen 0,003598 und 0,003877; er überzeugte sich in der That, dass es unmöglich war, mittelst des Quecksilberpfropfs die innere trockene von der äusseren feuchten Luft auf die Dauer absolut abzuschliessen.

Unverkennbare Vorzüge, dieser Methode gegenüber, bot die nach Rudberg genannte, bei welcher nicht eigentlich die Ausdehnung der Luft gemessen wird, sondern ihre bei constant bleibendem Volum mit der Temperatur sich ändernde Spannkraft, von der dann wieder, so weit das Mariotte'sche Gesetz Geltung hat, die Ausdehnung durch Erwärmung und unter constant bleibendem Drucke abhängig ist.

Hier fiel also jede Volummessung weg und die von volumetrischen Messungen unzertrennlichen Fehler waren beseitigt. Es genügte für die Untersuchung eine mässige Luftmenge, deren Temperaturänderung sich eben deshalb mit grösserer Leichtigkeit gleichförmig bewerkstelligen liess. Eine Verunreinigung der in dem Behälter des Luftthermometers einmal eingeschlossenen und wohlgetrockneten Luft war während der Dauer einer Versuchsreihe nicht zu befürchten, ja nahezu unmöglich. In der That bedurfte es nur einer sehr sorgfältigen Beobachtung der Temperatur zu Anfang und zu Ende des Versuchs, sowie genauer Messung der Quecksilberdrucksäule, welcher die eingeschlossene Luftmenge ausgesetzt werden musste, um während der Dauer des Versuchs ihr Volum unverändert zu erhalten. Die schliesslich nothwendige Correction wegen Ausdehnung des Glasbehälters konnte auf das Hauptresultat nur geringen Einfluss üben.

Auf diesem Wege hat Magnus aus dem Mittel mehrerer fast übereinstimmender Versuche die Volumerweiterung trockener Luft zwischen dem Schmelzpunkte des Eises und dem Siedepunkte des Wassers unter 28 Zoll Druck, im Verhältnisse von 1 zu 1,3665 bestimmt. Da innerhalb dieser Grenzen das Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer gleichen Schritt hält, so kann man auch sagen, der Ausdehnungscoefficient der Luft für je 1° des Quecksilberthermometers beträgt zwischen diesen Grenzen:

$$0,003665 = \frac{1}{272,85}$$

des Volums bei 0°.

Dafür ist, wie bekannt, gegenwärtig fast allgemein die Zahl

$$\frac{1}{273} = 0,003663$$

angenommen worden.

Der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs, auf dieselbe Weise bestimmt, wurde um ein Weniges geringer, der der Kohlensäure schon merklich grösser, endlich der des schwefligsauren Gases beträchtlich grösser gefunden.

Unter den etwas später bekannt gewordenen von Regnault gefundenen Zahlen ergab sich, was die Luft anlangt, eine absolute Uebereinstimmung. Für Wasserstoffgas fand zwar Regnault Anfangs eine etwas grössere Zahl und für kohlen-saures und schweflig-saures

Gas geringere Abweichungen von der Ausdehnung der Luft als Magnus. Die betreffenden Angaben hat er jedoch später durch andere ersetzt, welche den von Magnus mitgetheilten sehr nahe kommen.

Einige dieser Arbeit sich anschliessende Versuche, obwohl einer viel späteren Zeit angehörig, mögen anhangsweise hier noch kurz erwähnt werden.

Schon öfter ist die Frage aufgeworfen worden, in wie weit die Verdichtung der Gase an der Oberfläche des Glases einen Einfluss auf die Verschiedenheit der beobachteten Ausdehnungscoefficienten haben könnte. Auch Magnus hat sich mit dieser Frage beschäftigt. Seine Untersuchungen über diesen Gegenstand, von denen er nur gelegentlich einige Mittheilungen gemacht hat*), sind jedoch unvollendet geblieben.

Aus der veröffentlichten Notiz ist als bemerkenswerth hervorzuheben, dass der Ausdehnungscoefficient der schwefligen Säure durch die Attraction des Glases zwar nicht unerheblich, jedoch auch nicht so beträchtlich vergrössert erscheint, um aus diesem Umstande allein den Unterschied zwischen den für dieses Gas und für die Luft gefundenen Zahlen zu erklären.

Mit Hilfe des Luftthermometers hat Magnus auch die Ausdehnung der Luft mit der des Quecksilbers in Glasgefässen bei höheren Temperaturen bis nahe zum Siedepunkte des Quecksilbers verglichen**). Er gelangte sehr nahe zu denselben Zahlen, welche auch Dulong und Petit gefunden hatten; nach diesen Beobachtungen bleiben die durch die absolute Ausdehnung der Luft, welche als gleichförmig vorausgesetzt wird, gemessenen Temperaturen hinter den Anzeigen des Quecksilberthermometers, schon über 100° hinaus, merklich zurück, so dass der Unterschied bei 150° des Quecksilberthermometers schon mehr als 1° C. und bei 200° beinahe schon 3° ausmacht. Zu diesem überraschenden Resultate hätten Dulong und Petit unmöglich gelangen können, wenn sie die Ausdehnung der Luft nach dem Gay-Lussac'schen Ausdehnungscoefficienten berechnet hätten.

Dessen bedurfte es aber auch nicht bei ihren Versuchen, weil sie den Gang des Quecksilberthermometers mit dem des Luftthermometers nicht nur bei höheren Temperaturen, sondern auch zwischen 0° und 100° verglichen hatten. Bei der Berechnung ihrer Resultate konnte daher

*) Ueber die Verdichtung der Gase an der Oberfläche glatter Körper. Pogg. Ann. LXXXIX. 604. (1858).

***) Ueber die Ausdehnung der Luft bei höheren Temperaturen. Pogg. Ann. LVII. 177. (1842.)

sehr wohl die Volumveränderung zwischen 0° und 100° den Veränderungen, welche bei höheren Temperaturen eintraten, zu Grunde gelegt sein, ohne dass der Ausdehnungscoefficient selbst in Anwendung gekommen war. Es ist zu bedauern, dass die Originalgrundlagen der Versuche von Dulong und Petit nicht mitgetheilt worden sind und überhaupt nicht mehr vorhanden zu sein scheinen, sonst würde sich der richtige Ausdehnungscoefficient der Luft wohl heute noch aus ihren Beobachtungen ableiten lassen.

Uebrigens giebt Magnus selbst seine Freude darüber zu erkennen, dass durch seine Arbeit die Zahlen von Dulong und Petit bestätigt werden; man sehe, sagt er, dass diese Physiker genauer und zuverlässiger gearbeitet haben, als man aus ihrer eigenen Angabe, dass sie den Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und 100° eben so gross als Gay-Lussac gefunden haben, zu schliessen sich berechtigt glaubte.

Gleichzeitig mit Magnus hatte auch Regnault über denselben Gegenstand gearbeitet, war aber zu wesentlich abweichenden Resultaten gekommen. Denn während nach Magnus, gleich wie nach Dulong und Petit, die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefässen, also auch in den Thermometern, von 100° aufwärts verhältnissmässig stets bedeutender ist als die absolute Ausdehnung der Luft, und bei 330° des Quecksilberthermometers schon zwischen 9 und 10° ausmacht, hat Regnault gefunden, dass in Glasbehältern Luft und Quecksilber in ihrer Ausdehnung bis zur Temperatur von 200° gleichen Schritt halten, dass bei 250° das Quecksilber der Luft nur um $0^{\circ},3$ und selbst bei 350° nur um $3^{\circ},3$ vorseilt.

Darauf hin hat Magnus seine Versuche mit der peinlichsten Sorgfalt wiederholt, und besonders auch darauf Rücksicht genommen, dass die gewählten Thermometer, Luftthermometer und Quecksilberthermometer, von derselben Glassorte gefertigt waren (weil Regnault diesen Umstand als wesentlich wichtig hervorgehoben hatte), ohne gleichwohl andere Resultate als vorher erhalten zu können.

Es wäre gewiss im Interesse der Wissenschaft, wenn auch Regnault sich entschliessen könnte, seinerseits der Quelle jener Verschiedenheiten nachzuspüren. Denn so lange diese Verhältnisse ungeklärt bleiben, sind die in neuerer Zeit üblich gewordenen Reductionen der Angaben des Quecksilberthermometers auf das Luftthermometer ziemlich werthlos, Messungen aber, die mit dem Luftthermometer direct ausgeführt worden sind, gestatten keine Vergleichung mit den Angaben des Quecksilberthermometers.

Im engsten Zusammenhange mit den Versuchen über die mit der Erwärmung zunehmende Spannkraft der Luft stehen die Untersuchungen über die Spannkraft der Wasserdämpfe*). Ein Luftthermo-

*) Versuche über die Spannkraft des Wasserdampfs. Pogg. Ann. LXI. 225. (1844.)

meter derselben Art, wie das bei jenen verwendete, diente Magnus, um die Temperatur der gespannten Dämpfe zu messen. Auch gebrauchte er dieselbe Heizvorrichtung, um eine beliebige constant bleibende Temperatur hervorzubringen. Dieselbe bestand aus einem Kasten von Eisenblech, welchen drei andere Kasten von ähnlicher Beschaffenheit in der Weise umgaben, dass zwischen je zwei Blechwänden eine Luftschicht von $\frac{1}{8}$ Zoll blieb. Die Kasten hingen in einander, um jeden metallischen Zusammenhang in den unteren Theilen zu vermeiden. Nur der äusserste Kasten wurde mittelst einer Argand'schen Spirituslampe erwärmt. Die Wärme drang in Folge dieser Anordnung freilich nur sehr langsam in den inneren Raum, erzeugte aber dafür in diesem Raume eine, je nach der Stärke der Flamme verschiedene, sehr gleichförmig sich erhaltende Temperatur.

In demselben Raume mit dem Gefässe des Luftthermometers befand sich ein luftleerer mit reinem luftfreien Wasser gefüllter Glasbehälter, in welchem die Dämpfe erzeugt wurden, deren Spannkraft nach Aussen sich fortpflanzend, durch den Gegendruck einer Quecksilbersäule gemessen wurden. Die Höhe der letzteren, welche von dem Eindruck der Wärme des Heizapparates genügend entfernt war, konnte gleich der drückenden Quecksilbersäule des Luftthermometers mittelst eines Kathetometers abgelesen werden.

Die grosse Sorgfalt, welche Magnus auf die Herstellung und wiederholte Prüfung seines Apparates verwendete, wurde durch den Gewinn einer Zahlenreihe von seltener Genauigkeit und Verlässlichkeit belohnt. Leider ist die Reihe nicht sehr ausgedehnt und erstreckt sich nur auf die Temperaturen zwischen -6 bis $+104^{\circ}$.

In den mitgetheilten Originalzahlen zeigen sich die Fehlergrenzen, namentlich bei den Beobachtungen über 20° hinaus, allerdings nicht ganz gering, und Magnus hebt mit der ihm eigenen Offenheit hervor, dass er grössere Uebereinstimmung nicht zu erreichen vermochte. Auf die nach den Mittelwerthen berechneten Spannkräfte war dies indessen ohne Einfluss, wie man am deutlichsten daraus erkennt, dass die nicht lange nachher von Regnault gegebenen und aus viel umfangreicheren Messungen abgeleiteten Spannkräfte mit den in der Magnus'schen Tabelle enthaltenen fast identisch sind.

Eine andere Reihe thermischer Untersuchungen, mit denen sich Magnus seit dem Jahre 1861 wiederholt beschäftigt hat, betrifft die Verbreitungsweise der Wärme in Gasen, sowohl durch Leitung wie durch Strahlung. Die erste Veranlassung zu dieser Untersuchung gab ihm, wie er selbst sagt, die interessante Beobachtung von Grove*),

*) Grove, on the effect of surrounding media on Voltaic ignition. Phil. Mag. [3] XXXV. 114.

dass ein von Wasserstoff umgebener Platindraht beim Durchgange des galvanischen Stromes weniger stark erglüht, als wenn er in atmosphärische Luft oder eine andere Gasart eingehüllt ist. Poggen-dorff*) hatte die Ansicht ausgesprochen, dass diese Erscheinung auf denselben Gesetzen beruhe, welche Dulong und Petit für das Erkalten eines auf gewöhnliche Weise erhitzten Körpers festgestellt haben und später hatte Clausius**) die Uebereinstimmung zwischen den von Dulong und Petit gegebenen Zahlen und den Resultaten Grove's nachgewiesen. Magnus seinerseits vermuthete, dass eine besondere Leitungsfähigkeit des Wasserstoffs für die Wärme mit im Spiele sein könne.

Dass die Gase einen gewissen Grad der Leitfähigkeit in dem Sinne wie feste und flüssige Körper besitzen müssen, lässt sich nicht in Abrede stellen, denn sie vermögen den Oberflächen der Körper, je nachdem diese eine höhere oder niedere Temperatur als sie selbst besitzen, entweder Wärme zu entnehmen oder abzugeben; ferner weiss man, dass wärmere und kältere Gasmassen, zusammen gemengt, ihre Temperatur wechselseitig ausgleichen. — Wenn demnach die Gase die Wärme leiten, so ist es auch denkbar, dass verschiedene Gase dieses Vermögen in ungleichem Grade besitzen. Um diese Frage experimental zu prüfen, bedient sich Magnus***) eines Apparates von folgender Einrichtung. Auf ein cylindrisches senkrecht gestelltes Gefäss aus sehr dünnem Glase von 56^{mm} Weite und 160^{mm} Höhe, ist ein zweites offenes Glasgefäss von demselben Durchmesser, aber nur etwa 100^{mm} Höhe, aufgeschmolzen, in der Art, dass beide Behälter nur durch eine einzige dünne Glaswand getrennt sind. Der die untere Mündung des cylindrischen Gefässes schliessende Kork ist von zwei mit Hähnen versehenen Glasröhren durchsetzt, durch welche man das Gefäss mit Luft oder anderen Gasen unter beliebigem Drucke füllen, oder auch wieder entleeren kann. Seitlich ist das cylindrische Gefäss etwa 50^{mm} unterhalb der dünnen Glaswand mit einem Tubulus versehen, durch welchen ein Thermometer eingeschoben und in horizontaler Lage unveränderlich befestigt ist.

In das aufgeschmolzene Gefäss wird siedendes Wasser gebracht und während der Dauer eines Versuches durch Einführung von Wasserdampf im Sieden erhalten. Um mittlerweile dem umgebenden Raume eine möglichst constante Temperatur zu sichern, ist der Apparat in einem Becherglas befestigt und dieses wieder mit einem ähnlichen weiteren umgeben, welches bis zur Höhe des siedenden Wassers mit Wasser von constanter Temperatur gefüllt ist.

*) Pogg. Ann. LXXI. 197. Note.

**) Clausius, Ueber die von Grove beobachtete Abhängigkeit des galvanischen Glühens von der Natur des umgebenden Gases. Pogg. Ann. LXXXVII. 506.

***) Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen. Pogg. Ann. CXII. 467. (1861.)

Durch die Art der Aufstellung ist eine Ausbreitung der Wärme durch Strömung im Innern des Cylinders wesentlich verhindert. Um auch den Einfluss einer directen Bestrahlung des Thermometers abzuhalten, befindet sich zwischen demselben und der heissen Decke ein Schirm aus dünnem versilberten Kupferblech. Ganz kann auf diese Weise die Einwirkung der Strahlung allerdings nicht ausgeschlossen werden, weil die Strahlen der heissen Glasfläche auf die Wände des Becherglases fallen und von diesen wieder auf das Thermometer reflectirt werden.

Hieraus erklärt es sich denn, dass das Thermometer, selbst in dem von Luft fast ganz entleerten Raume, eine wesentlich höhere Temperatur zeigen konnte, als die der Umgebung und zwar unter den Verhältnissen, unter denen Magnus arbeitete, eine Temperatur von ungefähr 23° C., während das Wasser in dem äusseren Becherglase eine constante Temperatur von 15° besass.

Beim Zutritt von Luft verminderte sich diese Temperaturerhöhung und zwar mehr und mehr bei zunehmendem Drucke, so dass also augenscheinlich die Wärmestrahlen, ähnlich wie in starren und flüssigen Körpern, so auch beim Durchgang durch Gase theilweise absorbirt werden. Eine Bewegung der Wärme durch Leitung, wenn sie vorhanden war, blieb unter der mächtigeren Wirksamkeit der Strahlung verdeckt.

In ähnlicher Weise verhielt sich eine grössere Anzahl von Gasen, welche Magnus untersucht hat. Nur das quantitative Verhältniss blieb nicht gleich. So zeigte es sich, dass wenn man die Temperaturerhöhung, welche durch den leeren Raum hindurch stattfindet, gleich 100° setzt, die Temperaturerhöhung durch Luft 82, Kohlenoxyd 81, Grubengas 80, ölbildendes Gas 77, Cyan 75, Kohlensäure 70, Ammoniak 69, schweflige Säure 66 beträgt, sämtliche Gase unter demselben Druck, nämlich dem Druck einer Atmosphäre beobachtet. Eine sehr merkwürdige Ausnahme in dieser Beziehung bildete unter den Gasen einzig und allein das Wasserstoffgas, indem sein Zutritt in das cylindrische Gefäss den Durchgang der Wärme auffallend mehr förderte als selbst der leere Raum, und zwar zunehmend mehr bei erhöhter Dichtigkeit, so dass unter dem Atmosphärendruck das Thermometer bis zu 28° stieg, während es im leeren Raum nur 23° angenommen hatte. Die Temperaturerhöhung durch den leeren Raum wieder = 100 gesetzt, ist durch den Wasserstoff eine Temperaturerhöhung von 111 erfolgt.

Da diese Erhöhung unmöglich von einer vermehrten Strahlung abhängig sein konnte, so glaubt Magnus, dass durch diesen Versuch eine derjenigen der Metalle ähnliche Leitfähigkeit des Wasserstoffs für die Wärme erwiesen sei.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, wie viel des Verführerischen die Annahme einer Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs für den Chemiker besitzt, zumal in der gegenwärtigen Zeit, in welcher der Begeisterung für die metallische Natur dieses Elementes aus Graham's merkwürdigen Versuchen über das Palladium-Hydrogenium neue Nahrung zugeflossen ist. Gleichwohl darf es nicht unerwähnt bleiben, dass obschon die von Magnus wahrgenommenen Thatsachen niemals in Zweifel gezogen worden sind, — dies würde ja bei einem so umsichtigen und gewissenhaften Beobachter vollkommen unzulässig sein — sich dennoch Stimmen erhoben haben, welche die aus den Versuchen gezogene Schlussfolgerung beanstanden. So wird es Manchem schwer, Angesichts der äussersten Langsamkeit, mit welcher die Wärme z. B. im Wasser von Oben nach Unten vorschreitet, es für wahrscheinlich zu halten, dass eine so feine Materie wie Wasserstoffgas ein guter Leiter der Wärme in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes sein könne, und man hat die Frage aufgeworfen, ob hier nicht vielmehr ein Diffusionseffect zwischen Körpertheilen von zwar gleichartiger chemischer Natur, aber verschiedener durch die ungleiche Erwärmung bedingter specifischer Elasticität im Spiele sei.

Die erwähnten Versuche geben Magnus Veranlassung zu einem näheren Studium des Verhaltens gasförmiger Körper zu den Wärmestrahlen, worüber zu jener Zeit (1861) nur einige wenige Beobachtungen von Franz vorlagen, welche sich überdies auf den Durchgang der von glühenden Körpern ausgehenden Strahlen beschränkten. Für Magnus hatte aber, mit Beziehung auf die eben betrachtete Arbeit, zunächst gerade das Verhalten der sogenannten dunkeln (d. h. der von nicht leuchtenden Körpern ausgesendeten) Strahlen das meiste Interesse.

Der Untersuchungsapparat, wessen er sich vorzugsweise bedient, besteht wieder, gerade wie bei den Versuchen über Leitungsfähigkeit der Gase, aus einem cylindrischen Gefässe von Glas, dem ein zur Aufnahme des heissen Wassers bestimmtes anderes, offenes Glasgefäss aufgeschmolzen ist. Der unten offene Glaszylinder ist seinerseits wieder luftdicht auf einem weiteren Glasbehälter befestigt, welcher die thermo-elektrische Säule enthält, und dessen unterer abgeschliffener Rand auf dem Teller der Luftpumpe luftdicht aufsitzt. Das die Thermosäule enthaltende Gefäss ist mit einem weiteren gleichfalls auf dem Teller der Luftpumpe aufsitzenden Cylinder umgeben, der mit Wasser von constanter Temperatur gefüllt ist, so dass die Säule gegen äussere Temperatureinflüsse möglichst geschützt ist. Mittels der Luftpumpe und eines seitlich an dem Glaszylinder angebrachten Tubulus können nach einander verschiedene Gase unter beliebigem Druck eingelassen und auf ihr Verhalten zu den von der erhitzten Glasdecke ausgehenden Wärmestrahlen untersucht werden. Senkrecht

unter dieser heiss gehaltenen sehr dünnen Glaswand ist die Thermosäule aufgestellt, und auf diese Weise der störende Einfluss einer Verbreitung der Wärme durch Strömung möglichst vermieden. Auch ist zwischen der Wärmequelle und der bestrahlten Fläche der Säule jedes diathermane Diaphragma, wie etwa eine Glas- oder Steinsalzplatte, welches den unmittelbaren und unveränderten Eindruck der Wärmestrahlen auf die Säule hätte beeinträchtigen können, ausgeschlossen. Der Abstand zwischen beiden beträgt ungefähr 300^{mm}.

Die Wirkungen auf ein Galvanometer mit astatischer Nadel wurden nach der zuerst von Melloni empfohlenen Methode, welche bekanntlich die Grade des Theilkreises unter einander vergleichbar macht, gemessen. Das Galvanometer war mit grosser Präcision gearbeitet und so empfindlich, dass die unter den gegebenen Verhältnissen erhaltenen Ausschläge eine genügende Vergleichbarkeit besaßen.

Auf diese Weise fand Magnus, dass die Wärmemenge, welche in dem bis zu 8^{mm} Druck verdünnten Raume von der Fläche der Thermosäule aufgenommen wurde, sich beim Zutritte trockener Luft merklich, und unter gewöhnlichem Luftdrucke um mehr als 11 Procent verminderte. Sauerstoff verhielt sich wie Luft. Eine Anzahl anderer Gase, die untersucht wurden, zeigten sämmtlich ein grösseres Absorptionsvermögen für die dunklen Wärmestrahlen. Setzt man die Summe der durch den leeren Raum auf die Thermosäule fallenden Strahlen = 100, so gehen nach diesen Versuchen durch Luft und Sauerstoff 89, Wasserstoff 86, Kohlensäure 80, Kohlenoxyd 79, Stickstoffoxydul 74, Grubengas und Cyangas 72, ölbildendes Gas 46, Ammoniakgas 38. Der Unterschied zwischen Luft und Wasserstoffgas ist also gering, beträchtlicher schon der Unterschied zwischen Luft auf der einen, und Kohlensäure und Kohlenoxydgas auf der anderen Seite. Stickstoffoxydul, Grubengas und Cyangas halten schon mehr als ein Viertel der Wärmefluth zurück; ölbildendes Gas sogar mehr als die Hälfte, Ammoniak endlich fast zwei Drittheile.

Atmosphärische Luft, die bei 16° mit Wasserdampf gesättigt ist, übt nach Magnus keinen merklich grösseren Einfluss auf die Durchstrahlung, als trockne Luft. Dass ein solcher Einfluss, führt er an, hervortreten werde, sobald ein Theil der Dämpfe sich als Nebel ausscheide, sei sehr wahrscheinlich.

Um vergleichungsweise auch den Einfluss einer Wärmequelle von höherer Temperatur zu studiren, sendet er nunmehr die Strahlen einer Gasflamme mit doppeltem Luftzuge gegen eine auf beiden Seiten durch Glasplatten luftdicht verschlossene Röhre von 1^m Länge und 35^{mm} Weite, in welche die verschiedenen Gase unter beliebigem Druck eingelassen werden konnten. Die Messungen mit dem Galvanometer wurden wie in der eben betrachteten Versuchsreihe ausgeführt. Ihre Ergebnisse stimmen qualitativ mit denen der früheren überein, doch

zeigen die Gase für die Strahlen der Flamme im Allgemeinen eine grössere Diathermansie als für die von nicht glühenden Körpern ausgehenden oder von solchen reflectirten Strahlen. Der bei 16° in der Luft vorhandene Wasserdampf äussert auch in diesem Falle keinen bemerkenswerthen Einfluss.

Das zu diesen Versuchen verwendete Glasrohr ist innen mit einem schwarzen Ueberzuge bekleidet. Wird dieser weggelassen, so liefern die Wärmestraahlen, welche erst nach wiederholten Reflexionen an der Röhrenwand auf die Thermosäule fallen, einen sehr bedeutenden Beitrag zu der Gesamtwirkung. Das Verhältniss der Mengen durchgestrahlter Wärme nähert sich aber jetzt (d. h. nach Entfernung des schwarzen Ueberzugs im Rohr), wenigstens bei dem grössten Theile der Gase, dem früher für die dunklen Strahlen beobachteten.

Später *) hat Magnus das Vermögen der Gase, die Strahlen des siedenden Wassers durchzulassen, auch noch mittelst eines Glasrohres von 1^m Länge geprüft, das senkrecht über dem conischen Reflector einer Thermosäule aufgestellt, und auf dessen oberem Ende das Siedegefäss ähnlich wie bei dem früher in Anwendung gebrachten Apparate aufgeschmolzen war. Diese Abänderung der früheren Einrichtung hatte hauptsächlich den Zweck, die Absorption der trocknen und der mit Wasserdampf gesättigten Luft nochmals auf's Sorgfältigste zu vergleichen. Wenn indessen der freie Zutritt der Strahlen zu der Säule nicht durch eine Steinsalzplatte gehindert war, so ergab sich jetzt, gerade so wie früher, nur ein geringer Unterschied, der stets weniger als 1 Procent betrug.

Fast gleichzeitig mit Magnus hat auch Tyndall Versuche über die Absorption und Strahlung der Wärme durch Gase und Dämpfe veröffentlicht **). Die Ergebnisse derselben, obgleich nach einer ganz verschiedenen Methode erhalten, stimmen dennoch für fast alle Gase mit den von Magnus aufgefundenen Werthen so nahe überein, als es sich bei derartigen Messungen, die wohl geeignet sind, quantitative Verschiedenheiten festzustellen, aber noch nicht als Rechnungsgrundlagen gelten wollen, irgendwie erwarten lässt.

Tyndall zeigt wie Magnus, dass von der Strahlenmenge, welche den leeren Raum durchdringt, von Luft, Sauerstoff, Stickstoff nur wenig zurückgehalten wird, dass andere Gase mehr und wieder andere, wie z. B. das ölbildende Gas, sehr grosse Mengen verschlucken.

Nur in Beziehung auf das Verhalten des Wasserdampfes gehen

*) Ueber die Diathermansie trockner und feuchter Luft. Pogg. Ann. CXVIII. 557. (1863.)

**) Tyndall, Ueber die Absorption und Strahlung der Wärme durch Gase und Dämpfe, und über den physikalischen Zusammenhang von Strahlung, Absorption und Leitung. Pogg. Ann. CXIII. 1. und CXVI. 1 u. 289.

beide Beobachter weit auseinander, denn während Magnus gefunden hatte, dass die Luftfeuchtigkeit den Charakter der Luft, nach dieser Seite hin, nur wenig ändert, giebt Tyndall an, dass die nicht getrocknete atmosphärische Luft an einem bestimmten Tage eine 15mal so grosse Absorption als die getrocknete gezeigt habe*). In noch auffallenderer Weise bestätigt Tyndall diesen merkwürdigen Einfluss des Wasserdampfs in einem Briefe an Sir John Herschel, in welchem er anführt, dass er an einem bezeichneten Tage die Absorptionskraft des Wasserdampfes in der Luft 40mal so gross als diejenige der trocknen Luft beobachtet habe**). Später, in einer grösseren Abhandlung***) giebt er an, dass sie sogar das 60fache und mehr betragen könne.

Solche überraschende Beobachtungen verfehlten nicht, grosses Aufsehen zu erregen. Auch waren Tyndall sowohl als Andere als bald bemüht, dieselben für die Aufklärung meteorologischer Erscheinungen mehrfach zu verwerthen. Andererseits musste sich Magnus aufgefordert fühlen, die Ursachen zu ergründen, welche so ganz abweichende Ergebnisse bedingen konnten, und so entspann sich zwischen beiden Physikern eine sehr interessante Controverse, an der sich auf Tyndall's Seite auch Andere, wie Wild†) und Frankland††), theiligt haben. Gustav Magnus hat leider den Austrag derselben nicht erlebt, sind doch auch heute noch die Meinungen der Naturforscher in dieser Angelegenheit getheilt geblieben. Aber wenn es ihm nicht vergönnt gewesen ist, die Streitfrage zu einer endgültigen Entscheidung zu führen, so haben doch seine zum Zweck ihrer Lösung unternommenen Untersuchungen die Wissenschaft sowohl durch Feststellung unvollkommen ermittelter Thatsachen als auch durch den Erwerb neuer Erfahrungen wesentlich bereichert. Die Freunde des Verewigten freuen sich dieser Untersuchungen überdies, weil aus ihnen wieder die eigenthümlichen Charaktere seiner Forscherweise, welche allen seinen Beobachtungen einen so hohen Werth verleiht, in besonders glänzendem Lichte hervortreten, so die unerbittliche Strenge in der Beurtheilung der eignen Arbeit, während die Leistungen Anderer die rücksichtsvollste Anerkennung finden, so die Unerschöpflichkeit seiner Hilfsquellen bei Ueberwindung experimentaler Schwierigkeiten, so endlich die ausdauernde Geduld, welche vor keinem Opfer an Zeit und Kraft zurückschreckt, wo es sich um Ergründung der Wahrheit handelt.

*) Pogg. Ann. CXIII. 40.

***) Pogg. Ann. CXIV. 632.

***) Pogg. Ann. CXVI. 1.

†) Wild, Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch trockene und durch feuchte Luft. Pogg. Ann. CXXIX. 57.

††) Frankland, Ueber die physikalische Ursache der Eiszeit. Pogg. Ann. CXXIII. 418.

Wir würden die Grenzen, welche naturgemäss dieser Skizze gesteckt sind, überschreiten, wollten wir die Controverse zwischen dem deutschen und englischen Physiker in allen ihren einzelnen Phasen verfolgen. Wer eine klare Einsicht in dieselbe gewinnen will, der muss die Abhandlungen Beider studiren, um die von ihnen angewendeten Methoden vergleichen zu können. Einige der von Magnus gesammelten Erfahrungen mögen gleichwohl hier eine Stelle finden, wäre es auch nur, um die Sorgfalt zu bezeichnen, welche er der Klärung der Verhältnisse gewidmet hat.

Bei einem grossen Theil seiner Versuche hatte Tyndall zur Aufnahme der Gase ein Messingrohr benutzt, welches innen polirt war und an beiden Enden durch Steinsalzplatten luftdicht geschlossen werden konnte. Als Magnus *) in ähnlicher Weise experimentirte, fand auch er, dass die mit Wasser gesättigte Luft in beträchtlicher Menge mehr Wärmestrahlen aufzusaugen schien, als die trockne Luft. Aber er bemerkte zugleich, dass die Salzplatten, nur kurze Zeit mit der feuchten Luft in Berührung, sich mit einer dünnen Schicht Wasser überzogen. Da nun das Wasser, wie man weiss, die Wärmestrahlen, insbesondere die dunklen Arten sehr begierig verschluckt, so konnte allein schon von diesem Umstande die Abweichung in den Beobachtungen herkommen.

Bei späteren Versuchen hat Tyndall statt des Messingrohrs auch eine Glasröhre benutzt. Dieselbe diente, um sowohl mit, als auch ohne Anwendung von Schlussplatten die Absorptionsfähigkeit der trocknen und feuchten Luft für die Wärme zu vergleichen. In dem letzteren Falle strömte die Luft, während die Einwirkung der Wärmequelle auf das Galvanometer beobachtet wurde, an dem einen Ende des Rohres ein und wurde am anderen offenen Ende soweit als möglich mittelst einer Luftpumpe wieder ausgesogen. Auch bei dieser Anordnung des Versuches wird nach Tyndall eine starke wärmeabsorbirende Kraft des Wasserdampfs beobachtet.

Allein auch diese Methode des Versuches ist, wie Magnus experimental nachgewiesen hat, nicht ohne Fehlerquellen. Die eingeblasene Luft entweicht nicht ausschliesslich auf dem ihr durch die Arbeit der Luftpumpe vorgezeichneten Wege; ein mehr oder weniger grosser Theil dringt unmittelbar aus den offenen Enden der Röhre hervor und gelangt bis zur Fläche der Säule. Ist es trockne Luft, so verdunstet dadurch von dem auf den Löthstellen der Thermosäule verdichteten hygroskopischen Wasser, ist es feuchte Luft, so vermehrt sich der Feuchtigkeitsniederschlag. Im ersten Falle giebt

*) Ueber den Durchgang der Wärmestrahlen durch feuchte Luft und über die hygroskopischen Eigenschaften des Steinsalzes. Pogg. Ann. CXIV. 635. (1861). Ueber die Diathermansie trockner und feuchter Luft. Pogg. Ann. CXVIII. 575. (1868.)

sich dies durch Erniedrigung, im zweiten durch Erhöhung der Temperatur zu erkennen. Diese Einwirkungen können so stark werden, dass sie sich ohne jede Mitwirkung einer andern Wärmequelle wahrnehmen lassen. Zu dem Ende ist es nur nöthig, den Luftstrom gegen den conischen Reflector der Säule zu richten. Sie treten auch dann hervor, wenn die Löthstellen mit dünnen Scheiben beliebiger anderer Körper bedeckt werden. Die Stärke des Eindrucks ist nicht immer gleich; Magnus hat aber keinen Körper gefunden, dessen Oberfläche nicht durch einen darauf gerichteten Luftstrom, der dieselbe Temperatur hatte, wäre abgekühlt oder erwärmt worden, je nachdem die Luft trocken oder mit Feuchtigkeit gesättigt war*).

In Folge des Feuchtigkeitsniederschlags auf der Oberfläche polirter Metalle und des Glases wird ihr Reflexionsvermögen für die Wärmestrahlen vermindert. So begreift es sich, dass die Wärmestrahlung durch ein Rohr mit polirter Innenwandfläche alsbald abnehmen muss, wenn ein feuchter Luftstrom durch dasselbe geleitet wird, selbst dann, wenn kein Niederschlag in Form von Nebeln entsteht. Auf die thermo-elektrische Säule wirkt diese verminderte Strahlung begreiflich gerade so, als ob das Absorptionsvermögen der Luft verstärkt worden sei. Um diese Fehlerquelle bei der Vergleichung des Wärmeabsorptionsvermögens trockner und feuchter Luft auf einen möglichst kleinen Werth zurückzuführen, ist es nothwendig, die Innenwand des Rohrs stark zu schwärzen oder mit Sammet auszukleiden**). Magnus spricht wiederholt seine Ueberzeugung aus, dass bei Wahrnehmung dieser Vorsichtsmaassregel Andere gleich ihm selber finden würden, dass die Luft, wenn sie Wasserdämpfe enthält, nur unbedeutend weniger Wärmestrahlen durchlasse, als im trocknen Zustande.

Seine Untersuchungen über die Eigenschaft der festen Körper, Dämpfe aus dem Gaszustand auf ihren Oberflächen niederschlagen zu können, hat Magnus auch auf Alkohol, Aether und andere Dämpfe ausgedehnt. Er glaubte als eine allgemeine Erfahrung aussprechen zu können: dass die verschiedenartigsten Dämpfe an den Wänden fester Körper in hinreichender Menge verdichtet werden, um, sobald Niederschläge durch Zuströmen begünstigt werden, wahrnehmbare Temperaturveränderungen hervorzubringen.

Eine Schicht verdichteten Wasserdampfes findet sich zu jeder Zeit auf der Oberfläche aller festen Körper. Je nach dem Feuchtigkeits-

*) Ueber die Verdichtung von Dämpfen an der Oberfläche fester Körper. Pogg. Ann. CXXI. 174. (1864.)

Ueber den Einfluss der Condensation bei Versuchen über Diathermansie. Pogg. Ann. CXXI. 186. (1864.)

**) Ueber den Einfluss der Vaporisation bei Versuchen über Absorption der Wärme. Pogg. Ann. CXXX. 207. (1867.)

zustande der Atmosphäre wird dieselbe stärker oder schwächer. Die Gewalt der Anziehung ist übrigens so mächtig, dass Magnus ihren Effect sowohl bei polirten als auch bei kienrussgeschwärtzten Metallplatten selbst dann beobachten konnte, wenn ihre Temperatur, wie die der Luft, von welcher sie umhüllt waren, mehr als 20° über dem Thaupunkte lag^{*)}. Eine ausführlichere Untersuchung dieser Erscheinung, welche Magnus mit dem Worte Vaporhäsion bezeichnete, war von ihm beabsichtigt worden.

Das Absorptions- und Ausstrahlungsvermögen der Körper für die Wärme stehen bekanntlich bei gleicher Temperatur immer in demselben Verhältnisse zu einander, in der Art, dass eine Körperfläche, die n mal so stark als eine andere absorhirt, auch n mal so stark ausstrahlt. Wenn daher die feuchte Luft Wärme in bedeutendem Maasse besser absorhirt als die trockne Luft, so muss erstere auch in demselben Maasse besser ausstrahlen.

Auf dieses Princip gründet sich ein Versuch, den Frankland ^{**)} angestellt hat, um Aufschlüsse über das Wärme-Absorptionsvermögen trockner und feuchter Luft zu gewinnen. Ein kleiner Holzkohleofen ist vor einer Thermosäule mit der Vorsicht aufgestellt, dass die Strahlung des Ofens und der glühenden Kohle den Reflector der Säule nicht erreichen kann, die Ablenkung des Galvanometers also lediglich durch die Wärmeausstrahlung der aus der glühenden Kohle sich erhebenden Gase bedingt ist. Nachdem diese Ablenkung sorgfältig durch die Strahlung einer constanten Wärmequelle auf der andern Seite der Säule neutralisirt worden ist, lässt man einen Dampfstrom durch ein lothrecht den Ofen durchsetzendes Eisenrohr aufsteigen. Augenblicklich weicht das Galvanometer viel stärker ab, als vor der Compensation. Bei Unterbrechung des Dampfstromes kehrt die Nadel sogleich auf den Nullpunkt der Scala zurück. Wird alsdann, statt des Dampfes ein Luftstrom durch das Rohr getrieben, so erfolgt entweder gar keine Ablenkung, oder eine schwache in entgegengesetzter Richtung. Die Hitze des Ofens verhindert die Condensation des Dampfes.

Frankland betrachtet es nach dem Ergebnisse dieses Versuches als erwiesen, dass die feuchte Luft die Wärme besser ausstrahle, als die trockne und schliesst, dass ihr aus demselben Grunde auch ein höheres Wärmeabsorptionsvermögen eigen sein müsse, wie dies von Tyndall behauptet wird.

Allein wenn auch gewiss die Richtigkeit des Principes allgemeine Anerkennung findet, welches hier für die Lösung der Streitfrage angesprochen wird, so sind doch gegen die Ausführung des Versuchs

^{*)} Pogg. Ann. CXXX. 218.

^{**)} *Loc. cit.* p. 1073.

gewichtige Bedenken erhoben worden. Sollte in der That ein Strom von Wasserdampf und ein Luftstrom, welche nach einander durch die glühende Kohle streichen, ohne Einfluss auf die Temperatur der aus dem Ofen aufsteigenden Feuergase bleiben? Wenn aber ein solcher Einfluss stattfand, war es nicht wahrscheinlich, dass Wasserdampf und Luft eine ungleiche Temperaturveränderung hervorbringen würden? Endlich war die Disposition des Versuches so getroffen, dass keine Spur des durch den Ofen streichenden Dampfes aus den ihn umhüllenden Feuergasen austreten und mit der Luft sich mischend Nebel bilden konnte?

Magnus*), welcher alsbald diese Methode des Experimentirens aufnimmt, kommt in der That zu gerade dem entgegengesetzten Resultate wie Frankland. Für seine Versuchs construirte er einen Apparat, der ihm gestattet, rasch hintereinander trockne und Feuchtigkeit enthaltende Luft durch ein glühendes Rohr und dann an dem conischen Reflector der Thermosäule vorüberstreichen zu lassen, so jedoch, dass auf diesen ausser den Wärmestrahlen des Gases gleichzeitig keine andere Wärmequelle einwirken konnte. Ein in dem Luftstrom hängendes empfindliches Thermometer erlaubt die Temperatur desselben zu beobachten. Da die Menge der aufsteigenden Luft im Verhältniss zu den Dimensionen der glühenden Röhre eine mässige ist, so hat man es vollkommen in der Hand, jede Nebelbildung zu vermeiden. Die Wirksamkeit der Strahlung, ob trockne oder feuchte Luft aufstieg, war eine wenn auch wahrnehmbare doch äusserst geringe, bei feuchter Luft etwas grössere, als bei trockner Luft. Zog dagegen ein Strom trockner und zu derselben Temperatur erhitzter Kohlensäure oder auch ein Strom Leuchtgas an der Säule vorüber, so ergab sich ein vielmal stärkerer Ausschlag der Galvanometernadel. Ward endlich das Wasser in dem Kolben, durch welchen die Luft strich, um sich mit Feuchtigkeit zu sättigen, so stark erhitzt, dass sich in der ausströmenden Luft Nebel zeigten, so beobachtete man an dem Galvanometer einen 20 bis 30 mal stärkeren Ausschlag, als er von trockner Luft erzeugt ward.

Also auch die Methode der Strahlung führt Magnus wieder zu dem Schlusse, der sich aus allen seinen früheren Versuchen ergeben hatte, nämlich, dass feuchte Luft nicht mehr Wärme verschluckt, als trockne.

Der Verfasser dieser Skizze hat seinen Freund den zuletzt beschriebenen Versuch zum Oefteren ausführen sehen, und er muss gestehen, dass er selbst bei sorgfältigster Prüfung, keine andere Interpretation der Erscheinung, als die von Magnus gegebene, hat finden

*) Ueber den Einfluss der Absorption der Wärme auf die Bildung des Thaus. Pogg. Ann. CXXVII. 613. (1866.)

können. Er ist begreiflich weit davon entfernt seiner Beurtheilung einer Frage, die dem Kreise seiner Studien so ferne liegt, irgend welchen Werth beizulegen; er darf indessen nicht unerwähnt lassen, dass auch berühmte Physiker, wie Dove, Riess, Poggendorff, du Bois-Reymond und Quincke *) diesen merkwürdigen Versuch gesehen haben und dass von keinem derselben eine andere Interpretation der Erscheinung gegeben worden ist.

Uebrigens, sagt Magnus, hätte es dieses Versuches gar nicht bedurft. „Ein sehr bekanntes Phänomen, das auf der Ausstrahlung der Wärme beruht, liefert einen schlagenderen Beweis für die geringe Absorptionsfähigkeit des Wasserdampfs, als alle Versuche in den Laboratorien. Wäre der Wasserdampf in der That ein so guter Absorbent der Wärme, wie Tyndall behauptet, so würde es niemals thauen können. Denn der für den Thau unerlässliche Wasserdampf würde gleichsam eine Decke über der Oberfläche der Erde bilden und ihre Ausstrahlung verhindern. Aber gerade da, wo die Atmosphäre besonders wasserreich ist, in den Tropen, bildet sich der Thau vorzugsweise, und jene Gegenden würden, wie bekannt, aller Fruchtbarkeit entbehren, wenn den Pflanzen nicht durch den Thau Feuchtigkeit zugeführt würde.“

„Die Folgerungen, welche Frankland für die Eiszeit und Tyndall für gewisse klimatische Erscheinungen, aus der grossen Absorptionsfähigkeit des Wasserdampfs herleiten, bleiben unverändert, wenn man statt des wirklichen Dampfes den nebelartigen setzt, denn dieser ist es, der zur Erhaltung des schönen Grüns der britischen Inseln beiträgt, indem er sowohl die brennenden Strahlen der Sonne mässigt, als grosse Kälten, die nur bei klarem Himmel und starker Ausstrahlung auftreten, verhindert.“**)

Während Magnus sich mit dem Verhalten der Gase zur Wärmestrahlung beschäftigte, musste sich ihm häufig Gelegenheit bieten, seine Aufmerksamkeit auch nach verschiedenen anderen Richtungen diesem Theile der Wärmelehre zuzulenken. Viele der von ihm angestellten Versuche sind wohl ursprünglich zumal für die Ausbildung seiner Vorlesungen unternommen worden, allein wie dies bei dem ernstesten Arbeiten unseres Freundes so häufig zu geschehen pflegte, Untersuchungen, welche zunächst der eigenen Belehrung gewidmet sind, werden sehr bald zur Quelle der Belehrung auch Anderer, und liefern schliesslich werthvolle Beiträge für den Ausbau der Wissenschaft.

Da die Leuchtkraft schwach leuchtender Flammen durch darin

*) Pogg. Ann. CXXVII. 620.

***) Pogg. Ann. CXXVII. 628.

verbreitete, glühend gewordne feste Theilchen in erstaunlicher Weise vermehrt wird, während doch die Temperatur der Flamme durch das Einbringen fremdartiger Substanzen, die am Verbrennungsprocesse sich nicht betheiligen, jedenfalls vermindert werden muss, so war es von Interesse zu erfahren, wie sich das Ausstrahlungsvermögen der nicht leuchtenden zur leuchtend gewordenen Flamme verhält.

Es ergab sich, dass die Wärmemenge, die von der nicht leuchtenden Flamme eines Bunsen'schen Brenners ausgestrahlt wird, sich etwa um ein Drittel vermehrt, sobald man etwas Natron in dieselbe einbringt. Der Versuch wurde in der Art angestellt, dass man stets eine bestimmte Stelle der Natronflamme mit derselben Stelle der nicht leuchtenden Flamme verglich, jedoch so, dass das Natron, welches in die Flamme gebracht wurde, nicht gegen die Thermosäule, die zur Beobachtung diente, strahlen konnte.

Eine glühende Platinplatte an der untersuchten Stelle der Flamme veranlasste eine weitere Vermehrung der Ausstrahlung und eine noch viel grössere Verstärkung trat ein, wenn die Platte zuvor mit Natriumcarbonat überzogen worden war. Endlich zeigte sich eine abermalige Steigerung der Ausstrahlung, als die Flamme mit Natrondämpfen dadurch erfüllt wurde, dass Natron auf einem Platinstreifen von einer tieferen Stelle in die Flamme eingebracht wurde, so jedoch, dass es nicht unmittelbar gegen die Säule strahlen konnte.

Es folgt hieraus, dass glühende Gase nicht nur viel weniger Wärme ausstrahlen, als feste und flüssige Körper bei derselben Temperatur, sondern auch, dass erstere von den Strahlen der letzteren nur wenig zu absorbiren vermögen.

Dieses Verhalten des glühenden Natrons im flüssigen und dampfförmigen Zustande, sagt Magnus, bestätigt in überraschender Weise die von Kirchhoff aufgestellte Ansicht, dass die Sonne aus einem glühenden Kerne bestehe, der von einer durchsichtigen Atmosphäre von etwas niedriger Temperatur umgeben sei*). Aehnlich wie Natriumsalze verhielten sich Lithium- und Strontiumsalze.

Die Wärmespectra der leuchtenden und nichtleuchtenden Flamme hat Magnus, ungeachtet der grossen Verschiedenheit ihrer Lichtstärke, in ihrer ganzen Ausdehnung gleich gefunden.**)

Das ungleiche Ausstrahlungsvermögen eines und desselben Körpers, je nachdem seine Oberfläche glatt und polirt ist, oder raub und aufgerissen, ist seit Melloni wiederholt untersucht worden, und man glaubte im Allgemeinen, dass die vermehrte Ausstrahlung rauher Flächen auf einer Abnahme der Dichtigkeit beruhe, welche sie erfahren. Magnus hat die Kenntniss dieser Erscheinungen durch inter-

*) Notiz über die Beschaffenheit der Sonne. Pogg. Ann. CXXI. 510. (1864.)

**) Pogg. Ann. CXXIV. 491. Vergl. Note S. 1080.

essante Erfahrungen erweitert. Er hat nämlich gefunden, dass Platin, in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt, nahe doppelt so viel Wärme ausstrahlt, wenn es mit Platinschwamm bedeckt ist, als im glatten Zustande*) Bei dieser Zunahme der Ausstrahlungsfähigkeit des Platins durch Platinirung auf der einen Seite hatte sich die Lichtstärke der rauhen Seite im Vergleich zu derjenigen der glatt gebliebenen Seite augenscheinlich vermindert.

Das Verhältniss der Ausstrahlung der glatten zur platinirten Seite erschien wesentlich unverändert, als zwischen Wärmequelle und Säule diathermane Platten verschiedener Art, wie: Steinsalz, Kalkspath, Bergkrystall, Rauchtöpas, Agat, Spiegelglas, Flintglas, dunkelgrünes Glas, sämmtlich 6 bis 7^{mm} dick, eingeschaltet wurden; Platten von rothem, orangegebem, gelbem, grünem, blauem, violetterm Glas, sowie von farblosem Glas, glatt und rauh, alle von etwa 2^{mm} Dicke, verhielten sich in ähnlicher Weise.

Auch Schwefelkohlenstoff und Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, zwischen dünnen Steinsalzplatten, in einer Schicht von 10^{mm} angewendet, absorbirten die Wärme beider Quellen in gleichem Verhältniss.

Alaunplatten dagegen hielten fast den ganzen Ueberschuss der von dem platinirten Platin ausgehenden Strahlen zurück.

Wenn die von der glatten, sowie von der mit Platinschwamm überkleideten Fläche einer glühenden Platinplatte ausgehenden Wärmestrahlen mittelst eines Steinsalzprisma's zerlegt wurden, so zeigte sich ihre Brechbarkeit von der Art, dass das Maximum der Wärmeanhäufung in beiden Fällen fast an dieselbe Stelle und zwar jenseits des Roths des gleichzeitig gebildeten Lichtspectrums fiel. Im Uebrigen besaßen beide Wärmespectra, soweit die prismatischen Untersuchungen mittelst der Thermosäule reichten, eine gleiche Ausdehnung.

Die von einer glatten Platinplatte, gleichwie von andern Metallplatten, wenn sie stark erhitzt sind, ausgesendeten Wärmestrahlen sind zum grossen Theile polarisirt. War aber die Platinfläche zuvor platinirt, und die gebildete Schwammhülle hinlänglich dick, so vermochte Magnus nicht eine Spur polarisirter Wärmestrahlen zu entdecken. Er vermuthet, dass die widersprechende Beobachtung von de la Provostaye und P. Desains darauf beruhe, dass ihr Platin nicht stark genug platinirt war**).

Die beiden genannten Physiker führen auch an, dass sie von einer Platinplatte, deren Temperatur unter der Glühhitze lag, polarisirte Wärme erhalten haben. Magnus erschienen jedoch ihre Beob-

*) Ueber die Verschiedenheit der Wärme, welche rauhe und glatte Oberflächen ausstrahlen. Pogg. Ann. CXXIV. 476. (1865.)

***) Ueber die Polarisation der ausgestrahlten Wärme und ihren Durchgang durch parallele Platten. Pogg. Ann. CXXVII. 600. (1866.)

achtungen nicht ganz entscheidend*), zumal für die Beantwortung der Frage, ob auch Wärme, die von glatten Flächen niederer Temperatur (etwa von 100°) ausgestrahlt wird, polarisirt sei.

Da die Polarisirung durch doppelt brechende Platten oder durch Säulen aus dünnen Glimmerplatten für die Untersuchung der dunklen Wärmestrahlen, welche von allen diesen Stoffen vollständig absorbirt werden, nicht anwendbar ist, so sehen wir Magnus seine Zuflucht zur Polarisirung durch Reflexion nehmen. Zu dem Ende construirt er sich einen besonderen Apparat, der im Wesentlichen folgende Einrichtung hat. Ein Spiegel von schwarzem Glas ist zunächst um eine horizontale, durch seine Mitte und nach der Richtung der einfallenden Strahlen gehende Axe (a) drehbar. Um dieselbe Axe dreht sich ein Arm, an welchem eine Thermosäule in der Art befestigt ist, dass die Verlängerung ihrer Cylinder-Axe, welche gleichzeitig die ihres conischen Reflectors ist, durch den Mittelpunkt des Spiegels geht. Der Spiegel und mit ihm die Thermosäule drehen sich aber auch noch um eine andere, die horizontale rechtwinklich durchschneidende Axe. Er lässt sich also in jeder Winkelneigung zu der Verticalebene gleichwie zu der Horizontalebene einstellen. Welche Stellung man ihm aber auch geben mag, die an der Drehung um die Horizontalaxe theilnehmende Thermosäule kann stets so gerichtet werden, dass horizontale auf den Spiegel einfallende Strahlen durch Reflexion in den conischen Reflector der Säule gelangen müssen.

Als Wärmequelle dient ein Gefäss aus Weissblech, das durch eingeleitete Dämpfe auf 100° erhalten werden kann. Dasselbe steht in gleicher Höhe mit dem Spiegel und ist um eine horizontale Axe drehbar, deren Verlängerung mit der Drehaxe (a) des Spiegels zusammenfällt. Seine vordere gegen den Spiegel strahlende Fläche ist um 35° gegen den Horizont geneigt. Durch Schirme mit kreisrunden Oeffnungen, deren Mittelpunkte in die Axe fallen, ist möglichst, obwohl immer nur unvollständig, dafür gesorgt, nur parallele Strahlen auf den Spiegel gelangen zu lassen.

Mit Hülfe dieses Apparats hat es nun keine Schwierigkeit, der ausstrahlenden und der Spiegelfläche eine solche gegenseitige Lage zu geben, dass die Normale der ersteren mit der Reflexionsebene der letzteren gleichlaufend ist oder auch dass beide rechtwinklig zu einander stehen.

War die bei 100° ausgestrahlte Wärme nicht polarisirt, so musste die von dem Spiegel reflectirte und zu der Thermosäule gelangende Wärme, von fremdartigen störenden Einflüssen natürlich abgesehen, in beiden Fällen gleich sein.

*) Ueber die Polarisation der Wärme von 100° und die Bewegung bei der Wärmeleitung. Pogg. Ann. CXXXIV. 49. (1868.)

War aber ein Theil der ausgestrahlten Wärme bereits polarisirt und stand dessen Polarisationssebene wie bei den glühenden Platinplatten senkrecht gegen die Ebene, welche durch den ausgesandten Strahl und seine Normale auf der Ausstrahlungsfläche gebildet wird, so musste dieser Antheil bei der Ankunft an der Spiegelfläche im Falle der zuerst angenommenen Lage derselben zur wärmenden Fläche vollständig absorbirt, im zweiten Falle (des rechtwinklichen Standes beider Flächen) vollständig reflectirt werden.

Die Versuche zeigten nun in der That einen auffallenden Unterschied in der Einwirkung auf das Galvanometer, je nachdem die eine oder andere Stellung des Spiegels zur Wärmequelle in Anwendung kam. Ein nicht unbeträchtlicher Theil der Strahlen, welche von dem bis zu 100° erwärmten verzinnnten Blech ausgingen, waren folglich polarisirt. Magnus berechnet denselben zu 27 bis 28 Procent der Wärmemenge, welche von der verzinnnten bis zu 100° erwärmten Blechplatte ausgestrahlt wurde. Dieser Berechnung legt er die Annahme zu Grunde, dass der Spiegel in jeder der beiden gegenseitigen Stellungen, die er einnahm, nur polarisirte Wärme reflectirt habe, dass folglich die gesammte ausgestrahlte Wärme der Summe der in beiden Stellungen reflectirten Mengen, und die Differenz dieser Mengen dem bereits beim Austritte aus der Blechplatte polarisirten Antheile proportional sei.

Auf dieser Blechplatte konnten auch andere Platten und Scheiben befestigt werden, deren Ausstrahlungsvermögen sich dann in ähnlicher Weise untersuchen liess. So fand Magnus, dass der polarisirte Antheil der ausgestrahlten Wärme bei polirtem Kupfer 22,4 Procent, bei polirtem Aluminium 28,5 Procent, bei polirtem schwarzem Glase 12,4 Procent betrug. Durchsichtiges Glas verhielt sich ähnlich. Selbst mattgeschliffene Glasplatten polarisirten noch 5 bis 6 Procent. Als aber die wärmende Fläche mit schwarzem Tuch überzogen wurde, war an der Ausgangsstelle der Strahlen keine Polarisation mehr zu erkennen, d. h. die Ablenkungen der Nadel in beiden Stellungen des Spiegels waren gleich gross. Es ist bemerkenswerth, dass auch die glatten Oberflächen flüssiger Körper, wie Quecksilber, Rüböl, Colophonium, weisses Wachs, Glycerin, Paraffin, bis zu 100° erwärmt, polarisirte Wärme ausstrahlten.

Magnus zieht aus seinen Beobachtungen die Folgerung, dass alle Stoffe, feste wie flüssige, bei glatter Oberfläche Wärme aussenden, deren Strahlen, wenn sie mit der Austrittsfläche einen Winkel bilden, nahezu entsprechend dem Polarisationswinkel des Glases, zum Theil polarisirt sind.

Wir haben unsern Freund auf seiner, fast ein halbes Jahrhundert umfassenden, ruhmvollen wissenschaftlichen Laufbahn begleitet. Seine

Versuche haben nicht an Frische, seine Beobachtungen nicht an Sicherheit, seine Schlüsse nicht an Schärfe verloren. Wir nahen gleichwohl eilenden Fusses dem Ziele. Es bleibt in der That nur noch über die schöne Reihe von Untersuchungen zu berichten, denen sein letztes Lebensjahr gewidmet war.

Während sich Magnus mit den Versuchen über die Polarisation der Wärme von 100° beschäftigte, erhielt er durch die Güte seines Freundes, des Oberberghauptmanns Krug von Nidda einige vollkommen klare und durchsichtige Krystalle des in Stassfurt vorkommenden Chlorkaliums, welchem die Mineralogen den Namen Sylvin gegeben haben. Wenn man sich der merkwürdigen Eigenschaften des dem Chlorkalium so nahe stehenden Steinsalzes erinnert, welches sich bekanntlich vor allen Körpern durch seine grosse Fähigkeit auszeichnet, Wärmestrahlen aller Art durchzulassen, so begreift man, mit welchem Eifer sich Magnus alsbald anschickte, das Verhalten des Sylvins zur strahlenden Wärme zu studiren. Für die Mitglieder der chemischen Gesellschaft hat diese Arbeit ein ganz besonderes Interesse, da wir uns Alle freudig des Vortrages erinnern, welchen uns Magnus in der Sitzung vom 8. Juni 1868 über diesen Gegenstand gehalten hat*).

Seine Versuche zeigen, dass sich der Sylvin der strahlenden Wärme gegenüber ganz ähnlich verhält wie das Steinsalz, und zwar besitzt das bei Stassfurt gefundene Mineral genau dieselbe Diathermansie, wie das Steinsalz von demselben Fundorte.

Fortgesetzte Forschungen lehrten indessen, dass diese Gleichheit des Verhaltens doch nur mit Einschränkung anzunehmen sei**). Zunächst beweist Magnus, dass die Fähigkeit des Steinsalzes, den Wärmestrahlen aller Art den Durchgang in gleichem Verhältniss zu gestatten, nicht ganz so allgemein richtig ist, als bisher angenommen wurde. Klares Steinsalz bis auf 150° erhitzt, strahlte Wärme in nicht unbedeutlicher Menge aus, weniger als Sylvin bei gleicher Dicke der Platte (3^{mm}), aber mehr als polirtes Silber.

Die vom Steinsalz ausgesendeten Strahlen wurden von klaren, zwischen Wärmequelle und Thermosäule aufgestellten Steinsalzplatten mit grosser Begierde aufgesogen und zwar in steigendem Verhältnisse bei zunehmender Dicke der absorbirenden Platte. Doch selbst schon bei 1^{mm} Dicke derselben wurde fast die Hälfte der Wärme zurück-

*) Ueber die Diathermansie des Sylvins. Berichte Jahrg. I. 129; Pogg. Ann. CXXXIV. 302. (1868.)

***) Ueber Emission und Absorption der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärme. Pogg. Ann. CXXXVIII. 333. (1869.) Und ausführlicher: Ueber Emission, Absorption und Reflexion der bei niederer Temperatur ausgestrahlten Wärmearten. Pogg. Ann. CXXXIX. 431. (1870.)

gehalten, welche nach Entfernung der Platte die Thermosäule erreichen konnte.

Sylvin zeigte fast dasselbe Absorptionsvermögen für die Wärmestrahlen des Steinsalzes. Vollkommen klare und durchsichtige Flussspathplatten von 2,8 bis 10^{mm} Dicke gestatteten dagegen nur 8,3 Procent den Durchgang. Durchsichtige Platten von Chlor- und Bromsilber verhielten sich ähnlich wie Sylvin.

Die Wärmestrahlen des erhitzten Sylvins wurden von Steinsalz und Flussspath in grösserer Menge als vom Sylvin selbst durchgelassen. Letzterer hielt bei 3^{mm} Dicke etwa die Hälfte, mehr aber bei grösserer Dicke zurück.

Dicke Flussspathplatten hielten fast alle Wärme zurück, die von erhitztem Flussspath ausstrahlte. Steinsalz und insbesondere Sylvin liessen, ziemlich unabhängig von der Dicke der Platten, bis zu 90 Procent davon durch.

Die Strahlen, welche reines, bis zu 150° erhitztes Steinsalz ausendet, besitzen sämmtlich gleiche Brechbarkeit. Das Steinsalz ist monothermisch, wie sein glühender Dampf monochromatisch ist. Der Sylvin verhält sich zwar ähnlich dem Steinsalze, ist aber nicht in gleichem Grade monothermisch.

Wenn es möglich wäre, sagt Magnus, von der bei 150° ausgestrahlten Wärme ein Spectrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, dieses Spectrum nur eine Bande enthalten. Wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spectrum ausgedehnter sein, aber doch nur einen kleinen Theil von dem einnehmen, welches die vom Kienruss ausgestrahlte Wärme liefern würde.

Seltsam genug, wie die ersten Arbeiten von Gustav Magnus, so haben auch seine letzten zu einer Controverse geführt.

Als die Beobachtungen über das Ausstrahlungs- und Absorptionsvermögen des Steinsalzes zuerst nur in einer kurzen Notiz*) bekannt wurden, versuchte Knoblauch**) dieselbe zu widerlegen und den Satz festzuhalten: dass chemisch reines und klares Steinsalz bei der gewöhnlichen Temperatur allen Wärmestrahlen den Durchgang in gleichem Verhältnisse gestatte und dass in dieser Eigenschaft der Sylvin ihm am nächsten stehe.

Magnus hat noch kurz vor seinem Tode Kenntniss von Knoblauch's Aufsatz erhalten; zu einer eigentlichen Beantwortung desselben hat er nicht mehr Zeit gefunden, allein in einer Note, welche der im Märzhefte des laufenden Jahrgangs von Poggendorff's Annalen

*) Pogg. Ann. CXXXVIII. 333.

**) Knoblauch, Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Steinsalz und Sylvin. Pogg. Ann. CXXXIX. 150.

mitgetheilten vollständigen Arbeit vorgedruckt ist, glaubt er auf den Inhalt der Abhandlung als Antwort auf Knoblauch's Bemerkungen hinweisen zu dürfen.

In dieser Abhandlung, welche die Ergebnisse der Untersuchungen von Magnus vollständig mittheilt, zeigt es sich dann allerdings, dass der oben erwähnte Satz im Wesentlichen nicht von ihm angegriffen worden war. Im Grunde hatte sich Magnus auch schon in der kurzen Anzeige seiner Arbeiten über diesen Punkt ausgesprochen, indem er sagte: „Die grosse Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, dass es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbiert, und dass fast alle andern Körper bei der Temperatur von 150° Wärme aussenden, die nur einen kleinen Theil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet.“

In Folge ihrer Einfachheit oder doch beschränkten Zusammensetzung bieten die Wärmestrahlen des Steinsalzes, Sylvins und Flussspaths, auch was ihre Reflexion anlangt, ein interessantes Verhalten. Von einer polirten Silberplatte wurden sie ungefähr in demselben Verhältnisse, wie die von andern erwärmten Körpern ausgehenden Strahlen reflectirt. Unter dem Einfallswinkel von 45° betrug der Antheil der reflectirten Strahlen etwa 86 bis 93 Procent. Unter demselben Winkel reflectirten Glasplatten 9 bis 11 Procent. Dagegen reflectiren Flussspathplatten von der Wärme des Steinsalzes 24,2, von der des Sylvins 18,1, von der des Flussspaths nur 10,9 Procent. Die Reflexion, der Steinsalz- und Sylvinswärme von Steinsalz und Sylvin zeigte sich, wie zu erwarten war, nur gering, doch bei dem ersteren (8 Procent) etwas beträchtlicher als bei dem letzteren (6 Procent). Von der Wärme des Flussspaths (immer unter 45° Einfallswinkel) reflectirte Steinsalz 10, Sylvin aber nur 4 Procent.

Die letzten Versuche, mit denen sich Magnus beschäftigt hat, betreffen die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche; sie schliessen sich den vier Jahre früher*) ausgeführten Untersuchungen an, welche die Verschiedenheit der von rauhen und glatten Oberflächen ausgestrahlten Wärme zum Gegenstande hatten**). Ausgangspunkt dieser Versuche ist die zuerst von dem Schotten Leslie aufgestellte, auch von Melloni und Anderen vertheidigte Ansicht, dass die veränderte Ausstrahlung nur auf einer Aenderung der Dichtigkeit der Oberflächenschicht beruhe, eine Ansicht, der Magnus selber früher gehuldigt hatte. Eine erneute Betrachtung dieser Frage

*) Vergl. S. 1080.

***) Ueber die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche. Pogg. Ann. CXL. 337. (1870.)

hatte indessen Zweifel an der Richtigkeit dieser Erklärung in ihm aufsteigen lassen, und seinen Ueberlieferungen bis zum Ende getreu, unternimmt er alsbald eine Reihe von Versuchen, um entweder diese Zweifel zu beseitigen oder eine richtigere Erklärung zu finden.

Bei diesen Versuchen wurden statt des Kupfers und anderer leicht oxydirbarer Metalle Platinplatten angewendet, bei denen auch andere Veränderungen der Oberfläche, wie sie beim Silber z. B. durch kleine Mengen von Schwefelwasserstoff entstehen, nicht zu befürchten waren. Magnus beschreibt die Ergebnisse dieser Versuche in folgenden Worten:

„Eine Platinplatte, die durch Auswalzen möglichst hart gemacht worden, strahlte, nachdem sie stark ausgeglüht war, eben so viel Wärme aus, als zuvor. Die Härte konnte hiernach die Ausstrahlung nicht bedingen.

Eine andere Platinplatte war unter sehr starkem Druck zwischen zwei Walzen durchgegangen, von denen die eine fein gravirt war, so dass die Platte nach dem Walzen auf ihrer einen Seite kleine Erhöhungen zeigte, während die andere glatt war. Die erstere strahlte unbedeutend mehr als die andere aus. Nachdem aber die Platte stark geglüht worden, war auch dieser Unterschied nicht mehr bemerkbar. Es geht daraus hervor, dass bei sonst gleicher Beschaffenheit der Oberfläche Unebenheiten und selbst regelmässig wechselnde Erhöhungen und Vertiefungen vorhanden sein können, ohne dass dadurch eine Vermehrung der Ausstrahlung entsteht.

Wurde dagegen eine ebene Platinplatte, welche mittelst der Glasbläserlampe ausgeglüht und ganz weich war, mit feinem Schmirgelpapier rauh gemacht, so steigerte sich ihre Ausstrahlung auf das Doppelte.

Um einen solchen Vergleich anstellen zu können, geschah die Erwärmung der ausstrahlenden Platte mittelst eines kleinen Apparates aus Messing, der durch Dämpfe auf 100° C. erhalten wurde. Er bestand aus einem horizontal liegenden Cylinder von 50^{mm} innerm Durchmesser und eben so viel Länge, dessen eine Basis von der zu untersuchenden Platte gebildet wurde. Um diese leicht mit einer andern vertauschen zu können, war der Cylinder mit einem breiten Rande versehen, gegen den die Platte durch einen Messingring mittelst dreier Schrauben angedrückt wurde. Zur Dichtung dienten dazwischen gelegte Ringe aus starkem Papier, die vollkommen dampfdicht schlossen.

Um sicher zu sein, dass bei Behandlung der Platte nicht irgend eine fremde Substanz auf derselben zurückgeblieben sei, z. B. Spuren von dem Leim des Schmirgelpapiers, obgleich dasselbe ganz trocken angewendet worden war, wurden die Platten, bevor man sie in dem Apparat befestigte, eine Zeit lang in concentrirter Salpetersäure erhitzt, sodann mit destillirtem Wasser so lange abgospült, bis alle Säure entfernt war, und darauf getrocknet, ohne sie mit einem Tuch oder einem anderen Gegenstande zu berühren.

Man kann sich schwer vorstellen, dass durch die leichte Behandlung mit Schmirgelpapier die Dichtigkeit der Oberfläche sich in solchem Maasse geändert haben sollte, dass die Ausstrahlung sich verdoppelte.

Wurde eine Platinplatte mit einer dünnen Schicht von Platinschwamm überzogen, indem Platinsalmiak in dünner Schicht darauf gebracht und sie dann stark erhitzt wurde, so zeigte sie etwa die siebenfache Ausstrahlung von derjenigen, welche man vor dem Aufbringen des Platinschwammes beobachtet hatte.

Der Platinschwamm ist lockerer als die Platte, auf der er befestigt ist, allein jedes einzelne Theilchen desselben ist ohne Zweifel eben so hart wie ein Theilchen der ausgeglühten Platte. Die Wirkung des Schwammes beruht daher, wie es scheint, nur darauf, dass er mehr Spitzen und Ecken darbietet. Es ist dies um so wahrscheinlicher; als die Ausstrahlung einer solchen, mit Schwamm überzogenen Platte abnimmt, wenn sie öfters und anhaltend geglüht wird. Möglich, dass bei jedem neuen Erhitzen etwas von dem Schwamm sich ablöst, aber jedenfalls runden sich die äussersten Spitzen und Ecken zugleich ab. Härter können sie nicht werden.“

Magnus ist der Ansicht, dass die Vermehrung der Ausstrahlung bei rauher Oberfläche wesentlich von der Brechung abhängt, welche die Wärme bei ihrem Austritt aus der Oberfläche des strahlenden Körpers erleidet. Er erläutert diesen Einfluss für die verschiedenen Gestalten der Oberfläche und kommt dabei zu folgendem Schluss: „Je grösser der Brechungsexponent der Wärme zwischen der ausstrahlenden Substanz und der Luft ist, um so geringer ist die Ausstrahlung aus der ebenen Oberfläche; in diesem Falle nimmt die Menge der nach Innen reflectirten Wärme zu. Ohne Zweifel haben die Metalle einen sehr grossen Brechungsexponenten. Deshalb reflectiren sie die von Aussen kommenden Strahlen und lassen nur wenig davon eindringen, und deshalb reflectiren sie auch die aus dem Innern kommenden nach Innen und lassen nur wenig davon austreten. Grössere Unebenheiten der ausstrahlenden Fläche haben nur unbedeutende Aenderungen der Ausstrahlung zur Folge. Eine solche tritt nur ein, wenn die Krümmungsradien sehr klein sind und sich sehr stark ändern, und wenn die ausstrahlende Substanz wenig diatherman ist. Im Allgemeinen kann zwar die Rauigkeit der Oberfläche sowohl eine Steigerung als eine Verminderung der Ausstrahlung bewirken, aber wenn die Unebenheiten sehr fein und sehr tief sind, so tritt bei wenig diathermanen Substanzen, wie den Metallen, fast stets eine Steigerung ein. Ist ein sehr feines Pulver derselben Substanz auf der ausstrahlenden Fläche befindlich, so steigert sich die Ausstrahlung bedeutend; nicht nur bei wenig diathermanen Körpern, wie den Metallen, sondern auch bei stark diathermanen, z. B. beim Steinsalz.“

Die hier angeführten Resultate wurden von Magnus an

11. October 1869 in der Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse der hiesigen Akademie der Wissenschaften verlesen^{*)}). Es war die letzte Arbeit, welche er der Akademie vorgetragen hat.

Mitte November theilte er das für die Abhandlungen der Akademie bestimmte Manuscript dieser Arbeit seinem Freunde Kronecker mit, um mit ihm die mathematische Entwicklung seiner Ansicht, zumal aber gewisse Consequenzen zu besprechen, welche sich aus den Fresnel'schen Intensitätsformeln ziehen lassen. An diese Besprechungen knüpften sich mehrfache mündliche und schriftliche Erörterungen zwischen den beiden Gelehrten, in Folge deren Magnus, dessen Gewissenhaftigkeit sich nie verläugnete, den Entschluss fasste, von der Veröffentlichung des Aufsatzes vorläufig abzusehen, um über die in demselben behandelte Frage weitere Versuche anzustellen. Allein es war ihm nicht vergönnt, die Untersuchung wieder aufzunehmen, und so hat er denn, als er sein Ende nahen fühlte, den Wunsch ausgesprochen, es möge die Abhandlung, deren Umarbeitung ihm versagt sei, in ihrer ursprünglichen Fassung veröffentlicht werden. Dieser Wunsch ist von seinem langjährigen Freunde Poggendorff treulich erfüllt worden; die Abhandlung ist bald nach seinem Tode im Julihefte der Annalen der Physik erschienen; eine die Abhandlung begleitende Note giebt uns von den eigenthümlichen Umständen Kenntniss, unter denen die letzte Arbeit von Gustav Magnus zur Veröffentlichung gelangt ist.

Die Auszüge, welche ich aus den Abhandlungen unseres Freundes gegeben habe, fragmentarisch und ungleichartig wie sie sind, dürften hinreichen, um das Wesen und den Umfang seiner Forschung zu bezeichnen. Das vorwaltende Moment in allen diesen Arbeiten ist, wie man sieht, das Experiment; der Speculation wird nur dann ein Recht zugestanden, wenn sie in dem sichern Boden des Versuches wurzelt. Ueber den Werth der experimentalen Methode hat sich Magnus selber in seiner Rectoratsrede^{**)} ausgesprochen, in welcher er die Naturwissenschaft gegen die, seltsam genug, von zwei ganz entgegengesetzten Seiten ausgehenden Angriffe vertheidigt.

„Zwar ist die Erkenntniss der Wahrheit, sagt Magnus, das Ziel einer jeden Wissenschaft, die Naturforschung aber erfreut sich des Vorzuges, mehr als alle anderen Disciplinen geeignet zu sein, das Streben nach dieser Erkenntniss zu üben und zu befestigen. In dieser Beziehung bewährt sie sich als vortreffliches Bildungsmittel. Selbst die Mathematik steht ihr hierin nach.“

^{*)} Monatsbericht f. 1869. 713.

^{**)} Festrede auf der Universität zu Berlin am 3. August 1862.

Und nachdem er eines Näheren ausgeführt hat, wie die mathematische Behandlung einer Frage nach streng vorgeschriebenen Formen erfolgt, während sich für die naturwissenschaftliche Forschung keine Regel aufstellen lässt, sondern jeder Fall einer besonderen Beurtheilung bedarf, damit der Forschende gegen Irrthümer sicher gestellt sei, sagt er weiter:

„Hier tritt das Experiment in seine Bedeutung. Dies ist bestimmt jene Sicherheit zu gewähren. Es ist der Prüfstein für den aufgestellten Gedanken. Es ist die Frage, die gestellt wird, um zu erfahren, ob derselbe auf der Wahrheit beruht oder nicht. Nach unserer Ansicht heisst experimentiren nichts anderes als der Wahrheit seine Kräfte widmen:

vero impendere vires.“

Bei einer so bestimmt ausgesprochenen Vorliebe für das Experiment, und wenn man erwägt, nach wie vielen Richtungen Magnus diese Vorliebe bethätigt hat, wird es nicht befremden, dass er sich mit literarischen Arbeiten kaum beschäftigt hat. Grössere Werke, wie Monographien oder Lehrbücher liegen nicht vor, jedoch hat er gelegentlich, aber gleichwohl äusserst selten, kleinere Beiträge zu einigen nicht ausschliesslich wissenschaftlichen Zeitschriften geliefert. Für die Ausführung grösserer literarischer Arbeiten gebrach es ihm in der That an der nöthigen Musse; die Zeit, welche ihm, nachdem er den zahlreichen Anforderungen seiner Stellung gerecht geworden war, die Beschäftigung mit experimentalen Studien übrig liess, war unverkürzt dem Unterrichte gewidmet.

In einer Versammlung, welche so viele von Magnus' Schülern zu Gliedern zählt, könnte es überflüssig erscheinen, seiner Lehrthätigkeit eine Lobrede halten zu wollen. Allein diese Blätter der Erinnerung sollen auch denen, die nach uns kommen, ein Bild des Mannes geben, und ich würde mich daher einer unverzeihlichen Unterlassung schuldig machen, wollte ich nicht schliesslich auch bei dieser Seite seiner Wirksamkeit, welche nicht nur seinen zahlreichen Schülern zu Statten gekommen ist, sondern auch einen bleibenden Einfluss auf die Wissenschaft geübt hat, einen Augenblick verweilen.

Hören wir zunächst, wie er selber die Stellung des Lehrers an deutscher Hochschule auffasst. Im Laufe einer am Spätabend seines Lebens gehaltenen Festrede hat er Gelegenheit, die Verhältnisse des öffentlichen Unterrichts in England und Deutschland mit einander zu vergleichen. Er sagt:

„Allein, wenn Unterschiede in Charakter, in Brauch und Sitte, in Thun und Denken zwischen Engländern und Deutschen vorhanden sind, so treten sie wohl kaum auf irgend einem andern Gebiete so bedeutungsvoll hervor, als auf dem des öffentlichen Unterrichts.

Der Engländer — und wie der Einzelne so die Nation — ver-

folgt sein Ziel stets unverrückten Auges. Ist es doch gerade dieses zähe Beharren auf dem einmal eingeschlagenen Wege, welches die Nation so gross gemacht hat. Allein dieser Zug in dem englischen Charakter bedingt auch, dass die Jugend jenes Landes darauf hingewiesen ist, schnell zu lernen und das Erlernte unmittelbar für das Leben zu verwerthen.

Wie ganz anders unsere jungen deutschen Akademiker, diejenigen zumal — und sie bilden ja noch immer den Kern unserer Studirenden — welche eine reife Vorbildung mit auf die Hochschule bringen, eine Vorbildung, welche ihren Geist nach allen Richtungen entwickelt hat. Bei ihnen ist eine höhere, mehr ideale Auffassung der Dinge vorwaltend. Und diesem Umstande verdankt der deutsche Universitätslehrer die bevorzugte Stellung, deren er sich erfreut; dass seine Zuhörer von dem Bestreben erfüllt sind, nicht nur das Lehrobject sich anzueignen, sondern dasselbe auch zu durchdringen. Solche Schüler vermag der Lehrer bis an die äussersten Grenzen der Wissenschaft zu führen, in ihnen vermag er die Begeisterung für den weiteren Ausbau dieser Wissenschaft zu wecken. Wie reich und mannichfaltig die Früchte dieser Bestrebungen sich theilweise schon während ihres Aufenthaltes auf der Universität gestalten, dafür liefern die Doctor-Dissertationen ein erfreuliches Beispiel.

Ein deutscher Lehrer, der selbst von heiligem Feuer für seine Wissenschaft durchglüht ist, nur vor solchen Zuhörern wird er sich genügen.“

Kein Wunder, dass Auffassungen, wie sie sich in diesen Worten spiegeln und wie sie Magnus auf seiner ganzen Laufbahn geleitet haben, bei den Studirenden ein lebhaftes Echo finden, und zu dem schönen Verhältnisse zwischen Schülern und Lehrer führen mussten, welches ich in einem früheren Abschnitte dieser Skizze zu schildern versucht habe.

Die akademische Thätigkeit Gustav Magnus' hat sich in drei verschiedenen Formen geltend gemacht, in Vorlesungen, in Colloquien und in Anleitungen zur experimentalen Forschung. Seine Hauptvorlesungen waren, wie bereits erwähnt worden ist, Physik und Technologie. In den ersten Semestern nach seiner Habilitation, von Sommer 1832 bis Sommer 1833, hat er nur Technologie gelesen; seine erste Vorlesung über Physik fällt in das Wintersemester 1833—34, und von diesem Zeitpunkte an bis zu seinem Tode wechselte ohne Unterbrechung der Sommervortrag über Technologie mit der physikalischen Wintervorlesung; im Sommersemester 1869 hat er die Technologie zum neununddreissigsten Male vorgetragen; die Wintervorlesung 1869—70, die er nicht mehr vollenden sollte, ist die siebenunddreissigste über Physik gewesen. Neben diesen beiden grossen Collegien hat er noch vorübergehend (im Sommer 44 und 45) öffentliche Vorträge über die

Theorie des Galvanismus gehalten. Der Cyclus seiner berühmten physikalischen Colloquien beginnt im Jahre 1843; anfangs (1843 bis 45) hält er dieselben nur im Sommer, aber vom Jahre 1846 an folgen sie sich allsemesterlich bis zu seinem Tode. Die Experimentalübungen datiren vom Anbeginn seiner akademischen Laufbahn, allein da es Magnus erst in späteren Jahren gelingt, ein öffentliches Laboratorium zu erhalten, so tragen dieselben doch auch mehr einen privaten Charakter, indem er sich darauf beschränken muss, jungen Männern, welche er in den Vorlesungen als besonders strebsam und befähigt erkannt hat, sein Privatlaboratorium zu öffnen. Erst im Sommer 1863 bewilligt die Regierung einen Fond für die Begründung und eine jährliche Dotation für die Erhaltung eines physikalischen Laboratoriums, welches Magnus in dem von ihm bewohnten Hause 7 Kupfergraben einrichtet. Von diesem Zeitpunkte nehmen die Experimentalübungen mit der Oeffentlichkeit eine regelmässige Ausbildung und einen grösseren Umfang an.

Was nun zuerst die Vorlesungen anlangt, so erinnert sich Jeder, der Magnus hat reden hören, in wie hohem Grade ihm die Gabe der Mittheilung verliehen war; sein ernst-gediegener Vortrag zeichnete sich durch eine lichtvolle Klarheit aus, welche den schwierigsten Aufgaben der Darstellung gewachsen war. Von der eleganten, an englische Ausdrucksformen erinnernden Bildung kurzer Sätze, welche im Flusse der Rede ihm eigen war, erhält man kaum ein deutliches Bild aus der Abfassung seiner Abhandlungen, in denen er mehr vollendete Präcision und Deutlichkeit, als Grazie der Darstellung anstrebte. Seine Sprache war gewählt nicht gesucht, völlig frei von allem Ansatz zum Schwülstigen, jedes seiner Worte gehörte zur Sache; Niemand hasste mehr als er die Phrase, und jedwedes Haschen nach Effect war dieser einfachen Natur ganz und gar zuwider. Und derselbe edle Styl, der seinen Vortrag kennzeichnet, tritt uns aus der experimentalen Ausstattung seiner Vorlesungen entgegen. Ein enthusiastischer Freund des Versuchs, versagt er es sich nicht, die Aufmerksamkeit seines Zuhörers durch die gediegene Pracht der Erscheinungen zu fesseln, welche er ihm vorführt. Seine Instrumente, seine Apparate, alle Hilfsmittel, deren er sich bedient, stehen auf der Höhe der Zeit und sind stets das Beste, was für Kraft und Geld zu haben ist; und von der ausdauernden Sorgfalt, mit welcher alle für das Gelingen eines Versuches erforderlichen Bedingungen studirt werden, mit welcher der Versuch „durchprobt“ wird bis er „geht“, — seine Assistenten wissen davon zu erzählen. Aber wie überall, so hat er auch hier wieder das feine Maass gefunden; der schönste Versuch ist ihm immer nur Mittel zum Zweck und niemals überwuchert das Experiment die Wahrheit, welche mit seiner Hülfe zur Anschauung kommen soll. Mit bewundernswürdiger Selbstverläugnung wird der reizendste Apparat,

der eben mit grossen Kosten und noch grösserem Zeitaufwande fertig geworden ist, zur Seite geschoben, so bald sich die Erscheinung, um deren Veranschaulichung es sich handelt, mit einfacheren Mitteln hervorrufen lässt.

Wenn man sich der ganz besonderen Begabung erinnert, welche Magnus für die Construction von Apparaten besass, und der Sicherheit, mit der er experimentale Schwierigkeiten beherrschte, wie sie uns aus jeder seiner Arbeiten entgegen treten, und dass dieses Talent mit Vorliebe und unter den glücklichsten äusseren Bedingungen, während einer so langen Reihe von Jahren im Interesse seiner Vorlesungen geübt ward, so ist es in der That zu bedauern, dass er so wenige der auf diesem Felde gesammelten Erfahrungen veröffentlicht hat. Hoffentlich hat sich die Tradition derselben bei seinen zahlreichen Schülern erhalten. Einige wenige seiner reizenden Versuche und seiner trefflichen Apparate sind indess bereits allgemeiner bekannt geworden. So mag hier, was Vorlesungsversuche angeht, an die schöne Beobachtung erinnert werden, dass sich die an den Polen eines Magneten haftende Eisenfeile entzünden lässt. Der Feuerregen, welchen der brennende Eisenbart, beim Schwingen des Magneten in der Luft, entsendet, fehlt in keiner chemischen Vorlesung mehr, so dass wir Magnus schon beim Eintritt in unsere Wissenschaft gleich auf der Schwelle begegnen. Von seinen Instrumenten verdient hier, neben den schon in den Auszügen aus seinen Arbeiten genannten, noch besonders des schönen Compressionsapparates gedacht zu werden, welcher besser als jeder andere geeignet ist, in Vorlesungen die Volumveränderung der Gase bei verändertem Druck zu zeigen. Die Gase sind in graduirten Röhren über Quecksilber abgesperrt, und Wanne mit Röhren befindet sich in einem grossen, starken, verschliessbaren Glas-cylinder, in welchen man mittelst einer Druckpumpe Wasser einpumpen kann. Ein Luftmanometer giebt den Druck an, während wir die Volumveränderung der Gase an den in den Glasröhren aufsteigenden Quecksilbersäulen direct beobachten. Der Apparat dürfte wohl in keinem physikalischen Cabinette mehr fehlen.

Die reiche Erfahrung in der Herstellung chemischer und physikalischer Apparate, in der Einrichtung gewerblicher Anlagen, überhaupt in der Lösung aller constructiven Aufgaben, welche Magnus gesammelt hatte, ist auch vielen Anderen zu Gute gekommen. In einer Unzahl von Fällen ist sein Rath eingeholt worden, welchen der uneigennützigste Mann stets mit der grössten Bereitwilligkeit ertheilte. Wie oft hat der Verfasser dieser Skizze werthvolle Fingerzeige von seinem Freunde erhalten! Während die Dispositionen für die neuen Laboratorien in Bonn und Berlin getroffen wurden, wie oft ist in zweifelhaften Fällen seine Stimme entscheidend gewesen! Und wenn es sich um die Beschaffung von Apparaten handelte, in wie

vielen Fällen hat auch hier wieder die erprobte Sachkenntnis von Magnus den Ausschlag gegeben! Der werthvolle Hilfe, welchen er dem Verfasser noch vor Kurzem erst bei der Konstruktion eines einfachen für gasometrische Zwecke bestimmten Kathetometers geleistet hat, muss hier noch mit besonderem Danke gedacht werden:

Die grosse Sorgfalt, mit welcher Magnus der experimentalen, überhaupt der illustrativen Ausstattung seiner Vorlesungen oblag, zeigt deutlich, wie wenig im naturwissenschaftlichen Unterricht der mündliche Vortrag ihm ausreichend erschien. Von dieser Auffassung geleitet, war er schon frühzeitig bedacht gewesen, den Nutzen seiner technologischen Vorlesungen für die Zuhörer dadurch zu erhöhen, dass er ihnen Gelegenheit verschaffte, gewerbliche Anlagen und industrielle Werkstätten zu besuchen. Zu dem Ende pflegte er mit ihnen regelmässige, technologische Ausflüge, theils in Berlin, theils in der Umgegend zu unternehmen. Sehr bescheiden in ihren Anfängen, hatten diese Excursionen, als seine Beziehungen zu den Fabrikanten sich erweiterten, zumal aber als er die grosse Mehrzahl der Berliner Industriellen seine Schüler nennen durfte, allmählich eine Ausdehnung und Bedeutung gewonnen, welche diesem Systeme des technologischen Unterrichtes einen weit über die Grenzen Deutschlands hinausgehenden Ruf verschafften. Wie sehr aber auch Magnus, ganz abgesehen von äusseren Hilfsmitteln, welche ihm glückliche Verhältnisse boten, der Mann war, einen so seltsam aus den heterogensten Bestandtheilen zusammengesetzten Complex des Wissens, wie die Technologie, geistig zu bewältigen und zu einem wissenschaftlichen Ganzen zu verschmelzen, dies muss Jedem einleuchten, der seine umfangreichen Forschungen auch nur flüchtig überblickt hat. Wenige Vorlesungen dürften bei den Zuhörern einen tieferen Eindruck hinterlassen haben, als die von Magnus. Viele seiner älteren Schüler, die jetzt grosse Stellungen in der Wissenschaft und der Praxis einnehmen — und ich darf hier Namen nennen, wie die meiner Freunde W. Siemens und F. Varrentrapp — sprechen noch heute, nach so vielen Jahren, mit dem lebhaftesten Danke von den vielseitigen Anregungen für's Leben, welche sie aus diesen Vorlesungen mitgenommen haben.

Die technologischen Excursionen und der lebhafte Verkehr zwischen Lehrer und Schülern, welcher sich aus ihnen entfaltete, waren es, welche in Magnus zuerst den Wunsch rege machten, auch seine physikalischen Zuhörer, oder wenigstens einen Theil derselben, in ein engeres Verhältniss an sich heranzuziehen. Das Jahr 1843 brachte diesem langgehegten Wunsche Erfüllung. Im Sommer des genannten Jahres hatte sich um Magnus ein Kreis ausgezeichneter junger Männer geschaart, wie sie sich bei grosser Verschiedenheit der speciellen Studien gleichwohl in dem Streben nach einer vollendeten physikalischen Durchbildung geeinigt, nicht leicht auf einer Hochschule wieder zu-

sammenfinden dürften. Diesen schlug Magnus eine wöchentliche Zusammenkunft in seinem Hause vor, um physikalische Fragen im Allgemeinen, besonders aber alle neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Physik zu besprechen, daher der Name physikalische Colloquien, welchen diese Zusammenkünfte alsbald annahmen. Der Verfasser dieser Skizze, dem die Magnus'schen Zuhörerlisten vorliegen, kann es sich nicht versagen, die Namen der zehn Theilnehmer anzuführen, welche sich an dem dritten Dienstage des Aprils genannten Jahres unter Magnus' Aegide zu dem ersten dieser Colloquien versammelten. Ich finde die Namen von Bärensprung, Wilhelm Beets, Emil du Bois-Reymond, Ernst Brücke, Rudolf Clausius, H. Eichhorn, Fabian von Feilitzsch, Wilhelm Heintz, Gustav Karsten, Vettin. Nicht weniger als acht von den zehn nehmen im Augenblick hervorragende Stellungen an deutschen Universitäten oder höheren Unterrichtsanstalten ein!

Diese unter so glücklichen Vorbedeutungen begonnenen physikalischen Abende erwiesen sich alsbald von dem allergrössten Nutzen für sämtliche Betheiligte. Dem Verfasser dieser Skizze ist es nicht vergönnt gewesen, den Colloquien beizuwohnen, aber er hat sehr oft Gelegenheit gehabt, mit Chemikern und Physikern zu verkehren, welche sich in freudiger Dankbarkeit der Theilnahme an diesen Vereinigungen erinnern. Viele versichern, dass sie dem freundschaftlichen Verkehre mit Magnus in den Colloquien die ersten tieferen Einblicke in die Aufgabe des physikalischen Studiums verdanken, und dass sie in ihnen die fruchtbringendsten Anregungen für die Wissenschaft erhalten haben. Wie sehr dieser colloquiale Verkehr einem wahren Bedürfnisse entsprach, ergibt sich recht deutlich aus dem Umstande, dass schon bald nach Eröffnung desselben die schönen durch ihn erzielten Erfolge bei einigen der früheren Theilnehmer den Gedanken weckten, zu einem ähnlichen wissenschaftlichen Vereine auf breiterer Grundlage zusammenzutreten. So entstand im Jahre 1845 die Berliner Physikalische Gesellschaft, deren fünfundzwanzigjähriges Bestehen im Anfange dieses Jahres in so heiterer Weise gefeiert worden ist. Den physikalischen Colloquien hat die Gründung dieser Gesellschaft, welche umfangreichere Aufgaben verfolgt, keinen Abbruch gethan, denn nach wie vor finden wir eine sich stets gleichbleibende rege Betheiligung. Die mir vorliegende Liste der Theilnehmer, welche mit den März 1843 beginnt und bis zum Februar 1870, also fast bis zum Tode Magnus', reicht, mithin einen Zeitraum von siebenundzwanzig Jahren umfasst, enthält nicht weniger als 268 verschiedene Einzeichnungen, und wenn wir in diesem Verzeichnisse, neben denen der bereits genannten ersten Theilnehmer an dem Colloquium, die Namen von Männern finden wie Baeyer, Clebsch, Kirchhoff, Knoblauch, Kundt, Paalzow, Quincke, vom Rath, R. Schneider, R. Weber, Wiedemann,

Wüllner und so vieler Anderer, so erhellt aus dieser glänzenden Liste zur Genüge, welchen Einfluss die Lehrthätigkeit unseres Freundes auf den Fortschritt der Wissenschaft geübt hat. Für Magnus sind übrigens diese Colloquien eine Quelle der reinsten Freude gewesen. Er fühlte sich wohlthuend berührt von dem erfrischenden Hauche, welcher ihn aus dem Verkehr mit strebsamen jungen Männern anwehte; aber auch der wissenschaftliche Gewinn, den ihm seine physikalischen Abende brachten, darf nicht gering angeschlagen werden. Im Anfange des Semesters wurden die Rollen vertheilt; ein jedes der Mitglieder übernahm es, über einen Theil der neuen Erscheinungen auf dem Gebiete der Physik ein Referat zu liefern, in welchem sich die neuen Erfahrungen an das bereits Bekannte anlehnten. Für diesen Zweck besorgte Magnus mit grosser Sorgfalt die nöthige Literatur, und da der ganze Charakter der Vereinigungen Unwissenheit und Unfleiss ausschloss, so war mit einiger Sicherheit darauf zu rechnen, dass, nach mehrwöchentlicher Vorbereitung, in der zum Vortrage anberaumten Sitzung eine werthvolle Arbeit zum Vorschein kam. An den Vortrag reihte sich alsdann eine vollkommen ungezwungene, belebte Discussion, an der sich auch die Schüchternsten oft und gern beteiligten. Magnus pflegte zu sagen, dass er aus den Colloquien mindestens eben so viel lerne, wie seine jungen Freunde. Daher denn sein nie müde werdendes Interesse an diesen physikalischen Vereinigungen. Am Dienstag Abend war er für jeden Nichtcolloquenten vollkommen unzugänglich; ich glaube nicht, dass er im Laufe eines Vierteljahrhunderts das Colloquium mehr als ein halbes Dutzend mal ausgesetzt hat.

Dass Magnus neben seinen experimentalen Studien, neben seinen unausgesetzten Vorlesungen und Colloquien auch noch gleichzeitig eine grossartige Wirksamkeit als Leiter eines chemischen und physikalischen Laboratoriums ausüben konnte, bezeugt auf's neue die unerschöpfliche Arbeitskraft des Mannes, aber auch die stramme Oekonomie, mit welcher er seine Zeit einzutheilen wusste. Zwar war es kein ausgedehntes Laboratorium, dem er vorstand, zwar waren es niemals Viele, die gleichzeitig unter seiner Führung arbeiteten, aber nichtsdestoweniger häuften sich eigenthümliche Schwierigkeiten, unter denen er diese Aufgabe zu lösen hatte. Wie in allen andern, so war er auch in dieser Phase seiner akademischen Laufbahn fast ausschliesslich auf eigene Mittel angewiesen. Die ihm zur Verfügung stehenden Räume waren verhältnissmässig beschränkt, und da sie für die Zwecke, denen sie dienen mussten, nicht ursprünglich bestimmt gewesen, auch in anderer Beziehung ganz unzureichend. Bedenkt man ferner, dass die meisten seiner Laboranten mit Experimentaluntersuchungen beschäftigt waren, bei deren Ausführung sie jeden Augenblick in der Erfahrung des Lehrers Rath und Hülfe zu suchen hatten, end-

lich, dass die Fragen, deren Lösung sie anstrebten, wiederum, wie Magnus' eigene Forschungen, den verschiedensten Gebieten der Chemie und Physik angehörten, so sind wir erstaunt, wie der vielbeschäftigte Mann auch diesen Anforderungen nach allen Richtungen Genüge leistete. Die Zahl der aus seinem Laboratorium hervorgegangenen Originalabhandlungen beläuft sich auf nicht weniger als 77, von denen 29 der früheren Periode angehören, in welcher er kaum mehr als zwei oder drei Schüler gleichzeitig aufzunehmen im Stande war; während 48 in den letzten sieben Jahren entstanden sind, seit sich die äusseren ihm zu Gebote stehenden Mittel durch die Begründung des physikalischen Laboratoriums wesentlich erweitert hatten*).

Unter diesen letzteren möge es genügen, auf die schönen kristallographisch-optischen Forschungen von Groth, auf die zahlreichen und wichtigen akustischen Arbeiten von Kundt und von Warburg, auf die verschiedenen chemischen Abhandlungen von Schultz-Sellack hinzuweisen. Von den aus früherer Zeit stammenden Untersuchungen finden wir werthvolle chemische Arbeiten von Beetz über Kobaltverbindungen, von Rüdorf über Gefrieren und über Kältemischungen, von R. Schneider über Wismuthverbindungen und über das Atomgewicht des Wismuths, von Unger über das Xanthin, von Vögeli über die Phosphorsäure-Aether, von R. Weber über Aluminiumverbindungen und Wärmeentwicklung bei Molecularveränderungen, endlich die wichtigen Versuche von Wiedemann über den Harnstoff, welche bekanntlich zur Entdeckung des Biurets geführt haben. Auch verschiedene ausgezeichnete physikalische Untersuchungen, so die von Tyndall über Diamagnetismus und über die Polarität des Wismuths, so die von Wüllner über die Spannung der Dämpfe aus Salzlösungen, gehören dieser früheren Periode an. Unter den Arbeiten der frühesten Zeit begegnen wir auch einer Untersuchung des berühmten Naturforschers, welchem die ehrenvolle Aufgabe zu Theil geworden ist, uns Gustav Magnus an der hiesigen Hochschule zu ersetzen. Die ersten Untersuchungen von Hermann Helmholtz, die Versuche über Fäulniss, sind in dem Laboratorium seines Vorgängers ausgeführt worden.

Wenn wir die grossartige akademische Wirksamkeit des Mannes überblicken, wie sie uns aus den gegebenen Andeutungen, obwohl immer nur sehr unvollkommen entgegentritt, so werden wir uns stets erinnern,

*) Die Herren Professoren R. Weber und A. Kundt, beide früher während mehrerer Jahre Assistenten bei Magnus, haben die Güte gehabt, Verzeichnisse aufzustellen, ersterer von den der früheren Periode angehörenden, letzterer von den im physikalischen Laboratorium ausgeführten Arbeiten. Diese Verzeichnisse, für welche ich den genannten Herren zu bestem Danke verpflichtet bin, sind am Schlusse angefügt.

wie vielen Dank ihm unsere Universität schuldet. Die Berliner Hochschule hat sich des seltenen Glückes erfreut, dass in ihrem Schoosse zwei Koryphäen der Wissenschaft wie Magnus und Dove, während eines mehr als ein Menschenalter umfassenden Zeitraumes, an der Spitze der physikalischen Studien gestanden haben, während gleichzeitig in den angrenzenden Wissenschaften nicht minder hervorragende Gelehrte wirkten, wie Mitscherlich, Heinrich und Gustav Rose auf dem Felde der Chemie, wie Dirichlet, Jacobi und später Kummer, Weierstrass und Kronecker auf mathematischem Gebiete. Kein Wunder, dass sich unter den Auspicien von Magnus und Dove, denen solche Kräfte gesellt waren, in Berlin schon seit Decennien eine blühende Pflanzschule der Physik entfaltet hat, deren Jünger bereits über alle Theile Europas verbreitet sind.

Dass einem Leben, welches seine höchste Befriedigung im Dienste der Wissenschaft fand, der Dank der Wissenschaft nicht vorenthalten blieb, braucht kaum gesagt zu werden. Die Akademien und gelehrten Gesellschaften Deutschlands sowohl als des Auslands wetteiferten, Magnus unter ihre Ehrenmitglieder aufzunehmen. Am 30. April 1863 wurde er zum auswärtigen Mitgliede der *Royal Society*, am 13. Juni 1864 zum Correspondenten der französischen Akademie der Wissenschaften erwählt. Auch Ehrenbezeugungen anderer Art haben ihm nicht gefehlt; mit Titeln und Orden ist er reichlich bedacht worden. Deutsche Fürsten, die als Jünglinge seine Schüler waren, haben sich als Männer geehrt, indem sie ihn mit Auszeichnungen überhäufeten. In Erz und Marmor sind seine Züge verewigt worden. Schon prangt sein Bildniß neben denen Liebig's, Bunsen's, Dove's in der Festhalle des neuen rheinischen Polytechnicums, welches an der westlichen Marke unseres Vaterlandes noch in diesen Tagen erst vollendet worden ist, und ehe viele Monate vergehen, werden wir seine Marmorbüste in der Aula der Hochschule aufstellen, der er so viele Jahre hindurch seine besten Kräfte gewidmet hat.

Werfen wir noch einen Abschiedsblick auf das schöne Leben, dessen Bild sich vor unsern Augen entrollt hat! Angesichts der grossen Erfolge, welche die Arbeiten des Gelehrten krönten, theilen wir Alle

die frohe Ueberzeugung, dass der Name GUSTAV MAGNUS unter denen der hervorragenden Forscher unseres Jahrhunderts in dem Buche der Geschichte für alle Zeiten verzeichnet ist. Aber wenn wir mit gerechtem Stolze auf die glänzende wissenschaftliche Laufbahn unseres heimgegangenen Vereinsgenossen zurückschauen, so wollen wir uns doch stets auch des bescheideneren, aber wahrlich nicht minder beidenswerthen Ruhmes erinnern, welchen ihm die Tugenden des Mannes in so reichem Maasse erwarben, dass sein Andenken wie ein theures Kleinod von Schülern und Freunden in dankbarem Herzen bewahrt wird.



Wissenschaftliche Untersuchungen aus Magnus' Privat-
Laboratorium.

- Beetz, Ueber Umwandlung von Talg in Stearin. Pogg. Ann. LIX. 111. (1843).
Ueber Kobaltverbindungen. Pogg. Ann. LXI. 472. (1844).
- Brunner, Dichte des Eises. Pogg. Ann. LXIV. 118. (1845).
Ueber Cohäsion der Flüssigkeiten. Pogg. Ann. LXX. 481. (1847).
- Eichhorn, Ueber das Fett der Kartoffel. Pogg. Ann. LXXXVII. 227. (1852).
- Helmholtz, Ueber Fäulniss. J. Pr. Chem. XXXI. 420. (1844).
- Heusser, Krystallographische Untersuchung der Salze der Citronensäure. Pogg. Ann. LXXXVIII. 121. (1853).
Dispersion der optischen Axen in monoklinometrischen Krystallen. Pogg. Ann. XCI. 497. (1854).
- Hochstetter, Ueber Bleiweissbildung. J. Pr. Chem. XXVI. 338. (1842).
Ueber verschiedene Erscheinungen bei der Darstellung des Zuckers. J. Pr. Chem. XXIX. 1. (1843).
- Rüdorf, Ueber das Gefrieren von Salzlösungen. Pogg. Ann. CXIV. 63. (1861). Pogg. Ann. CXVI. 55. (1862).
Ueber Kältemischungen aus Schnee und Salzen. Pogg. Ann. CXXII. 337. (1864).
- R. Schneider, Aequivalent des Wismuths. Pogg. Ann. LXXXII. 363. (1851).
Ueber Wismuthoxydul. Pogg. Ann. LXXXVIII. 45. (1853).
Ueber Kupferwismuthglanz. Pogg. Ann. XC. 166. (1853).
Ueber Schwefelwismuth. Pogg. Ann. XCI. 404. (1854).
- Tyndall, Diamagnetismus. Pogg. Ann. LXXXIII. 384. (1851).
Polarität des Wismuths. Pogg. Ann. LXXXVII. 189. (1852).
- Unger, Ueber Xanthin. Pogg. Ann. LXII. 158. (1844) u. LXV. 222. (1845).
- Vögeli, Verbindungen von Phosphorsäure und Aether. Pogg. Ann. LXXV. 282. (1848).
- R. Weber, Ueber Jodaluminium. Pogg. Ann. CI. 465. (1857).
Ueber Brom- und Chloraluminium. Pogg. Ann. CIII. 259. (1857).
Ueber Wärmeentwicklung bei Molecularveränderungen des Schwefels und des Quecksilberjodids. Pogg. Ann. C. 127. (1857).
Ueber Verbindungen des Chloraluminiums mit Chlorschwefel und Chlorselen. Pogg. Ann. CIV. 421. (1858).
- Wiedemann, Ueber Harnstoff. Pogg. Ann. LXXIV. 67. (1848).
- Wüllner, Ueber die Spannung der Dämpfe aus Salzlösungen. Pogg. Ann. CIII. 529. (1858) und Pogg. Ann. CV. 85. (1858).

Wissenschaftliche Untersuchungen aus dem physikalischen
Laboratorium.

- Avenarius, die Thermoelektricität ihrem Ursprung nach als identisch mit der Contactelektricität betrachtet. Pogg. Ann. CXIX. 406 u. 637. (1863).
- Buliginisky, Untersuchungen über die Capillarität einiger Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen. Pogg. Ann. CXXXIV. 440. (1868.)
- Deite, *Qua vi sit temperatura in luminis polarisati planitie liquoribus rotata.* *Dissertatio. Vratislaviae.* (1864).
- v. Eecher, Ueber die Benutzung des Eisenchlorids zu galvanischen Säulen. Pogg. Ann. CXXIX. 93. (1866).
- Feussner, Absorption des Lichtes bei veränderter Temperatur. Berlin. Monatsb. 1865. 144.
- Glan, Ueber die absoluten Phasenänderungen durch Reflexion, Dissertation. Jan. 1870.
- Ueber die Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. CXXXXI. 59. (1870).
- Groth, Beiträge zur Kenntniss der überchlorsauren und übermangansauren Salze. Pogg. Ann. CXXXIII. 198. (1868).
- Krystallographisch-optische Untersuchungen. Pogg. Ann. CXXXV. 647. (1868).
- Isodimorphie der arsenigen und antimonigen Säure. Pogg. Ann. CXXXVII. 414. (1869).
- Ueber Krystallform und Circularpolarisation und über den Zusammenhang beider beim Quarz und überjodsäuren Natron. Pogg. Ann. CXXXVII. 488. (1869).
- Ueber den krystallisirten Kainit von Stassfurt. Pogg. Ann. CXXXVII. 442. (1869).
- Ueber das schwefels. Amarin. Ann. Chem. Pharm. CLII, 122. 1869.
- Ueber die Isomorphie der Verbindungen des Quecksilbers mit 2 At. Chlor, Brom, Jod, Cyan. Berichte der Deutsch. Chem. Ges. 1869, 574.
- Ueber den Topas einiger Zinnerzlagerstätten. Zeitschr. d. Deutsch. Geolog. Ges. 1870, 381.
- Ueber die Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen. Pogg. Ann. CXLI. 81. (1870).
- Kiessling, Ueber die Schallinterferenz der Stimmgabel. Pogg. Ann. CXXX. 177. (1867).
- Kundt, Ueber Depolarisation. Pogg. Ann. CXXIII. 385. (1864).
- Doppelbrechung des Lichtes in tönenden Stäben. Pogg. Ann. CXXIII. 541. (1864).
- Besondere Art der Bewegung elastischer Körper auf tönenden Röhren und Stäben. Pogg. Ann. CXXVI. 513. (1865).
- Neue Art akustischer Staubfiguren. Pogg. Ann. CXXVII. 497. (1866).
- Erzeugung von Klangfiguren in Orgelpfeifen und Wirkung tönender Luftsäulen auf Flammen. Pogg. Ann. CXXVIII. 337. (1866).
- Beobachtung der Schwingungsform tönender Platten durch Spiegelung. Pogg. Ann. CXXVIII. 610. (1866).
- Erzeugung von Tönen durch Flammen, Pogg. Ann. CXXVIII. 614. (1866).
- Ueber die Schallgeschwindigkeit der Luft in Röhren. Pogg. Ann. CXXXV. 337. (1868).
- Ueber die Erzeugung stehender Schwingungen und Klangfiguren in elastischen und tropfbaren Flüssigkeiten durch feste tönende Platten. Berlin. Monatsb. 1868. 125.
- Lindig, Ueber die Abänderung der elektromotorischen Kraft durch die Wärme. Pogg. Ann. CXXIII. (1864).

- Ludtge, Ueber den Einfluss mechanischer Veränderungen auf die magnetische Drehungsfähigkeit einiger Substanzen. Pogg. Ann. CXXXVII. 271. (1869).
- Ueber die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander. Pogg. Ann. CXXXVII. 362. (1869).
- Ueber die Spannung flüssiger Lamellen. Pogg. Ann. CXXXIX. 620. (1870).
- Overbeck, Ueber die sogenannte Magnetisirungsconstante. Pogg. Ann. CXXXV. 74. (1868).
- Schultz-Sellack, Ueber die sauren und übersauren Salze der Schwefelsäure. Pogg. Ann. CXXXIII. 187. (1868).
- Ueber den Durchgang der Elektrizität durch verdünnte Luft. Pogg. Ann. CXXXV. 249. (1868).
- Ueber den Erstarrungspunkt der Bestandtheile flüssiger Mischungen. Pogg. Ann. CXXXVII. 247. (1869).
- Ueber den Gefrierpunkt des Wassers aus wässrigen Gasauflösungen und die Regelation. Pogg. Ann. CXXXVII. 252. (1869).
- Diathermansie einer Reihe von Stoffen für Wärme geringer Brechbarkeit. Pogg. Ann. CXXXIX. 182. (1870).
- Ueber die Modificationen des Schwefelsäureanhydrids. Pogg. Ann. CXXXIX. 480. (1870).
- Ueber die Farbe des Jods. Pogg. Ann. CXL. 334. (1870).
- Ueber die Wärmewirkung an der Grenzfläche von Elektrolyten. Pogg. Ann. CXLI. (1870).
- Villari, Ueber die Aenderung des magnetischen Momentes, welche der Zug und das Hindurchleiten eines galvanischen Stromes in einem Stab von Stahl oder Eisen erzeugt. Pogg. Ann. CXXVI. 513. (1865).
- Warburg, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Elektrolyse. Pogg. Ann. CXXXV. 114. (1868).
- Ueber tönende Systeme. Pogg. Ann. CXXXVI. 89. (1869).
- Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in weichen Körpern. Pogg. Ann. CXXXVI. 285. (1869).
- Ueber Erwärmung fester Körper durch das Tönen. Pogg. Ann. CXXXVII. 632. (1869).
- Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände. Pogg. Ann. CXXXIX. 89. (1870).
- Ueber den Einfluss tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens. Pogg. Ann. CXXXIX. 499. (1870).
- Ueber den Ausfluss des Quecksilbers aus gläsernen Capillarröhren. Pogg. Ann. CXXXX. 367. (1870).

Autoren-Register.

A.

- Ador, E., Ptalyl 511.
Ador, E. u. Oppenheim, A., Sulfo-
benzoesäure 738.
Aguiar, A. de, Von den Dinitro-
naphthalinen α u. β derivirende Dia-
mine 27.
Alberti u. Vannuccini, Entstehung
von Jodsäure nach Millon's Ver-
fahren 205.
Alexejeff, P. Azonaphtalin 868.
Amato, Einwirkung von Aethyliden-
chlorür auf Aldehyd 367.
Amaury u. Jamin, Spec. Wärme
von Gemischen von Alkohol und
Wasser 677.
Andrews, Condensation von Gasen
841.
Ansell, G. F., Eisen u. Stahl 365.
Armstrong, E., Einw. von SO_3 auf
 CCl_4 , CS_2 , PCl_3 u. s. w. 730.

B.

- Baeyer, A., Mesohydromellithsäure u.
Tetrahydrophthalsäure 61. Wasserent-
ziehung und ihre Bedeutung für das
Pflanzenleben 63. Gährungserschei-
nungen 70.
Baeyer, A. und Emmerling, A.,
Reduction des Isatins zu Indigblau
514.
Ballo, M., Zur Geschichte des Naph-
tylamins 288. 673. Die aus Rosa-
nilinsalzen und Bromnaphthalin oder
Naphtylamin derivirenden Farbstoffe
676.
Balmain, W. H. u. Menzies, Auf-
bewahren von Schwefelsäure (Patent)
838.
Bardy, Ch., Darstell. v. Farbstoffen
(Patent) 838.
Bardy, C., A. Poirrier, C. Lauth,
„Grüne Farbe“ (Patent) 807.
Bastian, Keime organischen Lebens
bei hoher Temperatur lebensfähig er-
halten 371. 733.
Bauer, Verdauung von Cellulose bei
Kaninchen 423.
Bauer, A., Legirung des Bleies mit
Platin 836.
Béchamp, Umwandlung von Albumin
durch übermangansaures Kali 431.
Gährung zweibasischer Säuren, Dar-
stellung von Pyroweinsäure 504.
Alkohol. Gährung von essigs. Na.,
oxals. Amm. u. destillirtem Wasser
805.
Behr, Arno, Vierfach phenylirtes
Aethylen 751.
Beilstein, Methode zur Wiederge-
winnung des Jods aus Rückständen
624.
Beilstein, F. Kuhlberg, A., Ortho-
nitrotoluidin u. -toluol. Acetorthoto-
luid 98. Isomere Toluolderivate 202.
624.
Beketoff, Cyanocyanid 872.
Bender, C., Hydrate d. Magnesiaoxy-
chlorids 932.
Berthelot, Oxydation des Acetylens
u. Allylens 142. Trichlorhydrin u.
dessen Isomere 416. Einwirkung
von Phosgen auf Kohlenwasserstoffe
419. Wärmeuntersuchungen über die
verschiedenen Zustände des Schwefels
502. Tribromhydrine 682.
Bill, J., Gährung 628.
Bischoff, C., Einw. v. Chlor auf Blau-
säure in alkohol. Lösung 760.
Blomstrand, C. W., Eigenschaften
der Elementaratome 320 ff. Bemerk-
ungen über die Elemente 533.

- Nekrolog auf C. Palmstedt 579.
Z. Kenntniss d. gepaarten Säuren d. Schwefels 957.
- Blondlot, schwarzer Phosphor 430.
- Boillot, Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff mittelst des elektrischen Funkens 100.
- Boisbaudran, Lecoq de, Lichtspectren 140. 503. Stickstoffspectrum 572.
- Bolas und Groves, Gewinnung von Brompikrin 370. Tetrabromkohlenstoff 371. 508.
- Bolley, A. P., Fälschung von Tuch und von Stärkemehl 808. Nitrierung arom. Körper in alkohol. Lösung (Dinitrophenol, Nitroanthracen) 809. 811.
- Borodin, Condensation des Valerianaldehyds 423.
- Borzicky, Ein neues Uran haltendes Mineral 307. 805.
- Bourgoin, Electrolyse verdünnter Salpetersäure 325.
- Brüggen, v. d., Einw. von Kalk und CaCl_2 auf α -Chlorpropionsäure 989.
- Brunner, H., Desoxalsäure 974.
- Buchanan, J. Y., Thebomilchsäure 182. Einwirkung von PCl_5 auf unterschwefligsaures Blei 485.
- Budde, E., Ueber die Naumann'sche Atomwärmelehre und Horstmann's Kritik ders. 726.
- Buff, H. L., Amidotoluylensulfosäuren 796.
- Bunge, N., Electrolyse chemischer Verbindungen 295. 911.
- Butlerow, A., Electrolyse der Valeriansäure; Butylen 95. Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol, neue Valeriansäure 422. Geringe Reaktionsfähigkeit des Phosgens (Zinkmethyl und Phosgen) 426. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 622.
- C.**
- Cahours u. Gal, Platinderivate von Phosphorbasen 501. 800.
- Cailletet, Condensation der Gase bei hohem Druck 618.
- Calvert, Crace, Oxydation d. Eisens 104. 213.
- Campani, Einw. v. pulvrigem Silber auf Quecksilberchloridlösung 204.
- Cannizzaro, S., Einw. von festem Chlorcyan auf Benzylalkohol 517.
- Carius, L., Bildung von Chlormaleinsäure aus Benzol 334. Darst. der Dibromessigsäure 336. Maleinsäure u. Phenakonsäure 337. Einw. von Br. auf Dichlorhydrin 393. Elementaranalyse 697.
- Carles, Zersetzungen der Oxalsäure bei 100° 802.
- Caro, H. und Graebe, C., Acridin 746.
- Caro, H., Graebe, C. und Liebermann, C., Fabrikation v. künstlichem Alizarin 359.
- Caron, Ursache des Sprühens von geschmolzenem Gufseisen 246. 677.
- Caventou u. Willm, Ueber CuHgJ_2 143.
- Cech, K. O., Ueber d. ersten böhmischen Diamant 145. Uranotil 145. 805.
- Champion u. Riche, Darstellung v. Tamtams 100.
- Chapman, Quantitative Bestimmung der in der Luft suspendirten Materie 148. Alkoholreactionen ebend. Darst. d. Schwefelsäureverbindungen der Alkoholradikale aus den entsprechenden Nitriten und SO_2 920. Ueberführung des Stickoxyds in Salpetersäure 922.
- Church, A., Turacin 459. Restormelit 506. Chalkophyllit 507. Neue Säure aus Cyclopia Vogelii 733.
- Clarke, F. W., Trennung des Zinns v. Antimon, Arsen, Molybdän 45.
- Claus, Ad., Feste Crotonsäure 180. Chem. Constitution d. Acrolein 404. Einw. v. Br. auf Dichlorhydrin 525. Einw. v. Chlorschwefel auf Anilin 527.

- Claus, C. F., Kohlensaures Kali (Patent) 41. Kohlensaures Natron (Patent) 366.
- Clemm, C., Die der Pikrinsäure u. dem Diphenol entsprechenden Haloidverbindungen und Derivate derselben 126.
- Clermont, de u. Fontaine, Einw. v. Phosgen auf Octylwasserstoff 505.
- Clermont, de u. Schützenberger, Einw. von Jodcyan auf Terpentinöl 575. 620.
- Cloëz, Reinigung d. Schwefelkohlenstoffs 35. Eucalyptol 418. Isomere der Cyanursäureäther 619.
- Collin, A. Z., Oxalsaure Doppelsalze d. Aluminiumoxyds 315.
- Colly, Einw. einiger Haloide u. Chloride auf Glycose 212.
- Contaret, Künstliche Verdauung d. Stärke d. Maltin 211.
- Corfield, Verwerthung v. Cloakenstoffen 916.
- Cossa, A., Einw. v. Aluminium auf Metallsalzlösungen 203. 368. Düngeranalyse 204. Aluminiumamalgam 368.
- Cottini u. Fantogini, Unterschied vom ächten und gefälschten Rothwein 914.
- Crafts, Arsenikäther 620.
- Crafts u. Friedel, Ch., Titanäther 680.
- Czumpelik, Ed., Nitrobenzylecyanid u. amidirtes Benzylecyanid 472. Derivate der Cuminsäure 476. α Cymol 481.
- D.**
- Dale, J. G. u. Milner, E., Bleiweiss (Patent) 365.
- Dale, R. S. u. Schorlemmer, C., Farbe (verbesserte Darst. v. Alizarin) (Patent) 838.
- Darmstädter, L. u. Henninger, A., Eine neue organische Phosphorverbindung 179.
- Darmstädter, L. u. Nathan, R., Mononitro α -Naphthol 943.
- Daube, F. W., Curcumin 609.
- Deacon, Chlorfabrikation 874.
- Debray, Explosion bei Sauerstoff-Darstellung 247. Einfluss des Quecksilbers bei Silberproben 324. Prüfung quecksilberhaltigen Silbers 429. Löslichkeit von AgBr, AgJ, AgCl und Quecksilberchlorür in Quecksilberoxydsalzen 504.
- De-Negri, A., Verbesserter Apparat zur Messung der Dichten von Gasen 913.
- Deschamps, Saures weinsaures Manganoxydkali 428.
- Descloizeaux, Drehungsvermögen hexagonaler u. cubischer Körper in Lösung 622.
- Desnoyer u. St. Cl. Deville, Anwendung des „Gaize“ 326.
- Deville, St. Claire de, Entstehungszustand der Körper 37. 323. Ursache des Sprühens von geschmolzenem Platin 142. Einw. von Wasser auf Eisen 617. 622. 805. Wärmemessungsmethoden 621.
- Deville, St. Cl. de u. Desnoyer, Anwendung des „Gaize“ 326.
- Didierjean, Milch gegen Bleikrankheit angewendet 571.
- Ditte, Jodsäure 324. 502. Verbrennungswärme des Jods 502.
- Dittmar, W. u. Kekulé, A., Eine aromatische Glycolsäure 894.
- Divers, Verbindung von Kohlensäure mit Ammoniak und Wasser 369. Einw. von CaCl₂ auf Lösungen von kohlen. Ammon u. Natron u. carbaminsaures Ammon 575.
- Doer, W. H., Einw. v. Zinkstaub auf Nitronaphtalin 291.
- Dubrunfaut, Invertzucker 36.
- Duppa u. Frankland, Einwirkung von Na auf Essigäther 206.
- E.**
- Ebner, E. u. Kircher, S., Drucker-schwärze (Patent) 807.

- Elliott, A., Bestimmung d. Schwefels im Gusseisen 921.
- Emmerling, A. und Baeyer, A., Reduction des Isatins zu Indigblau 514.
- Emmerling, A. und Engler, C., Synthese d. Indigblau's 885.
- Engelhardt, A. u. Latschinow, P., Nitroderivate des Phenols 97. 423. 625. Chlornitrobenzole 200. Einfluss der Nitrogruppe 423.
- Engler, C. und Emmerling, A., Synthese des Indigblau's 885.
- Erlenmeyer, E., Synthese substituierter Guanidine 896. Säuren aus Gährungs-butylalkohol 897. Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs 899.
- Erlenmeyer, E. und Schneider, W. v., Bildungsweise der Acrylsäure 339.
- F.**
- Fantogini und Cottini, Unterscheidung des ächten vom gefälschten Rothwein 914.
- Fleury, Agaricinsäure 37.
- Flight u. Maskelyne, siehe Maskelyne u. Flight 39. 934.
- Follenius, Löslichkeit von CS_2 in Weingeist 981.
- Fontaine, Einw. v. Kaliumalkoholat auf dreifach gebromtes Aethylen 682.
- Fontaine u. Clermont, Einw. von Phosgen auf Octylwasserstoff 505.
- Fontaine u. Schützenberger, Zersetzung von gebromtem Aethylenbromid durch alkohol. Kali 505.
- Forbes, D. u. Price, A., Behandlung der Flüssigkeiten aus Abzugskanälen (Patent) 839.
- Frankland, Bestimmung d. NH_3 in d. Atmosphäre 328. Desinfection d. Kloakenwasser 571.
- Frankland und Duppa, Einw. von Natrium auf Essigäther 206.
- Franz, Benno, Zirkonium 58.
- Fremy, Salpetrige Säure. Einw. von salpetriger Säure u. arseniger Säure auf Natriumamalgam 99. 100. 622.
- Friedel, C., Einw. von Natrium auf Amyloxyd bei höherer Temperatur 420.
- Friedel, C. u. Crafts, Titanäther 680.
- Friedel, C. und Ladenburg, A., Silicopropionsäure 15.
- Friedel, C. u. Silva, Propylenchlorbromid 505.
- G.**
- Gaiffe, Ueberziehen mit Nickel 100.
- Gal u. Cahours, Platinderivate von Phosphorbasen 501. 800.
- Gal u. Gay-Lussac, Homologe der Wein- u. Aepfelsäure 619.
- Gaudin, Nachgemachte Edelsteine 35.
- Gautier, Jodoform mit PCl_3 behandelt 325. Albumin 802.
- Gay-Lussac u. Gal, Homologe der Wein- u. Aepfelsäure 619.
- Genz, B., Xylidinderivate 225.
- Gessert, J., Wiedergewinnung von Salpetersäure (Patent) 365.
- Gibbs, W., Ammoniak-Kobalt-Basen. 42.
- Girard, Aimé, Einw. v. H auf CS_2 326.
- Girard, A. C. u. de Laire, Farbstoffe (Patent) 808.
- Girard, A. C. u. Poulain, Legirung von Eisen mit Natrium und Kalium 505.
- Gladstone, Refractions-Aequivalente 208 247. 369.
- Glinsky, Einwirkung v. unterchloriger Säure auf Chlorvinyl (Chloraldehyd) 199. Hydrat d. Chloraldehyds 370.
- Gloves u. Bolas, Bereitung v. Brompikrin 370. Tetrabromkohlenstoff 371. 508.
- Glutz, L., Persulfocyanüre u. Pseudoschwefelcyan 343.
- Gobley, Einw. von NH_3 auf Lecithin 678.
- Gordon, Charles, Zur Geschichte der Platinbasen 174.
- Gore, Fluorsilber 38.

- Gorup-Besanez, v. u. Grimm, F., Synthese des Rautenöls 518.
- Grabowsky, Oxydation des Diäthyläthers und d. Amyläthyläthers 988.
- Graebe, C. und Caro, H., Acridin 746.
- Graebe, C. und Liebermann, C., Hochsiedende Destillationsproducte d. Steinkohlentheers 152. 742. Anthrachinon 634. Alizarin und Purpurin 636.
- Graebe, C., Liebermann, C. und Caro, H., Fabrication v. künstlichem Alizarin 359.
- Griess, P., Benz kreatin 703.
- Griffin, J. C., Gasofen 578.
- Grimaux, Derivate von Bichlorxytol 324. Toluylenglycol 679.
- Grimm, F. u. Gorup-Besanez, v., Synthese des Rautenöls 518.
- Groth, P., Beziehungen zwischen Krystallform und chem. Constitution bei einigen organischen Verbindungen 449.
- Gudkow, Untersuchung von Weizenkleie auf Furfurol 425.
- Gunning, J. W., Erklärung chemischer Erscheinungen nach mechanischen Principien 19.
- Gustavson, Chlorbor 426. Erhitzen von S mit CCl_4 989. Phosgen aus Soda und PCl_5 990.
- H.**
- Haarmann, W., Einw. d. Br. auf d. Aldehyd d. Aethylreihe 758.
- Habermann, J. u. Hlasiwetz, H., Zur Kenntniss einiger Zuckerarten 436.
- Hansen, Ch., Aethylverbindungen des Thalliums 9.
- Harcourt, Vernon, Bestimmung d. S im Leuchtgas 876. Ueberführung d. Stickoxyds in Salpetersäure 921. 922.
- Hargreaves, Chlorbereitung aus Eisenchlorid 875. Phosphorgewinnung aus Eisenschlacken 876.
- Haughton, Zusammensetzung von Graniten 371.
- Hautefeuille und Troost, Verbindungswärme des Bors und Siliciums 141.
- Heisch, Organismen im Brunnenwasser 629.
- Henneberg, W., Fehlerquelle beim Gebrauch des Pettenkofer'schen Respirationsapparats 408.
- Henninger, A. u. Darmstädter, L., Eine neue organische Phosphorverbindung 179.
- Henninger, A. u. Vogt, Derivate des Toluols 210.
- Henry, L., Glycerinderivate 298. 347. Durchsichtigkeit v. Schwefelblei 353. Aetherderivate mehratomiger Alkohole und Säuren 529. 704. Darst. organ. Chlor-Brom-Verbindungen 598. Tribromhydrin 601. 678. Chlorjod 892.
- Hermann, Methoden die Kohle im Eisen zu bestimmen 629.
- Hermes, O., Krystallisirtes Natronhydrat 122.
- Hesse, O., Paytin 178. Paricin 232. Opiumwachs 637.
- Heynemann, Metaparajodnitrotoluol aus Metanitroparatoluidin 203.
- Hidegh, C. u. Kekulé, A., Zur Kenntniss d. Azoverbindungen 233.
- Hlasiwetz, H., Constitution d. Kamphergruppe 539.
- Hlasiwetz, H. u. Habermann, J., Zur Kenntniss einiger Zuckerarten 456.
- Hoffmeister, W., Phenyläther und Diphenylenoxyd 747.
- Hofmann, A. W., Darstellung der Aethylamine im Grossen 109. Substituirte Melamine 264. Moleculargrösse des Chinons 583. Methylaldehyd 584. Aromatische Cyanate 653. Vorlesungsversuche 658. Aldehydgrün 761. Aethylenbasen 762. Einw. v. CN auf Anilin 763. Einw. v. CN auf Triphenylguanidin 764. Neue Klasse v. Cyansäureäthern 765.

- Neue Bildungsweise d. Isonitrile 766.
Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine 767. Reaction auf Chloroform 769. Reaction auf Cyanursäure 769. Einw. v. Essigsäure auf Phenylsenföhl 770. Zur Kenntniss des Phenylxanthogenamids 772. Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäther 776. Zur Geschichte der Nitrile 826. Denkschrift auf Magnus 993.
- Hofmann, A. W., u. Olshausen, Otto, Isomere der Cyanursäureäther 269.
- Hofmann, P. W., Schwefelsäurefabrication 5.
- Holbein, F., Conservirung von Thieren in Kreosotwasser 60.
- Hoppe-Seyler, F., Zersetzungsproducte des Haemoglobin 229.
- Horsley, J., Aufbewahren von Nitroglycerin (Patent) 41.
- Horstmann, Aug., Dampfspannung der Essigsäure 78.
- Houzeau, Untersuchung des in Rouen gefallenen Schnees. 247.
- Huber, C., Pyridincarbonensäure 849.
- Hunt, Sterry, Reactionen v. Kupferverbindungen 35.
- Hunter, John, Absorption von gemischten Dämpfen durch Kohle 104. Analysen von Seewasser 370.
- Hurter, Verhältniss von Zeit zu chem. Reaction durch mathematische Formeln ausgedrückt 875.
- I.**
- Ihre, K., Salze der Ueberjodsäure 316.
- Isambert, Dissociation d. Ammoniakverbindungen 246.
- Iwanof-Gajewsky, Curcumin 624.
- J.**
- Jaffé, B., Rufgallussäure 694.
- Jamin und Amaury, Specif. Wärme v. Gemischen v. Alkohol u. Wasser 677.
- Jandousch, giftiger Stoff in Aconitus Napellus L. 308.
- Jegoroff, Drehung der Polarisations-ebene des Lichts in Krystallen und Lösungen durch den Magneten 990.
- Jena, A., Benzilsäure 415.
- Jermolajeff u. Menschutkin, Chlor- und Jodacetamid 988.
- Jouglot, Platiniren von Gläsern 37.
- Judson, W. E., Zur Geschichte der Trichloressigsäure u. Trichlorcrotonsäure 758, 782.
- Judson, W. E. und Tiemann, F., Di- u. Tri-nitrite Benzoesäuren 223.
- K.**
- Kachler, J., Curcumin 713.
- Kekulé, A., Condensation der Aldehyde 135. Crotonsäuren 604.
- Kekulé, A. u. Dittmar, W., Eine aromatische Glycolsäure 894.
- Kekulé, A. und Hidegh, C., Zur Kenntniss der Azoverbindungen 283.
- Kekulé, A. und Zinke, Th., Ueber das sogen. Chloraceten 129. Polymere Modificationen des Aldehyds 468.
- Kircher, J. u. Ebner, E., Drucker-schwärze (Patent) 807.
- Klimenko, E., Einwirkung v. PCl_5 auf Pyrotraubensäure 465.
- Knop, W., Anwendung des unterbromigsauren Baryts als Reagens 91. Eiweisskörper 613. 969.
- Köhler, O. P., Werthigkeit des Natriums 235.
- König, J., Vorkommen u. Elementar-zusammensetzung d. Pflanzenwachses 566.
- Kolbe, H., Chemische Constitution der Harnsäure u. ihrer Derivate 183. Nekrolog auf O. L. Erdmann 374.
- Koninck, L. de, Saugapparat 286.
- Koninck, L. de u. Marquart, P. C., Bryonicin 281.
- Kopp, E., Nekrolog auf A. P. Bolley 813.
- Krämer, G., Nebenproducte bei der Fabrication des Chlorals 257. Neue Bildungsweise des Collidin 262.

- Krämer, G. u. Pinner, A., Destillationsproducte des Rohspiritus 75. Einw. v. Cl auf Aldehyd; ein neues Chloral 383. 790.
- Krasowski, Versuch zur Darst. von Quecksilberdiallyl 625.
- Küchenmeister, O., Nitronaphtolsäure 739.
- Kuhlberg, A. und Beilstein, F., siehe Beilstein, F. und Kuhlberg, A. 98. 202. 624.
- Kurbatoff u. Wroblevsky, Nitrobromtoluole 203.
- L.**
- Ladenburg, A. und Friedel, C., Silicopropionsäure 15.
- Ladenburg, A., Einwirkung von Natrium auf Essigäther 305. Zinnverbindungen 353. Zur Kenntniss des Stauatriäthyls 647.
- Laire, G. E. C. de u. A. C. Girard, Farbstoffe (Patent) 808.
- Lake, W. R., Natron u. Kali (Patent) 41. Fabrikation v. Bleiweiss (Patent) 365.
- Lallemand, Umformung des octaedrischen Schwefels in unlöslichen 140.
- Lamy, Dissociations-Thermometer 144.
- Latschinow, P. u. Engelhardt, A., Nitroproducte des Phenols 97. 423. 625. Chlornitrobenzole 200. Einfluss der Nitrogruppe 423.
- Laudrin, Theilung zweier Basen zwischen eine Säure 142.
- Lauth, C., Poirrier, A. u. Bardy, C., „Grüne Farbe“ (Patent) 807.
- Danzorenko, Sulfoacetensäure 988.
- Le Febre, Uebersättigung von Chlorcalciumlösungen 418.
- Lessen, E., Untersuchung d. Beeren v. Berberis vulgaris 966.
- Lenz, R., Galvanisch gefälltes Eisen 201.
- Letts, Constitution d. unterschwefligsauren Salze 922.
- Lex, R., Neue Reactionen d. Phenols 457.
- Lieben, Ad., Einw. v. Cl auf absoluten Alkohol 907.
- Lieben, Ad. u. Rossi, A., Normaler Butylalkohol 95. 205. Normaler Amylalkohol 915.
- Liebermann, C., Naphtazarin 905.
- Liebermann, C. und Graebe, C., Hochsiedende Producte des Steinkohlentheers 152. 742. Anthrachinon 634. Alizarin und Purpurin 636.
- Liebermann, C., Graebe, C. und Caro, H., Fabrication v. künstlichem Alizarin 359.
- Liebreich, O., Identität des Oxynurins mit dem Betain 161. Nekrolog auf A. F. G. Werther 372.
- Limpricht, H., Tetraphenol 90. Toluylendioxyd 397. Abkömmlinge der Muconsäure 671.
- Lockyer, N., Spectroscopische Betrachtung d. Sonne 578.
- Lubavin, N., Ueber Schiel's Chloralursäure 303.
- Lwow, G. M., Structur der isomeren Crotonsäuren 96. Isomerer Amylwasserstoff 426.
- M.**
- Maikopara, Aethylnaphtolsulfosäuren 424.
- Markownikow, Isojodpropyl, Oxalsäureäther u. Zink erhitzt (Oxisocaprylsäure, Oxisovaleriansäure) 421.
- Marquart, P. C., Polybromide der Tetrammoniumbasen 284.
- Marquart, P. C. u. Koninck, L. de Bryonicin 281.
- Martius, C. A. u. Mendelssohn-Bartholdy, P., Z. Kenntniss des Chlorals 443.
- Maskelyne u. Flight, Mineralien in einigen Meteoriten, Osbornit 39, basisch schwefelsaures Kupferoxyd 934. Opal. 935. Francolit; Epidot u. Serpentin 936. Vivianit 937. Cronstedtit 938. Pholerit 940.
- Maumene, Darstell. v. Hydroxylamin

140. Zersetzung d. oxalsauren Blei's
 143. Invertzucker 209. Einw. von
 Chloral auf Anilin 246. Silbernitrat
 durch Zuckerlösung nicht reducirt 506.
 Maxwell, Basis für Maasse und Ge-
 wichte 919.
 Melms, F., Azotoluol u. Abkömmlinge
 dess. 549. Einw. d. Cyansäure auf
 Acrolein 759.
 Mendelejeff, Metallammoniumverbin-
 dungen 422. Constitution der Poly-
 thionsäuren 870. Constitution salpe-
 trigs. Aether u. d. Nitrokörper 990.
 natürliches System der Elemente 990.
 Mendelssohn-Bartholdy, P. und
 Martius, C.-A., Z. Kenntniss des
 Chlorals 443.
 Menschutkin u. Jermolajeff Chlor-
 u. Jodacetamid 988.
 Menzies, W. u. Balmain, W. H.,
 Aufbewahren von Schwefelsäure. (Pa-
 tent) 838.
 Merz, V. u. Mühlhäuser, Darstel-
 lung d. Naphtoensäure im Grossen 709.
 Merz u. Weith, W., Regressivbildun-
 gen bei den trisubstituirten Guanidi-
 nen 25. Entstehungsverhältnisse der
 Monosulfosäuren d. Naphtalins 195.
 244. Schwefelharnstoff aus Phenyl-
 senföhl u. Amidobenzoensäure 244. Di-
 carboxylsulfocarbanilid 812. Thio-
 anilin 978.
 Meusel, E., Z. Kenntniss d. Jodide 123.
 Meyer, Synthese aromatischer Säuren
 112. 363. Constitution des Kamphers
 116. chem. Natur des Chloralhy-
 drats 445. Dibrombenzol 753.
 Mills, Coefficient d. chem. Thätigkeit
 für salpetersaure Salze 626.
 Milner, E. u. Dale, J. G., Bleiweiss
 (Patent) 365.
 Mohr, F., Basicität d. Säuren 555.
 Mond, L., Benutzung von Sodarück-
 ständen (Patent) 42. Wiedergewinnung
 d. Schwefels aus Alkalirückständen
 842.
 Morren, Brennbarkeit der Diamanten
 503.
 Mühlhäuser u. Merz, Darstell. der
 Naphtoensäure im Grossen 709.
 Müller, Alex., Methode der Genuss-
 wasseranalyse 689. 793. 881.
 Müller, Hugo, Absorption von CO₂
 in Wasser. Zersetzung von NaCl u.
 Bleichlorid durch Wasser 40.
 Müller, W., Leuchten d. Phosphors
 84.
 Mureton, Derivate der Dinitrobenzö-
 säure 625.
 Musculus, unlösliches Dextrin 430.
- N.**
- Nathan, R. und Darmstädter, L.,
 Mononitro-Naphtol 943.
 Naumann, A., Dampfdichte d. Essig-
 säure 702. Avogrado'sches Gesetz 862.
 Naumann, A. und Vogt, E., Nicht-
 existenz d. Chloreyanwasserstoffs 523.
- O.**
- Odet und Vignon, Chlorid des Ni-
 tryls 100.
 Odling, Platinverbindungen des NH₃
 682.
 Olshausen, O. u. Hofmann, A. W.,
 Isomere der Cyanursäure-Aether 269.
 Olsson, M., Präservirung animalischer
 und vegetabilischer Substanzen (Pa-
 tent) 364.
 Oppenheim, Alph., Umwandlung or-
 ganischer Jodide in Bromide 442.
 Einw. d. Schwefelsäure auf sauerstoff-
 haltige organische Chloride 735.
 Oppenheim, Alph. u. Ador, Sul-
 fobenzoensäure 738.
 Otto, R., Darstellung von Acetonen
 aus Quecksilberdiphenyl 197.
- P.**
- Paterno, Acrylsäurereihe, Croton-
 säure 93. 94.
 Pavesi, A., Ammoniak und Salpeter-
 säuregehalt in Brunnenwässern 914.
 Pellet, Anwendung d. Schaffner'schen
 volumetrischen Methode der Zinkbe-

- stimmung auch für blei- und manganhaltige Gemenge 246.
- Pelloggio, Erkennung von Spuren v. Jodüren 915.
- Perkin, Modificirtes Verfahren zur Synthese von Cyanwasserstoffsäure 149. Geschichte des künstlichen Alizarins 251. Farbstanz (Patent) 365. Bromabkömmlinge des Cumarins 577. Farbstanz (Patent) 807. Anthracen-Derivate 940.
- Personne, Chloralhydrat; Verbindung von Chloral mit Alkohol 36. Rückwandlung des Chlorals in Aldehyd 679.
- Petersen, Ph., Nitrochlorphenole 850.
- Petit, Reactionen des Albumins aus Eiweiss 802.
- Pfaundler, L., Molecularwärme der Schwefelsäurehydrate u. deren Verbindungswärme beim Mischen mit Wasser 798.
- Philipp, Jul., Zur Kenntniss des Chlorjods 4.
- Phipson, Verbindungen in grünen Nusschalen 36.
- Pierre, Isid., Kalium- u. Natrium-Gehalt gewisser Pflanzen 35.
- Pierre u. Puchot, Gährungs-Propyl-Butyl- u. Amyl-Alkohol 211. Aldehyde der Gährungsalkohole 245.
- Pinner, A. u. Krämer, G., Destillationsproducte des Rohspiritus 75. Einw. von Cl auf Aldehyd, ein neues Chloral 383. 790.
- Pirogoff u. Wroblewsky, Dichlor-nitrotoluol 203.
- Ponsard, A., Puddeln (Patent) 838.
- Popoff, Oxydation der Isobuttersäure 988.
- Porrier, A., C. Bardy u. C. Lauth, „Grüne Farbe“ (Patent) 807.
- Poulain u. Girard, Legirung von Eisen u. Natrium u. Kalium 505.
- Prat, Goldverbindungen 428.
- Price, A. u. Forbes, D., Behandl. d. Flüssigkeiten aus Abzugskanälen. (Patent) 839.
- Priwoznik, E., Bromgallussäure 642.
- Prudent u. Schützenberger, Acetylen in essigsäures Cl geleitet 505.
- Prudhomme u. Schützenberger, Einwirkung von SO_2 auf Chlorkohlenstoffe 419.
- Prudhomme, Einwirkung von Essigsäure-Chlor auf Amylen 620.
- Puchot u. Pierre, Isid., Gährungs-Propyl-Butyl-Amyl-Alkohol 211. Aldehyde der Gährungsalkohole 245.

R.

- Rabuteau, Bestimmung d. NH₃ 681.
- Radziszewski, B., Zur Geschichte d. Phenyllessigsäure 198. 648.
- Rammelsberg, C., Ueber den dermaligen Stand unserer mineralogischen und chemischen Kenntnisse von den Meteoriten 168. 522. Phosphate des Thallium's und ihre Isomorphie mit anderen 276. Stellung des Thallium's in der Reihe der Elemente 360. Zusammensetzung des Wootz 460. Dimorphie des Zinns 724. Beziehungen der Chemie zur Mineralogie 830. Yttrocrit 857. Constitution der natürlichen Tantal- u. Niob-Verbindungen 926. 947.
- Raoult, Gase der Quelle von St. Barthélemy 572.
- Rathke, B., Sulfocarbonylchlorid und Perchlormethylmercaptan 858.
- Reboul, Einwirkung von HJ u. HBr auf bromirtes Aethylen u. Propylen 212. 429.
- Reimer, K., Derivate des Isobutylalkohols 756.
- Reissig, Th., Farbstoff (Patent) 808.
- Riche u. Champion, Darstellung von Tamtam's 100.
- Riess, Joh., Isobutylbenzol u. Isobutylanisol 758. 779.
- Rieth, R., Grösse des Gasmoleküls unorganischer Verbindungen 666.
- Ritter, Gallenfarbstoff in der Galle der Mammiferen 209.
- Rochleder, F., Bestandtheile der

- Früchte von *Cerasus acida* Borckh. 238. Farbstoffe aus Krapp 292.
- Roger, Kohlensäure zu Ameisensäure reducirt 421.
- Rommier, Zwischen 130° u. 220° siedendes Steinkohlentheeröl mit Schwefelsäure behandelt 327.
- Roscoe, Untersuchung über Vanadium 432.
- Roscoe u. Thorpe, Verhältniss zwischen dem Stand der Sonne am Horizont und der chemischen Intensität des Tageslichtes bei wolkenlosem Himmel 328.
- Rose, G., neuer Fundort von Diamanten 83.
- Roseuberg, J. O., Nitroschwefeleisenverbindungen 312.
- Rosenstiehl, Bedingungen für die gleichzeitige Bildung zweier isomeren Körper 144.
- Rosetti, Gefrieren und Dichte von Gemischen von Alkohol u. Wasser 572.
- Rossi, A., Normaler Propylalkohol u. Derivate dess. 95. 100.
- Rossi, A. u. Lieben, Ad., normaler Butylalkohol 95. 205. Normaler Amylalkohol 915.
- Roulfin, Chemische Lebensbedingungen in den niederen Organismen 327.
- Roussille, Gefrieren der Weine 211.
- Royer, Ameisensäure durch Reduction der Oxalsäure 36.
- Rüdorff, Fr., Effect der Ausdehnung gefrierenden Wassers, (Vorlesungsversuch) 60. Krystalle von Ammoniumbicarbonat aus dem Leuchtgase 228. Bestimmung des Eisessigs 390.
- S.**
- Sacc, Darstellung von Pyroweinsäure 620.
- Sadtler, S. P., Verbindungen von Cobalt mit salpetriger Säure und Alkalien 308.
- Salet, Apparat um d. wärmeren oder kälteren Theile d. Flammen spectroscopisch zu beobachten 246.
- Samosadsky, G. A., Einw. v. PBr₃ auf Chloracetyl 97.
- Sayzeff, Einwirkung v. Jodäthyl auf Natriumamylmercaptid (Aethylamylsulfür) 96. Methyläthylketon 97. Aethylbutyläther; secund. Butylalkohol; Butylen 870.
- Schär, E., Guajak-Kupfer-Reactionen 21.
- Schafarick, böhm. Diamant 212.
- Scheibler, C., Betain u. seine Constitution 155.
- Scherr, J., Nekrolog auf A. P. Bolley 817.
- Scheurer-Kestner, Analyse fossiler Knochen 210. Einw. von HCl auf Knochensubstanz 620. Zusammensetzung d. rohen Soda 681.
- Schiff, H., Glycoside (Aesculin 366. Einw. v. Aethylidenchlorür auf Anilin 367. Umwandlung v. Nitrobenzylaldehyd in Amidobenzylaldehyd 367. Z. Synthese d. Zimmtsäure 412. Carbanilidsäureäther 649. Synthese eines Pflanzenalkaloids (Coniin) 946.
- Schlebusch, W., Camphergruppe 591.
- Schlösing, Wasseranalyse 100. Fällung von Thon, d. in Wasser suspendirt ist, durch Salze von Ca u. Mg 681.
- Schneider, W. v., Constitution d. Diamylens 639.
- Schneider u. Erlenmeyer, E., Bildungsweise d. Acrylsäure 339.
- Schoras, Vorlesungsversuche 11.
- Schorlemmer, C., Derivate d. Hexylwasserstoffs 615. Bildung v. Cetylalkohol 616.
- Schorlemmer, u. Dale, R. S., Verbesserte Darst. v. Alizarin aus Anthracen (Patent) 838.
- Schtscherbakoff, Glycogen 200
- Schuller, Reindarstell. d. Anthracens 548.
- Schultz-Sellack, Modification des Schwefelsäure-Anhydrids 215.
- Schützenberger, Verbindungen von CO mit Platinchlorid 505. 574. 678 Phosphorplatinverbind. 678. 804.

- Schützenberger u. Clermont, de, Einw. v. Jodeyan auf Terpen-
tinöl 575. 620.
- Schützenberger u. Fontaine, Zers.
v. gebromtem Aethylbromid d. alkohol.
Kali 505.
- Schützenberger u. Prudent, Ace-
tylen in essigs. Chlor geleitet 505
- Schützenberger u. Prudhomme,
Einw. von SO₂ auf Chlorkohlenstoffe
419.
- Schwarz, E., Homologe d. Isoethion-
säure 691.
- Schweitzer, P., Trennung d. Phosphor-
säure von verschiedenen Basen 310.
- Sestini, Fausto, Krystallwassergehalt
benzoosaurer Salze 94.
- Seyferth, A., Reinigung von Zucker
u. Syrup (Patent) 807.
- Sidot, Kohle mit dampfförmigem CS₂
behandelt 326.
- Silva und Friedel, Propylenchlor-
bromid 505.
- Skandarow, Azobenzolsulfosäure 873.
- Socoloff, Isomere Chlorbenzole 201.
- Sonnenschein, F. L., Cerverbin-
dungen 631.
- Sorby, Absorptionsspectrum einer Ver-
bindung von Uran u. Zirkon 146.
- Sorokin, Einw. von HJ auf Haloid-
derivate des Aethylens u. Propylens
626.
- Spence, B., Darstell. v. Soda-Alaun
876.
- Stenhouse, Usminsäure 207.
- Svenssen, N., Verbind. v. Antimon-
oxyd mit Oxalsäure 314.
- T.**
- Tawildarow, N., Nitroisoxylol, Pseudo-
toluylsäure 869. 870.
- Terreil, Einw. von Schwefelnatrium
auf natürliche Schwefelverbindungen
35.
- Thenard, Verbindungen der Humin-
säuren mit NH₃ 801.
- Thomson, J., Thermochemische Unter-
suchungen über die Neutralisations-
phänomene und Basicität der Säuren
187. Basicität u. rationelle Formel
der Schwefelwasserstoffsäure 192.
Wärmeentwicklung bei d. Schwefel-
säure in Wasser 496. Constitution
der Kieselsäure und Flussäure in
wässriger Lösung 593. Specifiche
Wärme wässriger Lösungen chem.
Verbindungen 716. Berylliumplatin-
chlorid 827. Angebliche Ableitung
des Avogadro'schen Gesetzes aus der
mechan. Wärmetheorie 828. 949.
Einige Constanten des Wasserstoffs
und Sauerstoffs 927. Vorlesungsver-
suche 930. Zur Chlorbereitung aus
HCl u. O 955.
- Thomson, W., Existenz der Atome
u. Moleküle 841.
- Thorpe u. Roscoe siehe Roscoe u.
Thorpe 328.
- Thudichum, Kryptophansäure 208.
247. Vorkommen von Essigsäure im
Harn 578.
- Tichborne, Gährung von Zucker-
lösungen durch Staub 877.
- Tiemann, F., Guanidin - Abkömmlinge
6. Abkömmlinge des Trinitro-
toluols u. des Toluylendiamins 217.
- Tiemann, F. und Judson, W. E.,
Di- u. Trinitrirte Benzoësäuren 223.
- Tookey, C., Beschleunigte Manipula-
tion beim Probiren von Gold und
Silber 577.
- Topsoë, H., Darstell. wässriger BrH
400. Tabellen über den Procent-
gehalt wässriger BrH und JH 402.
Hydrate der Platinsäure und Platin-
saurer Baryum 462.
- Troizky, A., Zusammengesetztheit d.
Elemente geometrisch entwickelt 201.
- Troost und Hautefeuille, Verbind-
ungswärme des Bors und Siliciums
141.
- Tuchschnid, Obstweinuntersuchung
971.
- Tyndall, Einw. des Lichts auf Gase
und Dämpfe 147. Ueber die in der

- Atmosphäre schwebenden Partikeln 148.
- V.**
- Valenciennes, Legierungen v. Mangan mit Kobalt u. Kupfer 326.
- Valson, Capillarscheinungen 570.
- Vannuccini u. Alberti, Entstehung v. Jodsäure nach Millon's Verfahren 205.
- Vignon u. Odet, Chlorid d. Nitryls 100.
- Violette, Selen im Kupfer d. Handels 421.
- Vogel, A., Ammoniumbicarbonat im Münchner Steinkohlenleuchtgas 307.
- Vogel, H., Die New-York-Oxyhydrogen-gascompagny 901.
- Vogt, E. u. Naumann, A., Nicht-existenz des Chloreyanwasserstoffs 523.
- Vogt und Henninger, Derivate des Toluols 210.
- W.**
- Waleni, J., Ueberziehen v. eisernen Gegenständen auf elektrischem Wege 578.
- Wallach, O. u. Wichelhaus, H., Nitrierung des β -Naphthols 846.
- Wanklyn, A., Mehrwerthigkeit des Natriums 102. 208.
- Wartha, V., Starrer Schwefelkohlenstoff 80. Anthracen-Farbstoffe 545. Pflanzenalizarin 673.
- Watts, Verschiedene Spectren der Kohle 919.
- Weil, Volumetrische Bestimmung des Kupfers 504.
- Weith, W. u. Merz, V., Regressivbildungen bei den trisubstituirten Guanidinen 25. Entstehungsverhältnisse der Monosulfosäuren des Naphthalins 195. 244. Schwefelharstoff aus Phenylsenföhl und Amidobenzoesäure 244. Dicarboxylsulfocarbanilid 802. Thioanilin 978.
- Weldon, W., Fabrikation von Chlor (Patent) 40. 873.
- Wells, G., Trennung von Kupfer und Wismuth (Patent) 41.
- Werigo, Einw. von BrH u. ClH auf Azobenzol 867. Einw. v. Br auf Azobenzid 989.
- Weselsky, P., Neue Bildungsweise d. Chinone 646.
- Wichelhaus, H., Ueber eine d. Cyanwasserstoffammoniak isomere Base 2. Chlorphosphorstickstoff 163. Eine veränderte Form des Hofmann'schen Dampfdichte-Apparats 166. Acetyl-abkömmlinge des Ammoniaks 847. Constitution des Binitro α -Naphthols 945.
- Wichelhaus, H. und Wallach, O., Nitrierung des β -Naphthols 846.
- Williamson, Hefe 628.
- Willigk, Erwin, Oxydationsproducte des Paraffins 138.
- Willm, Dichloräthylamin 427.
- Willm u. Caventou, Ueber HgCuJ, 143.
- Wing, C. H., Schwefelsäure-Salze aus dem Gemisch der Cer-Metalle 309.
- Wislicenus, β -Oxypropionsaures Natrium, Natriumparaacrylat 243. Oxypropionsäure aus β -Jodpropionsäure; Paradipimalsäure; Dihydracrylsäure 309. Natur wässriger Säuren 971. Bildung von Milchsäure-Anhydrid bei gewönl. Temperatur 980.
- Wittenstein, E., Cyanbenzidin 723.
- Wolkow, A., Isomere Toluolsulfosäuren 424. Einw. von Chlorbenzyl und Succinylchlorid auf Paratoluolsulfosäure-Amid 868.
- Wonfor, Säuren des Crab-Oeles 329.
- Wreden, F., Einwirkung v. Brom auf Bernsteinsäureanhydrid 96. Kamphersäure mit JH erhitzt (Hydrokamphersäure) 427.
- Wroblevsky, E., Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Orthobromparatoluidin und salpetersaures α - und β -Chlortoluidin 98. Dibromtoluol, Nitrobromtoluole 427. isomere Bromtoluolsulfosäuren 989.

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Wroblevsky u. Kurbatoff, Nitro- | schmolzen 571. Dampfdichte des |
| benzocyclole 203. | Phosphorchlorids 572. Einw. v. Cl |
| Wroblevsky u. Pirigoff, Dichlor- | auf Aldehyd 680. |
| nitrooleol 205. | |
| Wullner, Spectren von Gasen 100. | Z. |
| Wurtz, Dibenzylcarbonsaure 191. Syn- | Zincke, Th. u. Kekule, A., Das so- |
| these aromatischer Sauren 211. To- | genannte Chloraceten 129. Polymere |
| nielsulfosaures Kalium mit 1 OH ge- | Modificationen des Aldehyds 468. |

Sach-Register.

A.

- (Acetamid). Triacetamid *H. Wichelhaus* 847. Chlor- und Jodacetamid *Menschutkin* u. *Jermolajeff* 988.
- (Aceten). Chloraceten *Kekulé, A.* u. *Zinke, Th.* 129.
- Acetochlorhydropse. *Colly* 212.
- Aceton. Darstellung von Acetonen aus Quecksilberdiphenyl *R. Otto* 197. Dichlordibromaceton *L. Carius* 394.
- Acetone, höhere, s. diese; (*Sayzeff* 97, *Radziszewski* 198, *Morkownikow* 422, *Gorup-Besanez* u. *Grimm* 520, *A. Behr* 752).
- Acetophenon. Nitroderivate desselb. *A. Emmerling* und *C. Engler* 886. Ueberführung in Indigblau *Dies.* 887.
- Acetylchlorid für sich erhitzt *Berthelot* 419. mit Schwefelsäure behandelt *A. Oppenheim* 737.
- Acetylen. Oxydation *Berthelot* 142. in Chloressigsäure geleitet *Schützenberger* und *Prudent* 505.
- Aconitus Napellus *L.* giftiger Stoff in dems. *Al. Jandousch* 308.
- Acridin. *C. Graebe* u. *H. Caro* 746.
- Acrolein. Constitution. Einwirkung v. H. in st. n. *A. Claus* 404. Einwirkung v. Cyansäure *F. Melms* 759.
- Acrylsäure *Paterno* 93 einfache Bildungsweise *W. v. Schneider* u. *E. Erlenmeyer* 339.
- Adipinsäure. Tribromadipinsäure, Tetrabromadipinsäure, Trioxyadipinsäure *H. Limpricht* 672.
- Adipinäpfelsäure, Adipinweinsteinsäure. *Gal* u. *Gay-Lussac* 619. *H. Limpricht* 672. Paraadipimalsäure *Wislicenus* 809.
- Aepfelsäure im Weichselholzsafte *F. Rochleder* 239. Gährung der Aepfelsäure *Béchamp* 504. Nitroäpfelsäure-Aether *L. Henry* 532. Einwirkung von PCl_5 auf Aepfelsäure-Diäthyläther *Ders.* 707.
- Aesculetin *H. Schiff* 367.
- Aesculin. Trianiläsculin *H. Schiff* 366.
- Aescylaldehyd. Derivate desselben in den Weichseln. *F. Rochleder* 242.
- (Aethen). Diäthendifenamin *H. Schiff* 415.
- (Aether). Aetherartige Derivate mehratomiger Säuren u. Alkohole *L. Henry* 529. 704.
- Aethyl. Aethylamylsulfür *M. Sayzeff* 96. Methylaethylketon *Ders.* 97. Einwirkung von PBr_5 auf Bromäthyl *G. A. Samosadsky* 97. Darstellung der Aethylamine im Großen *A. W. Hofmann* 109. Bei der Chloralfabrication gewonnene gechlorte Aethyle *G. Krämer* 258. Dichloräthylamin *Wilm* 427. Triäthylphosphin mit Chloressigsäure behandelt *Cahours* u. *Gal* 501. Salpetersäure-Aether des Aethylglycols *L. Henry* 529. Aethylisocrotyläther *Butlerow* 623. Stanntriäthyl mit Schwefelsäure und mit Zinnchlorid behandelt *A. Ladenburg* 647. Aethylbrompropionat *L. Henry* 706. Trennung der Aethylbasen durch Oxalsäureäther *A. W. Hofmann* 776. Platin-, Palladium-, Gold-Derivate des Triäthylphosphins *Cahours* u. *Gal* 800. Oxydation des Diäthyläthers u. des Amyläthyläthers *Grabowsky* 988.
- Aethylen. Bromirtes Aethylen m. BrH behandelt *Reboul* 212. Aethylendichlorid *G. Krämer* 259. Gechlortes Aethylendichlorid *Ders.* 261. Vierfach gechlortes Aethylenoxyd *Schützenberger* und *Prudhomme* 420. Einwirkung von

- HCl u. HJ auf gebromtes Aethylen *Reboul* 429. Zersetzungen d. gebromten Aethylenbromid *Schützenberger* u. *Fontaine* 505. Chlornitro- und Acetonitroäthylen *L. Henry* 530. Chlorjodäthylen mit Br, Cl J, JH behandelt *Ders.* 589. Einwirkung von HJ auf die Haloidverbindungen des Aethylens *Sorokin* 626. Einwirkung von Kaliumalkoholat auf 3fach gebromtes Aethyl.; Oxydation des gebromten Aethylens an der Luft *Fontaine* 682. Einwirkung von SO₃ auf Perchloräthylenchlorid *E. Armstrong* 732. Vierfach phenylirtes Aethylen *Arno Behr* 751. Aethylenbasen, mit BrH verbunden *A. W. Hofmann* 762. Einwirkung von Aeth. auf CO Pt Cl₂ *Schützenberger* 804.
- Aethyliden. Chloräthyliden *G. Krämer* 259. Einwirkung v. Aethylidenchlorür auf Aldehyd *Amato* 367, *G. Krämer* und *A. Pinner* 390, *H. Schiff* 412; auf Anilin *H. Schiff* 367, 415.
- Affinität. Mechanische Auffassung d. chemischen Affin. *J. W. Gunning* 19.
- Agaricinsäure. *Fleury* 37.
- Alaun. Darstellung von Sodaalaun *B. Spence* 876.
- Albumin. Umwandlung durch übermangans. Kali *Béchamp* 431. Reactionen *Petit* 802, *Gautier* 802.
- Aldehyd. Condensation des Aldehyd *A. Kekulé* 135. gechlorter Aldehyd *Glinsky* 199. Einwirkung auf Aethylidenchlorür *Amato* 367, *G. Krämer* u. *A. Pinner* 390, *H. Schiff* 412. Einwirkung von Cl auf Aldehyd *G. Krämer* und *A. Pinner* 383, *Wurtz* 680 *G. Krämer* 790. Polymere Modificationen des Aldehyd *A. Kekulé* und *Th. Zinke* 468. Methylaldehyd *A. W. Hofmann* 584. Sulfaldehyd d. Aethylreihe *Ders.* 588. Einwirkung von Br auf Aldehyd. *W. Haarmann* 758. Zur Constitution des Aldehydgrüns *A. W. Hofmann* 761. Hydrat des Chloraldehyds, Condensationsproducte d. Chloraldehyds *Glinsky* 870.
- Alizarin. Geschichte des künstlichen *Perkin* 251 Fabrication von künstlichem *H. Caro*, *C. Graebe*, *C. Liebermann* 359. Durch directe Oxydation a. Anthrachinon dargest. *V. Wartha* 545. a. Anthrachinonbisulfosäure *C. Graebe* u. *C. Liebermann* 636. Alizarinsulfosäure *Dies.* 636. Pflanzen-Alizarin *V. Wartha* 673. Verbesserte Darstellung v. Alizarin a. Anthracen *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 838.
- Alkaloid. Neues Alkaloid in d. Chinurinde von Payta (Paytin) *O. Hesse* 178. Synthese e. Alk. (Coniin) *H. Schiff* 946.
- Alkohol. Alkoholreactionen *Chapmann* 148. Gefrieren und Dichte von Gemischen von Alkohol und Wasser *Rossetti* 572 spec. Wärme von Gemischen von Alkohol mit Wasser *Janin* u. *Amuury* 677. alkoholische Gährung von essigsäurem Natrium; oxals. Ammonium; destillirtem Wasser *Béchamp* 805. Einw. v. Cl. auf absol. Alkohol *Ad. Lieben* 907.
- Allantursäure. *H. Kolbe* 185.
- Alloxan. Constitution *H. Kolbe* 185. Alloxansäure, Alloxantin ebend.
- (Allyl.) Tribromallyl, identisch mit Tribromhydrin *L. Henry* 298. *Berthelot* 418. Vereinigung der Allylverbindungen mit Chlorjod und unterchloriger Säure *L. Henry* 351. Siedepunkte von Allylverbindungen: Jodallyl mit CuBr₂ und mit Oxalsäure erhitzt *A. Oppenheim* 442. Einw. von Br. auf d. Chlorjodhydrin d. Allyls *L. Henry* 600. Quecksilberallyl, Diallyl u. s. f. *Krasowsky* 625.
- Allylen. Oxydirt *Berthelot* 143. Dichlorallylen aus trichlorcrotonsäurem Silber *E. W. Judson* 789.
- Aluminium. Einwirk. auf Metallsalze *A. Cossa* 203. 368. Oxalsäure Doppelsalze mit Aluminiumoxyd *A. Z. Collin* 315. Aluminiumamalgam *A. Cossa* 368.
- Amalgam. Wärmeerscheinungen bei d. Bild. d. Amalgame *J. W. Gunning* 19.
- Ameisensäure. Ortho-ameisensäure-

- äther mit Acetamid erhitzt *H. Wichelhaus* 2. Ameisensäure gebildet durch Reduction aus Oxalsäure *Roger* 36. Durch Reduction aus CO_2 *Ders.* 421. Ameisensäure Brompropyl- und Allyl-Phenylameisens. *Ed. Czumpelek* 477. 480. Brommethyl- u. Oxy-methylphenylameisensäure *W. Dittmar* u. *A. Kekulé* 894. Natur der wässrigen Ameisensäure. *Wislicenus* 973.
- Ammonium. Bestimmung v. NH_3 durch unterbromigsuren Baryt *W. Knop* 91. (Oxyammoniak. S. Hydroxylamin 99. 140.) Krystalle von Ammoniumbicarbonat aus dem Leuchtgase *F. Rüdorff* 228. Dissociation der Ammoniumverbindungen *Isambert* 246. Polybromide der Tetrammoniumbasen *P. C. Marquart* 284. Ammoniumbicarbonat im Münchener Steinkohlenleuchtgase *A. Vogel* 307. Bestimmung des NH_3 in der Atmosphäre *Frankland* 328. Metallammoniumverbindungen. *Mendelejeff* 422. Ammonium-Bestimmung *Rabuteau* 681. Ammonium-Platinverbindungen *Odling* 682. Spec. Wärme und Molekularwärme der Ammoniumhydratlösung *J. Thomsen* 722. Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine *A. W. Hofmann* 767. Acetylalkömmlinge des Ammoniaks *H. Wichelhaus* 847. Bestimmung des Ammoniaks in Brunnenwassern *A. Pavesi* 914.
- Amyl. Aethylamylsulfür *M. Sayzeff* 96. Amylaldehyd *Pierre* und *Puchot* 245. Amyloxyd mit Na behand. *Friedel* 420. Amylwasserstoff (Tetramethylformen) *Lwow* 426. Amylithionsaures Baryum *E. Schwarz* 693. Normaler Amylalkohol *Ad. Lieben* u. *Rossi* 915. Schwefelsaures Amyloxyd *E. T. Chapman* 920. Oxydation des Amyläthers *Grabowsky* 988.
- Amylen. Einw. von Essigsäurechlor *Prudhomme* 620. Mit SO_3 behandelt *E. Schwarz* 693.
- Analyse. Ursache der sauren Reaction des Wassers bei Elementaranalysen *Violette* 421. Elementaranalyse *L. Carrius* 697.
- Anhydridbildung. *A. Baeyer* 65.
- Anilin. Trinitroanilin *C. Clemm* 126. Dinitranilin *Ders.* 127. Einwirkung von Anilin auf Chloral *Maumene* 246. Einw. auf Aethylidenchlorür *H. Schiff* 367. 415. Nitranilin *Engelhardt* und *Latschinow* 423. Einw. von Chlorschwefel *Ad. Claus* 527. Färbekraft einiger Anilinfarben (Vorles. Vers.) *A. W. Hofmann* 661. Einw. von CN auf Anilin *Ders.* 763. Geschwefeltes Anilin *Merz* und *Weith* 978.
- Anthracen. Reindarstellung *A. Schuller* 548. Mononitro- und Dinitroanthracen *Bolley* 812. Farbstoff aus Anthr. *W. H. Perkin* 807. Disulfodichlor- u. Disulfodibrom-Anthracensäure; Fluorescenzvermögen des Anthracen u. seiner Derivate *Perkin* 940.
- Anthrachinon; oxydirt *V. Wartha* 545; mit KOH geschmolzen *C. Graebe* u. *C. Liebermann* 634. Disulfoanthrachinonsäure *Perkin* 940.
- Anthrahydrochinon *C. Graebe* und *C. Liebermann* 636.
- Antimon. Trennung von Zinn *F. W. Clarke* 45. Verbindung von Oxalsäure mit Antimonoxyd *N. Svendsen* 314.
- Aromatisch. Synthese aromatischer Säuren *V. Meyer* 112. 363. *Wurtz* 101. 211.
- Arsen. Trennung von Zinn *F. W. Clarke* 45. Arsenige Säure mit Natriumamalgam behand. *Fremy* 100. Arsen-säure- und Arsenigsäure-Aether *Crafts* 620. 621.
- Atmosphäre. Partikeln in derselben *Tyndall* 148. quantitative Bestimmung der in der Luft suspendirten Materie *Chapman* 148.
- Atom. Existenz und Grösse der Atome *W. Thomson* 841.
- Atomgewichte der Elemente *Mendelejeff* 990.
- Avogadro. Angebliche Ableitung des

- Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Wärmetheorie *Jul. Thomsen* 828. *Al. Naumann* 862. *J. Thomsen* 949.
- Azoverbindungen s. unter Benzol u. s. f. — *Wroblevsky* 98. *A. Kekulé* u. *C. H. Degeh* 233. *Dör* 291. *Melms* 549. *Werigo* 867. 989. *Skandarow* 873.
- B.**
- Barbitursäure. *H. Kolbe* 185.
- Base. Theilung zweier im Ueberschuss angewandten Basen und einer Säure *Laudrin* 142.
- Benzidin. Cyanbenzidin *E. Wittenstein* 723.
- Benzilsäure *A. Jena* 415.
- Benzkreatin *P. Griess* 703.
- Benzoësäure. Krystallwassergehalt benzoësaure Salze *F. Sestini* 94. Synthese aus Ameisensäure Natron und Benzolsulfosaurem Kali *V. Meyer* 113. Constitution der substituirten Benzoësäuren *Ders.* 114. 363. Dinitro- und Trinitro-Benzoësäure *F. Tiemann* und *W. Judson* 223. Einwirkung v. Amidobenzoësäure auf Phenylsenföhl *V. Merz* u. *W. Weith* 244. Metachlorbenzoësäure mit Ameisensäure Natrium geschmolzen *V. Meyer* 363. Dichlorbenzoësäuren *F. Beilstein* u. *A. Kuhlberg* 624. Derivate der Dinitrobenzoësäure *Mureton* 625. Sulfobenzoësäure aus Benzoylchlorid u. Schwefelsäure dargestellt *A. Oppenheim* 736. *Ador* und *A. Oppenheim* 738. Einwirkung von CS_2 auf Amidobenzoësäure *V. Merz* und *W. Weith* 812. Electrolyse d. sulfobenzoësauren Kalis *N. Bunge* 912.
- Benzol. Chlordinitro- u. Chlortrinitro-Benzol durch Einwirkung von $P Cl_3$ auf Di- u. Tri-Nitrophenol *A. Engelhardt* und *P. Latschinow* 98. Chlordinitro- u. Chlortrinitrobenzol, Bromdinitrobenzolsulfosaure *C. Clemm* 126. Chlornitrobenzole *A. Engelhardt* und *P. Latschinow* 200. 423. Isomere Chlorbenzole *N. Socoloff* 201. Salpetersaures Diazobenzol mit Phenolkalium behandelt *A. Kekulé* und *C. H. Degeh* 234. Oxyazobenzol mit $P Cl_3$ behandelt; Oxyazoxybenzol, Oxyhydrazobenzol *Dies.* 235. Benzol mit Phosgen erhitzt *Berthelot* 419. Krystallform d. Benzols *P. Groth* 450. Tetrachlorbenzol *Engelhardt* u. *Latschinow* 625. Einwirkung von SO_3 auf Hexachlorbenzol *E. Armstrong* 731. Dibrombenzol *V. Meyer* 753. Isobutylbenzol *J. Riess* 758. 779. Einwirkung von Br , BrH , ClH auf Azobenzol, von $P Br_3$ auf Azo- u. Azoxybenzol. Tri- und Tetra-bromazobenzol *Werigo* 867. 989. Azobenzolsulfosaure *Skandarow* 873.
- Benzophenon. *R. Otto* 197. Chlorid des Benzophenon *A. Behr* 752.
- Benzoyl. Benzoylchlorid für sich erhitzt *Berthelot* 419. Verbindung mit Schwefelsäure *A. Oppenheim* 736. Benzoyl-Para- (u. Meta-) toluolsulfosaure-Amid *A. Wolkow* 868.
- Benzyl. Dibenzylloxycarbonsäure *Wurtz* 101. 211. Nitrobenzylcyanid u. amidirtes Benzylcyanid *Ed. Czumpelik* 472. Brompropylphenylameisensäure, Allylphenylameisensäure *Ders.* 477. 480. Einwirkung von festem Chlorcyan auf Benzylalkohol *S. Cannizzaro* 517.
- Berberis vulgaris, Untersuchung der Beeren von, *E. Lenssen* 966.
- Bernsteinsäure. Einwirkung von Br auf Bernsteinsäure-Anhydrid *F. Wreden* 96. Gährung der Bernsteinsäure *Béchamp* 504.
- Beryllium. Platinchlorid *Jul. Thomsen* 827.
- Betain. Identität mit Oxynurin und Constitution *C. Scheibler* 155. *O. Liebreich* 161.
- Blei. Durchsichtigkeit von Schwefelblei *L. Henry* 353. Fabrication von Bleiweiss (Patent) *W. R. Lake* 365. Bleiweiss (Patent) *J. G. Dale* u. *E. Milner* 365. Legirung von Pb mit Platin *A. Bauer* 836.

- Bleikrankheit. Gegenmittel *Didier-jean* 571.
- Bci. Verbindungswärme mit Chlor u. Sauerstoff *Troost* u. *Hautefeuille* 141. Chlorbor *Gustavson* 426.
- Brom. Unterbromigsaure Baryt als Reagens auf NH_3 *W. Knop* 91. Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure *H. Topsoë* 400. Procentgehalt ders. ebend. 402.
- Brompikrin. Bereitung u. Einwirkung von Br *Bolas* u. *Gloves* 370.
- Bryonicin. *L. de Koninck* und *P. C. Marquart* 281.
- Buttersäure. Isobutters. mit Chromsäure oxydirt *Popoff* 988.
- Butylalkohol, normaler, primärer aus Gährungsbuttersäure, normales Cyanbutyl *Lieben* und *Rossi* 95. 205. 206. Butylaldehyd *Pierre* u. *Puchot* 245. Dibutyloxamid, Mono-, Di-, Tri-Butylamin; Dibutyloxaminsäure-Aethyläth.; Butylsenfö; Rhodanbutyl *K. Reimer* 756. Aethylbutyläther, Jodbutyl, Essigsäure-Butyläther, secundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol) *Sayzeff* 870 Säuren aus Gährungsbutylalkohol *E. Erlennmeyer* 897. Schwefelsaures Butyloxid *E. F. Chapman* 920. Isobutyl (s. dieses).
- Butylen a. Valeriansäure durch Electrolyse *A. Butlerow* 95; gebromtes Isobutylen (Isocrotylbromid) *Ders.* 623. aus normalem Jodbutyl *Sayzeff* 870.
- Butyraldehyd, ammoniakalische Derivate des normalen (Tetra- und Dibutyraldin) *H. Schiff* 946.
- C.**
- Campher. Constitution *V. Meyer* 116, *H. Hlasiwetz* 589. Nitroderivat und schwefelhaltiges Derivat d. Camphers *W. Schlebusch* 591. Drehungsvermögen der Camphersorten *Des Cloizeaux* 622.
- Camphersäure. Constitution *V. Meyer* 117, *H. Hlasiwetz* 589. Mit JH erhitzt *Wreden* 427. Einwirkung von Alkalien auf Camphersäure-Anhydrid *W. Schlebusch* 591.
- Capillarität. Zusammenhang mit der chemischen Constitution *Valson* 570.
- Caprinsäure. Caprinsaurer Kalk mit essigsäurem Kalk destillirt v. *Gorup-Besanez* u. *F. Grimm* 520.
- Capronsäure. Normale *Lieben* und *Rossi* 915.
- Caprylsäure. Oxyisocaprylsäure *Markownikow* 421.
- Carbaminsäure. Reaction auf carbaminsaures Ammon mit CaCl_2 *Divers* 575.
- Carbanilidsäure-Aether *H. Schiff* 649.
- Cer. Schwefelsaure Salze a. d. Gemisch der Cermetalle *C. H. Wing* 309. Cerverbindungen *Fr. L. Sonnenschein* 632. Ceroxydoxydul als Reagens auf Strychnin *Ders.* 633. Atomgewicht; Oxydul; Oxyd *Mendelejeff* 991.
- Cerasus acida *Boeckh*, Bestandtheil der Früchte *F. Rochleder* 238.
- Ceryl, cerotinsaures u. palmitinsaures im Opiumwachs *O. Hesse* 639.
- Ceten. Einw. von SO_3 . Sulfoctensäure *Lazorenko* 989.
- Cetylalkohol aus Sebacinsäure *C. Schorlemmer* 616.
- Chalko- Chalkophyllit *Church* 507. Constitution von Chalkopyrit, Chalkopyrrhotin und Chalkomkilit *C. Blomstrand* 316.
- Chinon. Molekulargröße *E. Ador* 513, *A. W. Hofmann* 583. Neue Bildungsweise der Chinone *P. Weselsky* 646.
- Chlor. Dreifach Chlorjod *Jul. Philipp* 4. Chlorfabrication (Patent) *W. Weldon* 40. 873. Vereinigung von Chlorjod und unterchloriger Säure mit Allylverbindungen *L. Henry* 351. Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin *A. Claus* 527. Methode zur Darstellung organischer Chlorbromverbindungen *L. Henry* 598. Chlorgewinnung *Deacon* 874. *Hargreaves* 875. 876. Chlorjod *L. Henry* 892. Einwirkung

- von Chlor auf absoluten Alkohol *Ad. Lieben* 907. Zur Chlorbereitung aus HCl u. O *J. Thomsen* 955. Einwirkung von Chlorschwefel auf Eiweisskörper *W. Knop* 970.
- Chloracetten *A. Kekulé* u. *Th. Zincke* 129.
- Chloracetyl. Verbindung mit Chloral *V. Meyer* 445.
- Chloral. Verbindung mit Alkohol *Personne* 36. *Ad. Lieben* 907. Einwirkung auf Anilin *Maumene* 246. Nebenproducte bei der Fabrication *G. Krämer* 257. Entstehung durch Einwirkung von Cl auf Aldehyd *G. Krämer* u. *A. Pinner* 386. Umwandlung in Aldehyd, Verbindung mit Natriumbisulfit *Personne* 679.
- Chloralhydrat, *Personne* 36. Nebenproducte bei der Darstellung *A. W. Hofmann* 110. Methyl- Aethyl- Amyl- Verbindungen des Chlorals, Chloralmercaptid *C. A. Martius* u. *P. Mendelssohn-Bartholdy* 443. chem. Natur des Chloralhydrats *V. Meyer* 445. *Ad. Lieben* 909.
- Chloralursäure. *N. Lubavin* 303.
- Chlorcalcium. Uebersättigung von Chlorcalciumlösungen *Le Febvre* 418. Einwirkung auf Lösungen von kohlen-saurem Ammonium und Natron und carbaminsaurem Natron *Divers* 575.
- Chlorkohlenstoff s. Kohlenstoff.
- Chloroform. Einwirkung von SO₂ *E. Armstrong* 731. Reaction *A. W. Hofmann* 769.
- Chlorphosphorstickstoff. *H. Wichelhaus* 163.
- Chryson. *C. Liebermann* 152.
- Chrysochinon. *C. Liebermann* 153.
- Citronensäure in Blättern d. Weichselbaumes *F. Rochleder* 239. Basicität *F. Mohr* 557.
- Cladonsäure. *Stenhouse* 208.
- Cobalt verbunden mit salpetriger Säure und Alkalien *S. P. Sadler* 308.
- Collidin. Neue Bildungsweise *G. Krämer* 262.
- Condensation. *A. Baeyer* 65.
- Coniin. Synthese *H. Schiff* 946.
- Conservirung von Thieren in Kreo-sotwasser *F. Holbein* 60.
- Crab-Oel. Säuren in dems. *W. Wou-fer* 329.
- Cronstedtit. *Maskelyne* u. *Flight* 938.
- Crotonaldehyd im Rohspiritus *G. Krämer* u. *A. Pinner* 76. 390. *A. Kekulé* 135.
- Crotonchloral. *G. Krämer* u. *A. Pinner* 386. Einwirkung von PCl₅ *E. W. Judson* 790.
- Crotonsäure. Structur der isomeren *Paterno* 94. *C. M. Lwow* 96. Constitution der festen *Ad. Claus* 180. Identität der Crotonsäure aus Crotonaldehyd mit der aus synthetischem Cyanallyl *A. Kekulé* 604. Trichlorcrotonsäure; -amid u. -chlorid *E. W. Judson* 758. 785.
- Cumarin. Bromabkömmlinge *Perkin* 577.
- Cuminsäure. Derivate *Ed. Czumpelik* 476.
- Cumol aus Steinkohlentheeröl *Rom-mier* 327.
- Curcumin. *F. W. Daube* 609. *Iwanof-Gajewsky* 624. *J. Kachler* 713.
- Cyan. Eine mit Cyanwasserstoffammo-niak isomere Base *H. Wichelhaus* 2. Farbenerscheinungen gewisser Platin-cyanmetalle *J. Schoras* 13. Reactionen einiger Cyanverbindungen mit Kupfer-salzen *E. Schür* 21. Modificirtes Ver-fahren zur Darstellung der Cyanwas-serstoffsäure *Perkin* 149. Cyanäthyl-phosphid *L. Darmstädter* u. *A. Hen-ninger* 179. Cyanchlorhydrin d. Aethyl-glycerins *Glinsky* 200. Persulfocyan-säure u. Pseudoschwefelcyan *L. Glutz* 343. Einwirkung von festem Chlor-cyan auf Benzylalkohol *S. Cannizzaro* 517. Nichtexistenz des Calorecyan-wasserstoffs *A. Naumann* u. *E. Vogt* 523. Ueber die aromatischen Cyanate *A. W. Hofmann* 653. Flüssiges Cyan (Vorlesungsversuch) *Ders.* 633. Cyan-

- benzidin *E. Wittenstein* 723. Einw. von Cyansäure auf Acrolein *F. Melms* 759. Einwirkung von Cl auf CNH in alkohol. Lösung *C. Bischoff* 760. Einw. von CN auf Anilin *A. W. Hofmann* 763. Einw. von CN auf Triphenylguanidin; eine neue Klasse von Cyansäureäthern *Ders.* 764, 765. Einwirkung von Cyan auf Eisessig *Beketoff* 872.
- Cyanätholin *A. W. Hofmann* 269.
- Cyanocyanid *Beketoff* 872.
- Cyanursäure. Phenyläther *A. W. Hofmann* 268. Isomere des Cyanursäureäther *A. W. Hofmann* u. *O. Olshausen* 269. *A. W. Hofmann* 765. Reaction auf Cyanursäure *Ders.* 769.
- Cymol. chemische Natur des α Cymols *Ed. Czumpelik* 481.
- D.**
- Dampf. Absorption gemischter Dämpfe durch Kohle *Hunter* 104.
- Dampfdichte. Veränderte Form des Hofmann'schen Dampfdichte-Apparats *H. Wichelhaus* 166. Dampfdichteschwerflüchtiger Verbindungen *R. Rieth* 666.
- Desinfection d. Kloakenwasser durch Mischen m. lufthaltigem Wasser *Frankland* 571. Desinfectionsvorschlüge (Tabelle) 823. Desinfection der Flüssigkeiten aus Abzugskanälen *D. Forbes* u. *A. Price* 839.
- Desoxalsäure. Constitution, -Aethyläther, saures Kaliumsalz *H. Brunner* 974.
- Dextrin. Unlösliches *Musculus* 430.
- Diäthyl. Oxydation des Diäthyläthers *Grabowsky* 988.
- Dialursäure. *H. Kolbe* 185.
- Diamant. Erster Fundort in Europa *G. Rose* 88. *K. O. Oech* 145. *Schafarik* 212. Brennbarkeit d. Diamanten *Morren* 503.
- Diamylen. Constitution *W. v. Schneider* 689.
- Dichlorhydrin. Einwirkung von Br *L. Carius* 393. *Ad. Claus* 525.
- Dihydracrylsäure. *Wislicenus* 809.
- Diisopropylketon. *Markownikow* 422.
- Dissociation der Ammoniakverbindungen *Isambert* 246.
- Druckerschwärze (Patent) *J. Kircher* u. *E. Ebner* 807.
- Dünger. Analyse *A. Cossa* 204.
- E.**
- Edelsteine nachgemachte *Gaudin* 35.
- Eisen. Oxydation *Calvert* 104, 213. Galvanisch gefülltes *R. Lenz* 201. Funkensprühen desselben *Troost* und *Hautefeuille* 141. *St. Claire-Deville* 142. *Caron* 246, 677. Nitroschwefel-eisenverbindungen *J. O. Rosenberg* 312. Eisen u. Stahl (Patent) *G. F. Ansell* 365. Legirung mit Na und Ka *Girard* u. *Poulain* 505. Einwirkung v. Wasser u. v. Wasserstoff auf Eisen *St. Claire-Deville* 428, 617, 622, 805. Bestimmung der Kohle im Eisen *Hermann* 629. Bestimmung d. S. im Gufseisen *A. Elliot* 921.
- Eisessig. Bestimmung *Fr. Rüdorff* 390. Einwirkung von CN *Beketoff* 872.
- Eiweiss. Abkömmlinge u. Spaltungsproducte von Eiweisskörpern *W. Knop* 613, 969.
- Electrolyse. chemischer Verbindungen *N. Bunge* 295, 911.
- Elemente. Bemerkungen über dieselb. *C. W. Blomstrand* 533. *Mendelejeff* 990.
- Entstehungszustand der Körper *St. Claire-Deville* 36, 323.
- Epichlorhydrin. Verbind. m. Schwefelsäure *A. Oppenheim* 735.
- Epidot. (Joa) *Maskelyne* u. *Flight* 936.
- Essigäther. Einwirkung von Natrium *Frankland* und *Duppa* 206. *Wanklyn* 208. *A. Ladenburg* 305.
- Essigsäure. Dampfdichte *A. Horstmann* 78. Bestimmung *Fr. Rüdorff* 390. Darstellung der Dibromessigsäure *L. Carius* 336. Essigsäure im Harn *Thudichum* 578. Ursache der Veränderung der Krystallform des essigsauren Silbers *A. Kekulé* 607. Dampf-

dichte *A. Naumann* 702. Einwirkung der Essigsäure auf Phenylsenfö *A. W. Hofmann* 770. Trichloressigsäure, Trichloracet-anilid, -toluid, Trichloressigsäure-Isobutyläther *E. W. Judson* 758. 782. Triacetamid *H. Wichelhaus* 847. Einwirkung v. CN auf Eisessig *Beketoff* 872. Chlor- u. Jodacetamid *Menschutkin* u. *Jermolajeff*.
Eucalyptol. *Cloëz* 418.
Eucalyptolen. *Cloëz* 418.
Everbinsäure. *Stenhouse* 207.

F.

Farbstoffe. (Patente) *W. H. Perkin* 365. *A. Porrier*, *C. Bardy*, *C. Lauth* 807. *W. H. Perkin* 807. *Th. Reissig* 808. *A. C. Girard* u. *G. E. C. de Laire* 808. *R. S. Dale* u. *C. Schorlemmer* 838. *Ch. Bardy* 838.
Fergusonit. *C. Rammelsberg* 947.
Festmahl, Bericht über das. *Martius* u. *Wichelhaus* 1—xxvi.
Fichtelit. *Borzicky* 307.
Fluor. Fluorsilber *Gore* 38. Constitution der Fluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung *J. Thomsen* 593.
Francolit. (Cornwall) *Maskelyne* und *Flight* 936.
(Fumarsäure). Fumarsäureäthyläther *L. enry* 706.
Furfurol als Bestandtheil in der Weizenkleie *Gudkow* 425.

G.

Gährung. *A. Baeyer* 70. Gährung zweibasischer Säuren *Béchamp* 504. *J. Bill* 628. Gährung in Zuckerlösungen durch Staub *Tichborne* 877.
Guize. Anwendung *St. Claire-Deville* u. *Desnoyer* 326.
Gallenfarbstoff in der Galle der Mammiferen *Ritter* 209.
Gallussäure, Bromgallussäure *E. Priwoznik* 642.
Gas. Condensation d. Gases bei hohem Druck *Cailletet* 618. Condensation bei höherer Temperatur *Andrews* 841. Veränderter Apparat zum Messen der

Dichte von Gasen *A. De-Negri* 913. Gasofen zum Schmelzen von Eisen *J. C. Griffin* 578.

Gluconsäure. *H. Hlasiwetz* u. *J. Habermann* 488.
Glycerin. Derivate *L. Henry* 298. 347. *Berthelot* 416.
Glycogen. *Schtscherbakoff* 200.
Glycol. Diphenylglycolsäure *A. Jena* 415. Salpetersäureäther des Aethylglycols *L. Henry* 529. Toluyllenglycol *Grimaux* 679. Einwirkung von P-Br, und PCI₃ auf Glycolsäure-Aether *L. Henry* 705. Eine aromatische Glycolsäure *W. Dittmar* u. *A. Kekulé* 894.
Glycose mit Chloracetyl behandelt *Colly* 212.
Gold. Goldverbindungen *Prat* 428. Beschleunigte Goldprobe *C. Tookey* 577.
Grün. Patent auf eine grüne Farbe *A. Poirier*, *C. Bardy*, *C. Lauth* 807.
Guajak. Guajak-Kupfer-Reaktionen *E. Schär* 21.
Guanidin. Naphtyldiphenylguanidin, Naphtyltoluylphenylguanidin *F. Tiemann* 7. 8. Regressivbildung bei trisubstituirten Guanidinen *V. Merz* u. *W. Weith* 25. Dixylylguanidin *B. Genz* 227. Einwirkung von CN auf Triphenylguanidin *A. W. Hofmann* 764. Synthese substituierter Guanidine (Methylguanidin) *E. Erlenmeyer* 896.

H.

Haematin aus Haemochromogen *F. Hoppe-Seyler* 229.
Haemochromogen. *F. Hoppe-Seyler* 231.
Haemoglobin. Zersetzungsproducte *F. Hoppe-Seyler* 229.
Harn. Essigsäure in dems. *Thudichum* 578.
Harnsäure. Constitution *H. Kolbe* 183
Harnstoff. Monoxyharnstoff, Dixylylharnstoff *B. Genz* 226. Schwefelharnstoff durch Einwirkung von Phenylsenfö auf Amidobenzoësäure *V. Merz* u. *W. Weith* 244. Entschwefelung *A.*

- W. Hofmann* 264. Schmelzpunkt *N. Lubavin* 304. Saurer Schwefelharnstoff (Dicarboxylsulfcarbanilid) durch Einwirkung von CS_2 auf Amidobenzoëssäure *V. Merz* u. *W. Weith* 812. Siehe *Williamson* 628.
- Hexylwasserstoff. Hexylchloride, secundärer und primärer Hexylalkohol *C. Schorlemmer* 615.
- Hjelmit *C. Rammelsberg* 926.
- Huminsäure. Verbindungen mit NH_3 *Thenard* 801.
- Hydantoin und Hydantoinensäure *H. Kolbe* 186.
- Hydracrylsäure siehe β Oxypropionensäure.
- Hydrisalizarin *F. Rochleder* 294.
- Hydrocamphersäure. *Wreden* 427.
- Hydroxylamin (Oxyammoniak) Bildung *Fremy* 99. Darstellung *Maumene* 140.
- I.
- Indigblau aus Isatin *A. Baeyer* und *A. Emmerling* 514. Synthese des Indigblau's. *A. Emmerling* u. *C. Engler* 885.
- Indigpurpurin. *A. Baeyer* u. *A. Emmerling* 514.
- Indol. Constitution. *A. Baeyer* u. *A. Emmerling* 517. *A. Emmerling* und *C. Engler* 891.
- Isäthionsäure. Homologe ders. *Ed. Schwarz* 691. Electrolyse des isäthionsäuren Kali's. *N. Bunge* 912.
- Isalizarin. *F. Rochleder* 294.
- Isatin. Reduction zu Indigblau. *A. Baeyer* u. *A. Emmerling* 514. Constitution *A. Emmerling* u. *C. Engler* 891.
- Isobuttersäure mit Chromsäure oxydirt *A. Popoff* 988.
- Isobutylalkohol. Im Vorlauf des Fuselöls. *G. Krämer* und *A. Pinner* 77. Derivate. *K. Reimer* 756. Isobutylbenzol. Isobutylanisol. *J. Riess* 758. 779.
- Isocaprylsäure. Oxyisocaprylsäure *Markownikow* 421.
- Isocrotylbromid, [gebromtes Isobutylen] Aethylisocrotyläther. *A. Butlerow* 623.
- Isomer. Bedingungen für die gleichzeitige Bildung isomerer Körper. *Rosenstiehl* 144.
- Isonitril. Neue Bildungsweise der Isonitrile *A. W. Hofmann* 766.
- Isophtalsäure. Synthese *V. Meyer* 114.
- Isopropylalkohol. Im Vorlauf des Fuselöls. *G. Krämer* u. *A. Pinner* 77. Isopropyljodür mit Cl behandelt. *Berthelot* 417. Isopropyl mit Oxalsäureäther und Zink erhitzt, Diisopropylketon *Markownikow* 421.
- Isotoluylsäure. Synthese *Wurtz* 211.
- Isovaleriansäure. Oxyisovaleriansäure *Markownikow* 421.
- Isoxylol. Nitroisoxylol. *Tawildarow* 869.
- J.
- Jargonium. Kein Element. *Sorby* 146.
- Jod. Dreifach Chlorjod *Jul. Philipp* 4. Kupferjodür *E. Meusel* 123. Farbewandlungen der Jodide, quantitative Bestimmung der Jodide. Ders. 125. $Hg\ Cu\ J_2$ *Caventou* und *Willm* 143. Entstehung der Jodsäure nach *Milou's* Verfahren *Alberti* u. *Vannuccini* 205. Salze der Ueberjodsäure *K. Ihre* 316. Jodsäure (oxydirende Wirkung, Hydrat, Verhalten gegen Metalloide) *Ditte* 324. Vereinigung von Chlorjod mit Allylverbindungen *L. Henry* 351. Jodate des Thalliums *C. Rammelsberg* 361. Procentgehalt des wässrigen JH. *H. Topsoë* 402. Umwandlung organ. Jodide in Bromide *A. Oppenheim* 442. Verbrennungswärme des Jods u. Verbindungswärme des Jodsäure-Anhydrids mit Wasser *Ditte* 502. Einwirkung von Jodcyan auf Terpentinöl *Schützenberger* und *de Clermont* 575. Wiedergewinnung des Jods aus den Rückständen *F. Beilstein* 624. Einwirkung von JH auf die Haloidverbindungen des Aethylens und Propyl-

- iens *Sorokin* 626. Chlorjod *L. Henry* 892. Bildung v. Jodsaurem Kali ebend. Erkennung von Spuren von Jodüren *Pelloggio* 915.
- Jodoform mit PCl_3 behandelt. *Gautier* 325.
- K.**
- Kalium. Kohlensaures Kali (Patent zur Darstellung) *C. F. Claus* 41. Kali (Patent) *W. R. Lake* 41. Kaliapparat *L. de Koninck* 287. spezifische u. Molekularwärme der Kaliumhydratlösung *J. Thomsen* 721.
- Kieselsäure. Constitution *J. Thomsen* 593.
- Kleie. Untersuchung der Weizenkleie auf Furfurol gebende Substanz. *Gudkow* 425.
- Kloaken. Verwerthung der Kloakenmasse *Corfield* 916.
- Knochen. Analyse fossiler Knochen *Scheurer-Kestner* 210. Einwirkung von HCl auf Knochensubstanz. *Ders.* 620.
- Kobalt. Ammoniakkobaltbasen (Xantho-, Flavo-, Luteo-, Purpureo-Kobalt) *W. Gibbs* 42. Legirungen mit Mangan *Valenciennes* 326.
- Kohle. Absorption gemischter Dämpfe durch dies. *Hunter* 104 mit CS_2 behandelt *Cidot* 326. Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen *Hermann* 629, verschiedene Kohlenspectren *Watts* 919.
- Kohlenoxyd. Verbindung mit Platinchlorid *Schützenberger* 505. 574.
- Kohlensäure. Absorption in Wasser. Zersetzung von NaCl und Bleichlorid durch CO_2 *H. Müller* 40 als vierbasische Säure betrachtet *Divers* 369.
- Kohlenstoff. Tetrabromkohlenstoff. *Bolas* und *Gloves* 371. 508. Einwirkung von SO_2 auf Chlorkohlenstoff. *Schützenberger* und *Prudhomme* 419. *E. Armstrong* 730. CCl_4 mit Schwefel erhitzt *Gustavson* 989.
- Krapp. Farbstoffe aus dems. *F. Rochleder* 292.
- Kreosot. Conservirung von Thieren in Krosotwasser *F. Holbein* 60.
- Kressol aus Toluylsulfosäure *A. Wolkow* 424. Phosphorsäure-Kresol ebend. festes Kresol aus toluolsulfosaurem Kalium *Wurtz* 571.
- Kryptophansäure im Harn. *Thudichum* 208. 247.
- Krystallform. Beziehung ders. zu der chemischen Constitution einiger organischer Verbindungen *P. Groth* 449.
- Kupfer. Guajak - Kupfer - Reactionen *E. Schür* 21. Reactionen von Kupferverbindungen *Henry Hunt* 35. Trennung von Wismuth (Patent) *G. Wells* 41. Kupferjodür *E. Meusel* 123. Hg Cu J, *Caventou* und *Willm* 143. Legirung mit Mangan *Valenciennes* 326. Selengehalt *Violette* 421. Umwandlung organischer Jodide durch Kupferbromid *A. Oppenheim* 442. Volumetrische Bestimmung *Weil* 504. Bildung von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd *Maskelyne* u. *Flight* 934.
- L.**
- Lecithin. Einwirkung von NH_3 *Gobley* 678.
- Licht. Einwirkung auf Gase u. Dämpfe *Tyndall* 147. Verhältniss der Intensität des Tageslichtes zum Stand der Sonne am Horizont. *Roscoe* u. *Thorpe* 328.
- Luft. Condensation bei Druck. *Cailletet* 619.
- M.**
- Magnesia. Hydrat des Magnesiaoxychlorids *C. Bender* 932.
- Magnetismus. Einw. auf d. Polarisation *Jegoroff* 990.
- Maleinsäure. Chlormaleinsäure aus Benzol *L. Carius* 334. 337. gechlorter Maleinsäure-Aethyler *L. Henry* 707.
- Mangan. Legirungen mit Cobalt und Kupfer *Valenciennes* 326. weinsaures Manganoxydkali *Dechamps* 428. Oxydation des Manganchlorids von der Chlordarstellung *Weldon* 873.
- Melamin, substituirte Melamine: Tri-

- methylmelamin, Triamylmelamin *A. W. Hofmann* 264. Triphenylmelamin *Ders.* 267.
- (Mellithsäure) Mesohydromellithsäure *A. Baeyer* 61.
- Menthen u. Menthol. Constitution *H. Hlasiwetz* 544.
- Mercaptan. Perchlormethylmercaptan Methyl-mercaptan-trisulfosaures Kali *B. Rathke* 858. 861. Electrolyse der Mercaptane *N. Bunge* 911.
- Mesohydromellithsäure *A. Baeyer* 61.
- Metaldehyd. *A. Kekulé* u. *Th. Zincke* 470.
- Meteor. Mineralien in einigen *Maskeleyne* 39. Stand unserer chemisch-mineralogischen Kenntnisse von den Meteoriten *C. Rammelsberg* 168. 522.
- Metacrylsäure. Isomer mit Crotonsäure *Paterno* 94. *G. M. Lwow* 96. v. *Richter* 96.
- Methenyldiacetdiamin. *H. Wichelhaus* 2. Amidomethenylimid *Ders.* 3.
- Methyl. Methyläthylketon *Sayzeff* 97. α u. β -Methylchlorphenetol *E. Wroblevsky* 98. Trimethylcarbinol aus Isobutylalkohol *Bullerow* 422. aus Phosgen und Zinkmethyl *Ders.* 426. Einwirkung von Zinkmethyl auf Jodisobutyl *Lwow* 426. Methylaldehyd *A. W. Hofmann* 584. Perchlormethylmercaptan, Methylmercaptan u. Methylalkohol-trisulfosaures Kali *B. Rathke* 861. Methyluramin *E. Erlenmeyer* 896. Electrolyse des trichlormethylschwefelsauren Kalis *N. Bunge* 912.
- Milch. Gegenmittel gegen Bleikrankheit *Didierjean* 571.
- Milchsäure. Thebomilchsäure *J. Y. Buchanan* 182. Milchsäure auf 100° erhitzt *W. v. Schneider* u. *Erlenmeyer* 341. Nitromilchsäure-Aether u. Nitromilchsäure *L. Henry* 532. Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf Milchsäure-Aether *Ders.* 705. *Wislicenus* 243. 809. Bildung von Milchsäure-Anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. *Ders.* 980. Dimilchsäure; Milchsäurekalk v. *d. Brüggem* 989.
- Mineralogie. Beziehung der Chemie zur Mineralogie *C. Rammelsberg* 830.
- Mitglieder-Verzeichniss 47.
- Molybdän. Trennung von Zinn *F. W. Clarke* 45. Dampfdichte von Molybdän-chlorid, -chlorür, -acichlorid *R. Rieth* 669.
- Morphotropie *P. Groth* 454.
- Mucensäure. Abkömmlinge *H. Limpricht* 671.

N.

- Naphtalin. Dinitronaphtalin mit JH. behandelt. *A. de Aguiar* 28. Entstehungsverhältnisse der Monosulfosäuren des Naphtalin *V. Merz* u. *W. Weith* 195. 245. Einwirkung von Zinkstaub auf Nitronaphtalin *W. H. Dör* 291. Azonaphtalin *Ders.* Naphtalinsulfosäure mit Ameisensäurem Natrium behandelt *V. Meyer* 364. Naphtalin mit Phosgen erhitzt *Berthelot* 419. aus Bronnaphtalin und Rosanilinsalzen dirivirende Farbstoffe *M. Ballo* 676. Darstellung von Naphtalinsäure im Grossen *V. Merz* und *H. Mühlhäuser* 709. Azonaphtalin *P. Alexejeff* 868.
- Naphtazarin *C. Liebermann* 905. (Naphtochinon) Bioxynaphtochinon siehe Naphtazarin.
- Naphtoösäure. Darstellung im Grossen *V. Merz* u. *H. Mühlhäuser* 709. Nitronaphtoösäure *O. Küchenmeister* 739.
- Naphtol. Binitronaphtol aus Naphtylamin *M. Ballo* 288. γ - und δ -Äthylnaphtolsulfosäure *Maikopara* 424. Kristallform von α u. β Naphtol *P. Groth* 453. Gewinnung und Nitrirung des β Naphtols *O. Wallach* u. *H. Wichelhaus* 846. Mononitro α -Naphtol *L. Darmstädter* u. *R. Nathan* 943. Constitution des Binitro α -Naphtols *H. Wichelhaus* 945.
- Naphtyl. β -Naphtyldiamin *A. de Aguiar* 29. Naphtyltriamin, α -Naphtyldiamin *Ders.* 30. 33. Zur Gesch. des Naphtylamins *M. Ballo* 288. Naphtylurethan,

- Naphtylecyanat *A. W. Hofmann* 657. Darstellung von Naphtylamin *M. Ballo* 673. aus Naphtylamin und Rosanilinsalzen derivirende Farbstoffe *Ders.* 676.
- Natrium. Vorkommen in den Pflanzen *Is. Pierre* 35. Einwirkung von Schwefelnatrium auf natürliche Schwefelmetalle *Terreil* 35. Natron (Patent) *W. R. Lake* 41. Mehrwerthigkeit des Natriums *Wanklyn* 102. Einwirkung auf Essigaether *Frankland* u. *Duppa* 206. *Wanklyn* 208. *A. Ladenburg* 305. Werthigkeit des Natriums *O. P. Köhler* 235. kohlen-saures Natrium (Patent) *C. F. Claus* 366. specifische und Molekular-Wärme der Natriumhydratlösung *J. Thomsen* 721.
- Natronhydrat krystallisirtes. *O. Hermes* 122.
- Necrologe. *A. F. G. Werther* *O. Liebreich* 372. *O. L. Erdmann* *H. Kolbe* 374. *O. J. Th. Hermann* *C. Rammelsberg* 439. *C. Palmstedt* *C. W. Blomstrand* 579. *A. P. Bolley* *E. Kopp* 813. *J. Scherr* 817. *G. Magnus* *A. W. Hofmann* 993.
- Nickel. Ueberziehen mit demselben *Gaiffe* 100.
- Nikotin. Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Nikotin *C. Huber* 849.
- Niob. Constitution der natürlichen Niobverbindungen *C. Rammelsberg* 926. 947.
- Nitril. Zur Geschichte der Nitrile *A. W. Hofmann* 826.
- Nitrirung aromatischer Körper in alkoholischer Lösung *Bolley* 809. 811.
- Nitroglycerin. Aufbewahrung (Patent) *J. Horsley* 41.
- Nitroverbindungen. *Engelhardt* u. *Latschinow* 423. Constitution *Mendelejeff* 990.
- Nussschalen. Eigenschaft der frischen O aufzunehmen *Phipson* 36.
- O.
- Octylwasserstoff mit Phosgen behandelt. *de Clermont* u. *Fontaine* 505.
- Opiumwachs. *O. Hesse* 637.
- Opal von der Waddela-Ebene. *Maskelyne* u. *Flight* 935.
- Organismen. Lebensbedingungen niederer *Roulin* 327. *Bastian* 371. 733. in Brunnenwassern *Heisch* 629.
- Ortho-ameisensäureäther mit Acetamid erhitzt *H. Wichelhaus* 2.
- Osbornit. *Maskelyne* 39.
- Oxalsäure. Electrolyse *Bourgoin* 142. Zersetzung des oxals. Blei's *Maumend* 143. Entstehung aus Reisskohle bei Gegenwart von Chlor u. Chromsäure *Berthelot* 143. Verbindungen mit Antimonoxyd *N. Svenssen* 314; mit Aluminiumoxyd *A. J. Collin* 315. Basicität *F. Mohr* 565. Trennung der Aethylbasen durch Oxalsäure-Aether *A. W. Hofmann* 776. Zersetzung bei 100° *Carles* 802.
- Oxanthracen mit Schwefelsäure erhitzt (Patent) *W. H. Perkin* 365.
- Oxydation (Vorlesungsversuch) *J. Thomsen* 932.
- Oxyhydroger Gascompagnie in New-York *H. Vogel* 901.
- Oxyiso-caprylsäure u. -valeriansäure *Markownikow* 421.
- Oxyneurin identisch mit Betain *C. Scheibler* 155. *O. Liebreich* 161.
- P.
- Parabansäure. Constitution *H. Kolbe* 185.
- Paradimalsäure. *Wislicenus* 809.
- Paraffin. Oxydationsproducte *E. Willigk* 138.
- Paraldehyd. *A. Kekulé* u. *Th. Zincke* 469.
- Paricin. *O. Hesse* 232.
- Paytin. *O. Hesse* 178.
- Payton. *O. Hesse* 178.
- Perchlormethylmercaptan. *B. Rathke* 858.
- Persulfocyan-säure. *L. Glutz* 343.
- Phenakonsäure. *L. Carius* 337.
- (Phenetol). α - u. β -Methylchlorphenetol *E. Wroblevsky* 98. 99.
- Phenol. Nitrophenole, Einwirkung von

- PCl_5 auf Nitrophenole, Phosphorsäureäther der Nitrophenole *A. Engelhardt* u. *L. Latschinow* 97. 423. Phenolkalium mit salpetersaurem Diazobenzol behandelt *A. Kekulé* u. *C. Hildegh* 234. Krystallform von Mono-, Bi-, Tri-Nitrophenol *P. Groth* 451. Reaction des Phenols *R. Lex* 457. Trichlorphenol mit PCl_5 erhitzt, Dinitrodichloräthoxyphenol *Engelhardt* und *Latschinow* 625. Farbstoffe aus Amidverbindungen des Phenols *Th. Reissig* 808. Dinitrophenol *Bolley* 811. Chlornitrophenole. Constitution des Nitrophenols *Th. Petersen* 850 851.
- Phenyl. Trinitrodiphenylamin *C. Klemm* 126. Dinitrodiphenylamin (gechlortes Phenylidiamin) *Ders.* 128. Nitril der Phenylsäure, Diphenylacetone, Phenylacetone *Br. Radziszewsky* 198. Einwirkung von Phenylsenfölen auf Amidobenzoësäure *V. Merz* u. *W. Weith* 244. Phenylcyanamid *A. W. Hofmann* 267. Triphenylmelamid ebend. cyanursäures Phenyl *Ders.* 268. Diphenylglycolsäure, Diphenylsulfid *A. Jena* 415. Nitroderivate d. Phenylsäure *B. Radziszewski* 648. Triphenylcyanurat, Diphenylcarbamid, Triphenylbiuret *H. Schiff* 649. Phenylurethan *A. W. Hofmann* 654. Phenylcyanat *Ders.* 655. Phenyläther *W. Hoffmeister* 747. Phenylbisulfosäure *Ders.* 749. Vierfach phenylirtes Aethylen *A. Behr* 751. Einwirkung von Essigsäure auf Phenylsenfölen *A. W. Hofmann* 770. Phenylxanthogenamid *Ders.* 772. Farben aus Methyldiphenylamin *Ch. Bardsy* 838. Oxymethylphenylameisensäure *W. Dittmar* u. *A. Kekulé* 894. Electrolyse von Natrium-Phenylmercaptan *N. Bunge* 911.
- (Phenylen) Diphenylenoxyd *W. Hoffmeister* 749.
- Phloroglucin. Constitution *H. Hlasiwetz* u. *J. Habermann* 494.
- Pholerit. *Maskelyne* u. *Flight* 940.
- Phosgen. Einwirkung auf Zinkmethyl *Butlerow* 426; auf Octylwasserstoff *de Clermont* u. *Fontaine* 505. Bildung aus Soda u. PCl_5 *Gustavson* 990.
- Phosphor. Leuchten dess. *W. Müller* 84. Einwirkung von PBr_3 auf Bromäthyl u. PCl_5 auf Chloracetyl *Samosadsky* 97. Phosphorchlorstickstoff *H. Wichelhaus* 163. Einwirkung v. Phosphorwasserstoff auf Chlorcyan *L. Darmstädter* und *H. Henninger* 179. Trennung der Phosphorsäure von verschiedenen Basen *P. Schweitzer* 310. schwarzer Phosphor *Blondlot* 430. Platin-derivate von Phosphorbasen *Cahours* u. *Gal* 501. Dampfdichte von PCl_5 *Wurtz* 572. Trichlorphenylphosphorsäure *Engelhardt* u. *Latschinow* 625. Verbindung von PCl_3 und PtCl_2 und Derivate. Trioxäthyl-phosphorplatin *Schützenberger* 678. 804. Einwirkung von SO_3 auf PCl_3 *E. Armstrong* 732. Gewinnung von P aus Eisenschlacken *Hargreaves* 876.
- Phtalyl. *E. Ador* 512.
- Phtalylschwefelsäure. *A. Oppenheim* 737.
- Pikrinsäure mit PCl_5 behandelt *C. Clemm* 126.
- Platin. Farbenerscheinungen einiger Platincyanmetalle *J. Schoras* 13. Ueberziehen von Gläsern mit Platin *Jouglot* 37. Funkensprühen *Deville* 142. Platinbasen *Ch. Gordon* 174. Einwirkung von Platinchlorür auf das äthylirte Magnus'sche Salz *Ders.* 175. auf Butylamin u. Anilin *Ders.* 176. auf Tolidin u. Xylidin, Darstellung von Platinchlorür *Ders.* 177. Hydrate der Platinsäure, Platinsaures Baryum *H. Topsoë* 462. Platinderivate von Phosphorbasen *Cahours* u. *Gal* 501. Verbindung von CO mit Platinchlorid *Schützenberger* 505. 574. 678. 804. Verbindung von Platinchlorid mit Alkohol *Ders.* 505. Verbindung v. Platinprotochlorür m. Phosphorprotochlorür *Ders.* 678. Platinverbindungen d. Ammoniaks *Odling* 682. Einwirkung

- von Aethylen auf COPtCl_2 , *Schützenberger* 804. Berylliumplatinchlorid *J. Thomsen* 827. Legirung von Blei mit Platin *A. Bauer* 836.
- Polarisation. Drehung der Polarisationsebene des Lichts in einigen Krystallen u. Lösungen durch den Magneten *Jegoroff* 990.
- Polythionsäuren. Constitution *Mendelejeff* 870. *C. W. Blomstrand* 957.
- Präservirung animalischer und vegetabilischer Substanzen (Patent) *M. Olsson* 364.
- Propionsäure. Silicopropionsäure *A. Ladenburg* u. *C. Friedel* 15. Natriumsalz d. β Oxypropionsäure (Hydracrylsäure) *Wislicenus* 243. Jodpropions. Hydracryls. *W. v. Schneider* und *E. Erlenmeyer* 341. Oxypropionsäure aus β Jodpropions. *Wislicenus* 809. Einw. v. Kalk u. Chlorcalcium auf α Chlorpropions. *v. d. Brüggem* 989.
- Propylaldehyd. *Rossi* 95. 100. *Pierre* u. *Puchot* 245.
- Propylalkohol. Normaler im Vorlauf des Fuselöls *G. Krämer* u. *A. Pinner* 77. Normaler und Derivate *A. Rossi* 95. 100. gechlorte Derivate des Propylwasserstoffs *Berthelot* 417. Isopropyl (s. dass.)
- Propylen. oxydirt *Berthelot* 143. bromirtes Propylen mit BrH behandelt *Reboul* 212. mit JH und ClH behandelt *Ders.* 429. Propylchlorbromid *Friedel* u. *Silva* 505. Einwirkung von JH auf die Haloide des Propylens *Sorokin* 626.
- Propylphycit. *L. Carius* 393. 396.
- Pseudoschwefelcyan. *L. Glutz* 343.
- Puddeln. *A. Ponsard* 838.
- Pyren. Pyren-Pikrinsäure, Nitropyren, Pyrenchinon, gebromtes *P. C. Graebe* u. *C. Liebermann* 742.
- Pyridincarbonsäure. *C. Huber* 849.
- Pyroschleimsäure. Baryumsalz mit Natronkalk erhitzt *H. Limpricht* 90. Constitution *A. Baeyer* u. *A. Emmerling* 517.
- Pyrosulfurylchlorid. *E. Armstrong* 730.
- Pyrotraubensäure mit PCl_5 behandelt *E. Klimenko* 465.
- Pyroweinsäure. Gährung und Darstellung *Béclamp* 504. Darstellung *Sacc* 620.
- Pyrrhotin. Zusammensetzung *C. W. Blomstrand* 316.
- Pyrrrol. Constitution *A. Baeyer* und *A. Emmerling* 517.

Q.

Quecksilber. HgCuJ_2 *Caventou* und *Willm* 143. Einfluss des Quecksilbers bei Silberproben *Debray* 324. Löslichkeit des Chlor-, Brom-, Jod-Silbers u. Quecksilberchlorürs in Quecksilberoxydsalzen *Debray* 504.

R.

Rautenöl. Synthese *v. Gorup-Besanez* u. *F. Grimm* 518.

Reduction (Vorlesungsversuch). *J. Thomsen* 932.

Refraktionsäquivalente. *Gladstone* 208. 247. 369.

Resorcin, Krystallform *P. Groth* 450.

Respirationsapparat. Fehlerquellen beim Gebrauch d. Pettenkofer'schen *W. Henneberg* 408.

Restormelit. *A. H. Church* 506.

Rhodanbutyl. *K. Reimer* 757.

Rosanilin aus Rosanilinsalzen und Bromnaphthalin od. Naphtylamin derivirende Farbstoffe *M. Ballo* 676.

Ruberythrinsäure. Constitution *F. Rochleder* 295.

Rufigallussäure. *B. Jaffe* 694.

S.

Säure. Ueber die Basicität d. Säuren *F. Mohr* 555. Natur wässriger Säuren *Wislicenus* 971.

Salpetersäure. Einw. v. Natriumamalgam *Fremy* 99. Electrolyse verdünnter *Bourgoin* 325. Wiedergewinnung (Patent) *J. Gessert* 365.

- Coefficient d. chem. Thätigkeit salpetersaurer Salze *Mills* 626. Entzündung v. Wasserstoffverbindungen d. rauchenden Salpeters. (Vorlesungs-Vers.) *A. W. Hofmann* 660. Salpeters-Bildung b. Verbrennung d. H in d. Luft (Vorl.-Vers.) *ders.* 663. Spec. Wärme *Jul. Thomsen* 718. Molecularwärme *ders.* 719. Bestimmung d. Salpeters. in Brunnenwassern *A. Pavesi* 914. Natur d. wässrigen Salpeters. *Wislicenus* 971.
- Salpetrige Säure. Einw. v. Natriumamalgam *Fremy* 99. Constitution der salpetrigsauren Aether *Mendelejeff* 990. (Salylsäure). Dichlorsalylsäure *F. Beilstein* u. *A. Kuhlberg* 624.
- Salzsäure. Specifiche u. Molecularwärme *Jul. Thomsen* 720.
- Sauerstoff. Explosion b. Darst. im Grossen *Bourgoin, Debray, Deville* 247. Atomgewicht *J. Thomsen* 929. Reciproke Verbrennung von O u. H *ders.* 930. Verbrennung d. O mit russender Flamme *ders.* 931.
- Saugapparat. *L. de Koninck* 286.
- Schwefel. Einw. v. einfach Schwefelnatrium auf natürl. Schwefelmetalle *Terreil* 35. Umformung d. octaedrischen Schwefels in unlöslichen *Lallemand* 140. Durchsichtigkeit von Schwefelblei *L. Henry* 353. Wärmeuntersuchungen über d. verschiedenen Zustände d. Schwefels *Berthelot* 502. Wiedergewinnung aus Alkalirückständen *Mond* 842. Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels *C. W. Blomstrand* 957. Einwirkung von Schwefel auf Anilin *Merz* u. *Weith* 978. auf CCl_4 *Gustavson* 989.
- Schwefelkohlenstoff. Reinigung *Cloëz* 35. Fester Schwefelkohlenstoff *V. Wartha* 80. Einw. v. H in st. n. *Aimé-Girard* 326. Einw. von SO_3 *E. Armstrong* 732. Einw. auf Amidobenzoësäure *V. Merz* u. *W. Weith* 312. Löslichkeit in Weingeist *Folienius* 981.
- Schwefelsäure. Schwefelsäure-Fabrication *P. W. Hofmann* 5. Modification des Schwefelsäureanhydrids *Schultz-Sellack* 215. Einwirk. von SO_3 auf Chlorkohlenstoffe. *Schützenberger* u. *Prudhomme* 419. Wärmeentwicklung b. d. Schwefelsäure in Wasser *Jul. Thomsen* 496. Spec. und Molecularwärme der Schwefelsäure *ders.* 718. Einw. von SO_3 auf CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 , PCl_5 u. s. f. *E. Armstrong* 730. Einw. d. Schwefels. auf sauerstoffhaltige org. Chloride *A. Oppenheim* 735. Molecularwärme d. Schwefelsäure-Hydrate und deren Verbindungswärme b. Mischen m. Wasser *L. Pfandler* 798. Aufbewahren von Schwefelsäure *W. H. Babmain* und *W. Menzies* 838. Constitution d. Polythionsäuren *Mendelejeff* 871. Schwefelsäurebestimmung in Wässern *Alex. Müller* 881. Darstell. d. Schwefelsäureverbindungen d. Alkoholradikale aus d. entspr. Nitriten d. Einw. v. SO_3 *E. T. Chupmann* 920. Constitution *C. W. Blomstrand* 957.
- Schwefelwasserstoff. Durch den electrischen Funken aus S und H *Boillot* 100. Basicität u. rationelle Formel der Schwefelwasserstoffsäure *Jul. Thomsen* 192. Höhere Schwefelwasserstoffe *Mendelejeff* 870. Electrolyse v. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium *N. Bunge* 911.
- Sebacinsäure mit Aetzbaryt destillirt *C. Schorlemmer* 616.
- Seewasser. Analysen *J. Hunter* 370.
- Selen im Kupfer *Violette* 421.
- Senföl. Phenylsenföl mit Alkohol erhitzt *A. W. Hofmann* 653. 772. Butylsenföl *K. Reimer* 757. Senfölbildung als Reaction auf primäre und secundäre Amine *A. W. Hofmann* 767. Einw. v. Essigsäure auf Phenylsenföl *ders.* 770.
- Serpentin (Jona). *Maskelyne* und *Flight* 936.
- Silber. Einw. von pulverförmigem S.

- auf Quecksilberchlorid-Lösung *Jampari* 205. Prüfung d. quecksilberhaltigen *S. Debray* 429. Löslichkeit d. Chlor-Brom-Jod-Silbers in Quecksilberoxydsalzen *Debray* 504. Beschleunigte Silberprobe *C. Tookey* 577.
- Silicium. Silicopropionsäure *A. Ladenburg* und *C. Friedel* 15. Verbindungswärme des Si mit Cl und O *Troost* u. *Hautefeuille* 141.
- Soda. Benutzung v. Sodarückständen (Patent) *L. Mond* 42. Zusammensetzung der rohen Soda *Scheurer-Kestner* 681. Darstell. v. Sodaalaun *B. Spence* 876. Soda mit PCl_5 erhitzt (Phosgenbildung) *Gustavson* 990.
- Sonnenstrahlen. Wirkungen ders. *J. Schoras* 11.
- Spectrum. Reinheit d. Spectren von Gasen *Wühlner* 100. Lichtspectren *Lecoq de Boisbaudran* 140. 503. 572. Absorptionsspectrum einer Verbindung v. Uran mit Zirkon *Sorby* 146. Spectralapparat um d. wärmeren od. kälteren Theile der Flammen beobachten zu können *Salet* 246. Sonnenspectrum *N. Lockyer* 578.
- Spiritus. Destillationsproducte des Rohspiritus *G. Krämer* u. *A. Pinner* 75.
- Stärke mit Maltin behandelt *Contaret* 211.
- Stahl u. Eisen (Patent) *G. F. Ansell* 365. Zusammensetzung d. indischen Stahls *C. Rammelsberg* 460.
- Stanntriäthyl mit conc. Schwefelsäure; mit Zinnchlorid behandelt *A. Ladenburg* 647.
- Steinkohlentheer. Hochsiedende Producte in dems. *C. Graebe* u. *C. Liebermann* 152. 742. Zw. 120 u. 220° siedendes Steinkohlentheeröl mit Schwefelsäure behandelt *Roumier* 327.
- Sternbergit. Zusammensetzung *C. W. Blomstrand* 316.
- Stickoxyd. Ueberführung in Salpetersäure *E. F. Chapman* 921. 922. *Harcourt* ebend.
- Stickstoff. Spectrum *Lecoq de Boisbaudran* 572.
- Strychnin. Ceroxydoxydul als Reagens auf Strychnin *Fr. L. Sonnenschein* 633.
- Suberin-Aepfelsäure und -Weinsäure *Gal.* u. *J. Gay-Lussac* 619.
- Succinylchlorid. Einw. auf Paratoluolsulfosäure-Chlorid *A. Wolkow* 868. 869.
- Sulfocarbonylchlorid *B. Rathke* 858.
- Synthese aromatischer Säuren *V. Meyer* 112.
- Syrup. Reinigung (Patent) *A. Seyferth* 807.

T.

- Tamtam. Darstellung orientalischer *Riche* u. *Champion* 100.
- Tantal. Constitution natürlicher Tantalverbindungen *C. Rammelsberg* 926. 947.
- Terpentinöl. Constitution *H. Illasiwetz* 544, mit Jodcyan behandelt. *Schützenberger* und *de Clermont* 575. Einw. v. Jod Dies. 620.
- Tetrabromkohlenstoff *Bolas* und *Gloves* 371. 508.
- Tetrahydrophthalsäure *A. Baeyer* 62.
- Tetraphenol. *H. Limpricht* 90.
- Thallium. Aethylverbindungen (Thalliumdiaethylchlorür, schwefelsaures u. salpetersaures Thalliumdiaethyl) *Ch. Hansen* 9. Phosphate d. Th. *C. Rammelsberg* 276. Stellung d. Th. unter d. Elementen, Thalliumjodat, Dithalliumjodat, Thalliumperjodat, Dithalliumperjodat u. s. w. Ders. 360.
- Thebomilchsäure *J. Y. Buchanan* 182.
- Thermochemische Untersuchungen über d. Neutralisationsphänomene u. Basicität d. Säuren *J. Thomsen* 187.
- Thermometer. Dissotiationsthermometer *Lamy* 144.

- Thioanilin *Merz* u. *Weith* 978.
 Thionursäure. Constitution *H. Kolbe* 185.
 Thon. Niederschlagen v. Thon, d. in Wasser suspendirt ist, durch Calcium- oder Magnesium-Salze *Schloesing* 681.
 Thorium. Atomgewicht; Oxyd *Mendelejeff* 991.
 Titan. Titanaether *Friedel* u. *Crafts* 680.
 Tolidin *F. Melms* 554.
 (Toluid). Nitrierung v. Acetoluid, Acetorthotoluid *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* 98.
 Toluidin. Orthonitro (para)- durch Nitrierung v. Acetoluid *F. Beilstein* u. *A. Kuhlberg* 98. Orthobrompara- mit salpetrig. Säure behandelt; Dibrom- *E. Wroblevsky* 98. Dinitro-, Nitrometaacet-, u. s. f. *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* 202. 203. 624, flüssiges u. festes Brom-, *Wroblevsky* u. *Kurbatoff* 203. Dinitro- *F. Tiemann* 219. Dibromnitro- *Wroblevsky* 427.
 Toluol. Orthonitro- *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* 98. Parajodorthobrom-; Diazochlor- u. Umsetzung in Mythylchlorphenetol *E. Wroblevsky* 98. Bedingungen für die Bildung v. α - und β -Nitro- *Rosenstiehl* 144. Dinitro- (aus Orthonitro-), Trinitro- (aus Metanitro- u. aus Orthonitro-), Orthonitro-*parajod*-, Metanitro-*parabrom*- *F. Beilstein* u. *A. Kuhlberg* 202. Dinitrotoluolsulfosäure *Dies*. 203. Meta-*parajodnitro*- *Heynemann* 203. Flüssiges und festes Dichlornitro- *Wroblevsky* u. *Pirogoff* 203, festes und flüssiges Nitrobrom- *Wroblevsky* und *Kurbatoff* 203. Einw. v. Schwefelsäure auf Chlor- *Henninger* u. *Voigt* 210. Nitrierung v. Dinitro- *F. Tiemann* 217. Trinitro-, Nitrodiamido- *Ders.* 218. Toluolsulfosäuren m. KHO geschmolzen *A. Wolkow* 424. Chlorid u. Amid der Paratoluolsulfosäure; Dinitro-, Nitro- u. Amido-toluolsulfos. ebd. Dibrom-, Nitrobrom- *Wroblevsky* 427. Azo-, Azoxy-, Hydrazo-, *F. Melms* 549. toluolsulfosaures Kali mit KOH geschmolzen *Wurtz* 571. Amidotoluolsulfosäure mit KOH behandelt *H. L. Buff* 796. Amidotoluolsulfosäuren mit KHO gekocht; Benzoyl-Para (u. Meta) Toluolsulfosäure-Amid; Einw. v. Succinylchlorid auf Toluolsulfosäure-Amid *A. Wolkow* 868. 869. drei isomere Sulfosäuren aus Orthobromtoluol *Wroblevsky* 989.
 Toluylen. Nitro—diamin *F. Tiemann* 219. Bromdiacet—diamin *Ders.* 220. Monoacet—diamin; Dibrommonoacetdiamin *Ders.* 221; -oxametan *Ders.* 222. -oxyd *H. Limpricht* 397. Gebromtes -oxyd *Ders.* 399. -hydrat *Ders.* 398. β —diamin *F. Beilstein* u. *A. Kuhlberg* 624. -jodür; -monobenzol; -diacetat; -Glycol *Grimaux* 679. Amidotoluylenulfosäure siehe Amidotoluolsulfosäure 796.
 Toluylsäure u. Iso-. Synthese *Wurtz* 211. Pseudo- *Tawildarow* 870. — aus Kamphercymol; Brom u. Oxy-Derivate *W. Dittmar* und *A. Kekulé* 895.
 Toluylsulfurylchlorid mit Natriumsulfamylat behandelt *C. W. Blomstrand* 962.
 Tolylcyanat *A. W. Hofmann* 656.
 Tolylurethan *A. W. Hofmann* 656.
 Tribromhydrin identisch mit Tribromallyl *L. Henry* 298. 347. 601. 678. *Berthelot* 418. 419. 682.
 Trichlorhydrin *Berthelot* 416. 419.
 Trimethylcarbinol. Darstell. *Butlerow* 422. Aus Phosgen u. Zinkmethyl *Ders.* 426.
 Turacin *A. W. Church* 459.
 Tyrit *C. Rammelsberg* 948.

U.

- Unterbromigsaurer Baryt als Reagens auf NH_3 . *W. Knop* 91.
 Unterchlorige Säure. Verbindung mit Allylverbindungen *L. Henry* 351.
 Unterschweiflige Säure. Einwirkung

- von PCl_5 auf unterschwefligsaures Blei *J. Y. Buchanan* 485. Constitution der unterschwefligsauren Salze *E. A. Letts* 922. *C. W. Blomstrand* 961.
- Uramil. Constitution *H. Kolbe* 185. (Uramin) synthetisches Acetyluramin, Platindoppelsalz *E. Erlenmeyer* 896.
- Uran. Spectrum einer Verbindung von Uran mit Zirkon *Sorby* 146. Atomgewicht *Mendelejeff* 991.
- Uranotil. *Borzicky* 307. 805.
- (Urethan). Phenyl-, Toly-, Xyl-, Naphyl-Urethan *A. W. Hofmann* 653.
- Ureinsäure. Formel *Stenhouse* 207.
- V.**
- Valerianaldehyd. Condensation *Borodin* 423.
- Valeriansäure. Electrolyse *A. Butlerow* 95. normale (a. normalem Cyanbutyl) *Lieben u. Rossi* 206. Oxyisovaleriansäure *Markownikow* 421. Valeriansäure aus Trimethylcarbinol *Butlerow* 422. Ueber die Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs *E. Erlenmeyer* 899.
- Vanadinit künstlich dargestellt. *Roscoe* 434.
- Vanadium. Eigenschaften und Verbindungen *Roscoe* 432.
- Violursäure. Constitution *H. Kolbe* 185.
- Vivianit. (Cornwall) *Maskelyne* und *Flight* 937.
- Vorlesungsversuche. *J. Schoras* 11. *Fr. Rüdorff* 60. *A. W. Hofmann* 658. *J. Thomsen* 930.
- W.**
- Wachs. Elementarzusammensetzung d. Pflanzenwachses *J. König* 566.
- Wärme. Verbindungswärme des Bors u. Siliciums mit Cl und O *T'coost* u. *Hautefeuille* 141. Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säuren *J. Thomsen* 187. *L. Pfandler* 798. Wärmemessungsmethoden *St. Cl. Deville* 621. spezifische Wärme wässriger Lösungen chemischer Verbindungen *J. Thomsen* 716. Ueber die Naumann'sche Atomwärmelehre und die Horstmann'sche Kritik ders. *E. Budde* 726. Ueber Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Wärmetheorie *J. Thomsen* 828. *A. Naumann* 862. *F. Thomsen* 949.
- Wallerit. Zusammensetzung *C. W. Blomstrand* 316.
- Wasser. Ausdehnung des gefrorenen (Vorlesungsversuch) *F. Rüdorff* 60. Zersetzung des Wasserdampfes durch Eisen *St. Cl. Deville* 428. 617. 622. Methoden der Genusswasseranalyse *Alex. Müller* 689. 793. 881. Reciproke Verbrennung der Elemente des Wassers *J. Thomsen* 930.
- Wasserentziehung und Bedeutung ders. für das Pflanzenleben. *A. Baeyer* 63. *A. Kekulé* 137.
- Wasserstoff. Spectrum *Willner* 100. Condensation bei Druck *Cailletet* 619. spezifische Wärme und Verbrennungswärme des H *J. Thomsen* 927. reciproke Verbrennung von H und O. Ders. 930.
- Weichseln einige Bestandtheile ders. *F. Rochleder* 238.
- Wein. Gefrieren dess. *Roussille* 211. Unterscheidung der ächten von gefälschten Rothwein *Cottini* u. *Fantogini* 914. Kalkbestimmung im Obstwein u. Traubenwein *Tuchschnid* 971.
- Weinsäure. Nitroweinsäure-Aether *L. Henry* 533. Basicität der Weinsäure *F. Mohr* 556. Einwirkung von PCl_5 auf Weinsäure-Diäthyläther *L. Henry* 707. spezifische und Molekularwärme der Weinsäurelösung. *J. Thomsen* 720.
- Wismuth. Trennung vom Kupfer (Patent) *G. Wells* 41.
- Wolfram. Dampfdichte von Wolframchlorid und Wolframächlorid *R. Rieth* 669.
- Wootz. Zusammensetzung *C. Rammelsberg* 460.

- X.**
 (Xanthogenamid). Phenylxanthogenamid *A. W. Hofmann* 772.
 (Xylidid). Acetobibromxylidid *B. Genz* 226.
 Xylidin. Monobrom-, Bibrom-, *B. Genz* 225. Xylidin aus Nitroisoxylol *Tawildarow* 869.
 Xylol. Derivate von Bichlorxylol *Grimaux* 324. aus Steinkohlentheeröl *Romnier* 327. Nitroisoxylol *Tawildarow* 869.
 Xylol. Xylol-carbamid u. -dicarbamid, Dixylol-oxamid u. -guanidin *B. Genz* 226. Xylol-cyanat und -urethan *A. W. Hofmann* 657.
- Y.**
 Yttrocerit. *C. Rammelsberg* 857.
- Z.**
 Zimmtsäure. Synthese *H. Schiff* 412.
- Zink. Wirkungsweise des Chlorzinks *A. Kekulé* 137. Verfahren um die Schaffner'sche volumetrische Methode der Zinkbestimmung auch für blei- und manganhaltige Gemenge brauchbar zu machen *Pellet* 246.
 Zinn. Trennung von Sb., As., Mo. *F. W. Clarke* 45. Zinnverbindungen: Zinnchlorobromüre, Stanntriäthyljodür, Zinnäthyl- und Methylverbindungen *A. Ladenburg* 353. 647. Dimorphie des Zinns *C. Rammelsberg* 724.
 Zirkonium. *B. Franz* 58. Spectrum einer Verbindung v. Uran m. Z. *Sorby* 146.
 Zucker. Invert-Zucker *Dubrunfaut* 36. *Maumene* 209. Zur Kenntniss einiger Zuckerarten (Säuren aus Traubenzucker, Rohrzucker, Phloroglucin, etc.) *H. Hlasiwicz* und *J. Habermann* 486. Zuckerlösung mit Silbernitrat erhitzt *Maumene* 506. Reinigung des Zuckers (Patent) *A. Seyferth* 807.

Berichtigungen.

- Im Jahrg. II
 No. 19, Seite 696, Zeile 7 lies: $\infty \text{P} \infty$ statt $\infty \text{P} \infty$.
- im Jahrg. III
 No. 1, Seite 5 Zeile 12 lies: „nachweist“ statt „anhäuft“.
 - - 5 - 25 lies: „Anwesenheit“ - „Anwendung“.
 No. 2, Seite 96, Zeile 19 von oben statt „Formel 2“ lies „Formel 1“.
 - - 98, Zeile 12 von oben lies „50°“ statt „30°“.
 - - - Zeile 14 von oben lies „Chlorbenzol“ statt „Chlorphenol“.
 No. 3, Seite 141, Zeile 10 v. u. lies: „metallurgischen Processen“ statt „Hochofen“.
 - - 142, Zeile 5 lies: „hervorbringt“ statt „verhindert“.
 - - - Zeile 8 lies: „Sauerstoff“ statt „Wasserstoff“.
 - - 143, Zeile 14 lies: „bei Einwirkung von Chromsäure“ statt „(?)“.
 - - - Zeile 6 von unten lies: „HgCu₂J₄“ statt „HgCuJ₂“.
 - - 145, Zeile 18—20 lies: „ist kein Beweis, da sie als durch andere dem Molekül kussere Umstände, bedingt angesehen werden können“ statt „ist ja — Molekül“.
 No. 4, Seite 180, Zeile 25 von oben lies: „Ester“ statt „Eisen“.
 - - 191, Zeile 8 lies: „1, 2, 3 oder 4“ statt „1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ “.
 - - 195, Zeile 14 von unten lies: „Schwefelsäure, vollständig wenn“ statt: „Schwefelsäure, wenn“.
 - - 196, Zeile 8 v. u. lies: „nicht unabhängig“ statt: „nicht abhängig“.
 - - - Zeile 4 v. u. lies: „Uebergang in β Säure“ statt: „Uebergang in Säure“.
 - - 197, Zeile 15 v. o. lies: „jeder Metamorphose“ statt: „jener Metamorph.“
 - - 207, Zeile 5 von unten lies „unlöslich“ statt „nur löslich“.
 - - 211, Zeile 8 von unten lies: „Verdauung“ statt „Umarbeitung“;
 - - - Zeile 2 von unten, sowie
 - - 212, Zeile 4 lies: „Stärke“ statt „Bodensatz“.
 - - - Zeile 15 von unten lies „Colley“ statt „Colly“.
 No. 5, Seite 228, Zeile 26 hinter Kohlensäure ist einzufügen: „durch Kochen verjagt und der Ueberschuss der Schwefelsäure“.
 - - 249 Zeile 1 von unten lies: „Medium“ statt „Stadium“.
 No. 5, Seite 225 in der Anmerkung lies: 1869 statt 1868.
 - - 227 Zeile 17 lies: „Alkohol“ statt „Wasser“.
- No. 6, Seite 800 lies: $\text{C}^3\text{H}^5 \begin{matrix} \text{Br}^2 \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{matrix} - 219^\circ$ statt $\text{C}^3\text{H}^5 \begin{matrix} \text{Br}^2 \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{matrix} - 290^\circ$.
- No. 6, Seite 801 an Stelle des Passus: „Das Dibromhydrin — findet“ (Zeile 22 bis 27) lies: „Da das Dibromhydrin bei 219° siedet, so folgt, dass das Tribromhydrin beinahe bei derselben Temperatur sieden muss: Das ist grade der Siedepunkt des Tribromallyls.
 Es wäre zu verwundern und mit allen Analogien im Widerspruch, wenn das Dichlorhydrin (C₃H₅)Cl₂OH (Siedep. 176—178°; Mol.-Gew. 128) und das Tribromhydrin C₃H₅Br₃ (Siedep. nach Berthelot 180°; Mol.-Gew. 218) trotz der grossen Verschiedenheit ihres Mol.-Gew. beinahe denselben Siedepunkt hätten; namentlich da das Dibromhydrin C₃H₅Br₂OH (Mol.-Gew. 218) weit höher siedet: bei 219°“.

- No. 6, Seite 307, Zeile 6 von unten lies: „Wölsendorf“ statt „Wösendorf“
 - - 308, Zeile 6 von oben lies: „Aconitum“ statt „Aconitus“.
- No. 7, Seite 341, Zeile 6 von unten fehlt: „+ H₂O“.
 - - 341, Zeile 10 von unten lies „Pelouze“ statt „Pelouze“.
 - - 341, Zeile 17 hinter „Leichtigkeit“ fehlt: „durch Silberoxyd“.
 - - 341, Zeile 18 lies: „Jodsilber“ statt „Jodäther“.
 - - 342, Zeile 23 lies: „C. OH“ statt „C“ (in der dritten Structurformel).
 - - 342, Zeile 29 lies: „C. OH“ statt „C“ (in der zweiten Structurformel).
 - - 344, Zeile 5 u. 6 lies: „Die v. R. beschriebene charakteristische Silber-
 verbindung des Schwefelharnstoffs“ statt „Den v. R. beschriebenen
 Niederschlag von salpetersaurem Schwefelharnstoff“.
 - - 344, Zeile 10 lies: „CSH₄N₂HCl“ statt „CSH₄N₂HCl“.
 - - 350, Zeile 23 lies: „Jodür“ statt „Bijodür“
 - - 353, Zeile 18 lies: „drei“ statt „zwei“.
 - - 353, Zeile 19 nach „Schwefelquecksilber und Schwefelarsen“ hinzuzu-
 fügen: „Schwefelzink“ (Blende).
 - - 353, Zeile 25 lies: „Schwefelphosphor“ statt „Chlorphosphor“.
 - - 355, Zeile 5 und 6 lies: „236 und 240°“ statt „240 und 245“.
 - - Zeile 7 hinter „sehr“ lies: „nahe“.
 - - Zeile 7 von unten lies: „14,17“ statt „14,7“.
 - - 357, Zeile 17 lies: „1,2634“ statt „2634“.
- No. 8, Seite 408, Zeile 22 von oben lies: „gehe“ statt „stebe“.
 - - 410, Zeile 24 von oben lies: „Vorrücken“ statt „Verändern“.
 - - Zeile 4 von unten lies: „beschränke“ statt „beschränkt“.
 - - 411, Zeile 1 von oben lies: „pro“ statt „zu“.
 - - Zeile 15 von oben lies: „nur“ statt „und“.
 - - 412, Zeile 9 von oben ist „also“ zu streichen.
 - - Zeile 17 von oben lies: „Gramm“ statt „Grad“.
 - - 427, Zeile 12 von oben lies: „Alkaloide“ statt „Alkaloide (?)“.
- No. 9, Seite 507, Zeile 8 lies „Karsten“ statt „Karst“.
 - - Zeile 11 von unten: „Fe₂O₃“ statt „Fr₂O₃“.
 - - Zeile 13 und 18 lies: „Chenevix“ statt „Chevenix“.
 - - Zeile 17 von oben lies: „8 Cu O“ statt „8 Cr O“.
- No. 10 Seite 529, Zeile 36 lies: „kein Gas“ statt „bei'm Gas“.
 - - 530, Zeile 9 lies: „trocknet“ statt „destillirt“.
 - - Zeile 10 lies: „dichter“ statt „heller“.
 - - Zeile 15 lies: „Jodwasserstoffsäure“ statt „unterjodiger Säure“.
 - - Zeile 36 lies: „dichter“ statt „heller“.
 - - 533, Zeile 10 lies: „nur erwärmt“ statt „nur auf 46° erwärmt“.
 - - Zeile 10 füge nach den Worten „seine Dichte u. s. w.“ hinzu:
 „geschmolzen bei + 15°“.
 - - 537, Zeile 21 lies: „9,3“ statt „93 (At.-Gew. des Be)“.
 - - 555, Zeile 18 von oben lies: „vierfach“ statt „dreifach“.
 - - 557, Zeile 4 von oben lies: „der gewöhnlichen weinsauren Salze“
 statt „der weinsauren Salze gewöhnlich“.
 - - Zeile 9 von unten lies: „sonderbare“ statt „wunderbare“.
 - - 558, Zeile 7 von oben lies: „Herren“ statt „Herrn“.
 - - Zeile 14 von unten lies: „ansetzt“ statt „ersetzt“.
 - - 561, Zeile 2 von unten lies: „Wärme“ statt „Wasser“.
 - - 562, Zeile 18 von unten steiche „pCt.“.
 - - 565, Zeile 10 von oben lies: „zu“ statt „der“.
- No. 11, Seite 610, Zeile 1 streiche „bei“.
 - - Zeile 10 lies „reinem“ statt „einem“.
 - - Zeile 15 füge nach dem Worte Bleiverbindungen „in“ hinzu.
 - - Zeile 30 lies „Domenflächen“ statt „Dornenflächen“.
 - - Zeile 39 lies „gehäuften“ statt „gefurchten“.
 - - 611, Zeile 12 lies „freien“ statt „feinen“.
 - - Zeile 25 lies „das blaue Ende“ statt „das Ende“.
 - - 613, Zeile 14 lies „nur dunkler“ statt „nie dunkler“.

- No. 11, Seite 618, Zeile 23 lies „durch“ statt „ohne“.
 - - - Zeile 24 füge nach dem Wort Schwefelsäure „auf Curcumin“ hinzu.
 - - - Zeile 28 lies „wagen meine Analysen zu interpretieren“ statt „wegen meiner Analyse interpellieren“.
 - - 623, Zeile 6 lies: „Kohlenstoff-Atome“ st. „Kohlenwasserstoff-Atome“.
 - - - Z. 12 lies: „Gährungsbutylalkohol“ st. „Gährungsbutylenalkohol“.
 - - 625, Zeile 27 lies: „Muretow“ statt „Mureton“.
 - - 626, Zeile 29 v. o. lies: „constantes“ statt „konstantes“.
 - - 628, Zeile 9 v. o. und Zeile 26 v. o. lies: „J. Bell“ statt „J. Bill.“
 - - - Zeile 7 v. u. lies: „minder“ statt „wieder“.
 - - 629, Zeile 18 v. o. lies: „Herman“ statt „Hermann“.
 - - - Zeile 7 v. u. füge nach den Worten „mittelst einer“ hinzu: „einmal gekerbten“.
- No. 12, Seite 647, Zeile 9 lies: „Salzsäure“ statt „Schwefelsäure“.
- No. 13, Seite 700, Zeile 17 und 18 ist „durch die Salpetersäure“ zweimal gesetzt; nur einmal zu lesen.
- No. 15, Seite 841, Zeile 15 von unten statt „von“ lies „mit“.
- No. 19, Seite 968, Zeile 18 von unten lies: „Dass, hier wenigstens, ein“ statt „Dass hier wenigstens ein“.
- 966, Zeile 18 von unten lies: „anch zur Darstellung gepaarter“ statt „und gepaarter“.

