

bringt, so bemerkt man Färbungen, welche, je nach der Natur der angewandten Körper, sich entweder im kälteren oder im wärmeren Theile der Flamme zeigen und die man leicht mit dem Spectroscop beobachten kann, wenn man dieses der Richtung der Platte parallel stellt. So z. B. giebt Zinnchlorid eine schöne rothe Färbung, die sich ganz an die Wasserschicht anschliesst und im Spectralapparat aus einer einzigen rothen Linie besteht.

Hr. Bourgoin und Hr. Debray besprechen eine fürchterliche Explosion, die hier in einem pharmaceutischen Laboratorium, bei einer Sauerstoffdarstellung im Grossen, geschehen ist, und den Pharmaceuten gefährlich verwundet hat. Die Darstellung geschah wie gewöhnlich in einem eisernen Gefäss mit chlorsaurem Kali und Braunstein. Die starke eiserne Flasche wurde zerschmettert, ohne dass die Ableitungsröhre sich zugestopft hätte.

Hr. Debray schiebt die Schuld auf eine ungenügende Menge Manganoxyds in der Mischung. In Deville's Laboratorium werden immer gleiche Gewichte der beiden Substanzen gebraucht, und statt Manganperoxyds rothes Oxyduloxyd, das man sicherer rein hat. Niemals ist ein Unfall geschehen. Es ist anzurathen, das eiserne Gefäss in einen mit Kohlen angefüllten Ofen zu stellen und das Feuer von oben anzuzünden.

#### Akademie, Sitzung vom 7. März.

Hr. Houzeau hat in dem in Rouen gefallenen Schnee kein Wasserstoffsuperoxyd aufgefunden. Nach dem Verfasser enthält das vom Schnee erhaltene Wasser nicht ein 25 Milliontel seines Gewichtes Wasserstoffsuperoxyd.

Hr. Thudichum sendet eine Notiz über eine Säure, die sich, nach ihm, im normalen Harn befindet und die er Kryptophansäure nennt. Die Säure ist gummiartig, durchsichtig, im Wasser löslich, weniger in Alcohol, noch weniger in Aether. Sie giebt mit vielen Metall-Salzen Niederschläge.

#### 77. R. Gerstl, aus London am 19. und 21. März.

In der Chemical Society's Sitzung am 3ten d. M. las Dr. Gladstone sein Memoir über Refractions - Aequivalente. Unabhängige Untersuchungsrichtungen haben zur Entdeckung dieser Aequivalente geführt. Die erste war die Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die Refraction des Lichtes von Flüssigkeiten; die zweite, die Vergleichung der Refraction von Mischungen oder Verbindungen mit jener der constituirenden Stoffe; die dritte Richtung war die Bestimmung der Refractions-Indices von verschiedenen Gliedern der homologen

Reihen organischer Verbindungen. Bezüglich des ersten der angeführten Punkte haben die gemeinschaftlichen Forschungen von Gladstone und Dale ergeben, dass Refraction und Dispersion abnehmen, wenn die Temperatur der Flüssigkeiten zunimmt. Weitere Beobachtungen haben gezeigt, dass ein nahes Verhältniss existirt zwischen den Veränderungen in der Dichte und jenen in dem Refractiveindex weniger der Einheit, wofür letztern Ausdruck Gladstone und Dale die „refractive Energie“ eines Körpers nennen, und der in der optischen Sprache als  $\mu - 1$  bezeichnet wird. Theilt man diese Energie

durch die Dichte, so ist  $\frac{\mu - 1}{d}$  die „spezifische Refractive-Energie“,

und diese ist bei Flüssigkeiten eine constante, die von der Temperatur nicht beeinflusst wird. Dieser, aus zahllosen Experimenten abgeleitete Schluss ist durch die Arbeiten von Landolt, Wüllner und Kuhlmann bestätigt worden. Was die zweite Untersuchungsrichtung betrifft, nämlich die Vergleichung der Refraction von Mischungen, Lösungen und einfachen Verbindungen, so haben Dulong in Bezug auf Gase und Hock in Bezug auf einige gemischte Flüssigkeiten versucht zu zeigen, dass die Refractiveziffer einer Mischung das Mittel der Refractivewerthe ihrer Constituenten sei. Allein Gladstone

und Dale haben auch in diesem Falle die Formel  $\frac{\mu - 1}{d}$  als den der

Wahrheit am nächsten kommenden Ausdruck gefunden, und diese Ansicht ist seither durch die äusserst sorgfältig ausgeführten Experimente Wüllner's bestätigt worden. Diese selbe Formel ist ferner anwendbar für jene Fälle, wo es sich um die Bestimmung der Refraction von Gasen oder festen Körpern in Lösung handelt, und die Richtigkeit dieses Satzes war von vornherein zu erwarten, da es bekannt gewesen, dass Wasser, Phosphor, Schwefel dieselbe Refractivezahl ergeben, gleichviel ob dieselben im festen oder flüssigen Zustande sich befinden.

Nach all diesen Untersuchungen war es wohl natürlich, dass die Experimentatoren die Frage aufwarfen: Behält ein Element seinen spezifischen Refractiveindex auch, wenn dasselbe mit einem andern Elemente in chemischer Verbindung ist? Mehrfache Gründe liessen eine bejahende Antwort voraussehen. Es wurde z. B. gefunden, dass Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) und bromirtes Bromäthylen ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$ ) dieselbe refractive Energie besitzen, wie das Brom selbst. Andererseits hingegen wurde die Erfahrung gemacht, dass isomere Körper in Bezug auf refractive Energie nicht immer identisch sind; ferner, dass, wenn in organischen Verbindungen der Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt wird, die optische Veränderung in einigen Fällen grösser als in andern sei, ungeachtet des Umstandes, dass die Zahl der verdrängten Wasserstoffatome und jene der eingetretenen Sauerstoffatome dieselbe war in zwei der Vergleichung unterworfenen Fällen. Diese That-

sachen führten daher zu dem Schlusse, dass die spezifische refractive Energie einer Flüssigkeit die Summe der Refractionswerthe der dieselbe bildenden Elemente sei, jedoch modificirt durch die Art der Verbindung.

Die dritte Richtung war die Bestimmung der Refraction von Gliedern homologer Verbindungen. Das Resultat der Arbeiten von Delffs, Landolt, Gladstone und Dale war die Konstatirung der Thatsache, dass in den Verbindungen der Methyl, Aethyl u. s. w. enthaltenden Reihen die spez. Refractions-Energie mit dem Aufsteigen der Reihe zunimmt, und dass die Menge der optischen Veränderung zwischen den höhern Gliedern einer Reihe geringer ist als zwischen den untern Gliedern.

Um das Vergleichen der Refractionswerthe verschiedener Substanzen zu erleichtern, hat Landolt vorgeschlagen die spezifische Refractions-Energie eines Körpers mit dessen Atomgewicht  $P$  zu multiplizieren und er nennt  $P \frac{\mu - 1}{d}$  das Refractions-Aequivalent.

Dieser Darstellung zufolge ist das Refractions-Aequivalent eines Körpers die Summe der Refractions-Aequivalente der ihn bildenden Elemente. Die Genauigkeit dieses Gesetzes ist durch die Untersuchung von einer sehr grossen Anzahl von Flüssigkeiten erprobt worden; die Refractionszahlen für einige Elemente, gefunden durch Berechnung, und jene gefunden durch direkte Bestimmung, waren nahezu identisch. Als Beispiel möge hier Aether angeführt werden. Direkte Bestimmungen haben für Kohlenstoff (in der Form von Diamant) das Refractions-Aequivalent 5.0, für Wasserstoff 1.3, für Sauerstoff 3.0 ergeben, woraus für Aether  $C_4H_{10}O$ ,  $4(5.0) + 10(1.3) + 3.0 = 36.0$  resultirt; experimentell wurde die Aequivalentzahl des Aethers 36.26 gefunden. Allein dies ebenso schöne als bequeme Gesetz hat seine Ausnahmen. Die ganze Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge geben bei experimenteller Untersuchung bedeutend höhere Zahlen als die durch Berechnung gefundenen sind. Diese Anomalie kann nur einer irrigen Darstellung der Konstitution des Nucleus der Gruppe zugeschrieben werden; Gladstone formulirt diesen Kern als  $C_6H_3$  anstatt des üblichen  $C_6H_6$ . In einer der nächsten Versammlungen der Chemischen Gesellschaft werden detaillirte Angaben über diesen Punkt gemacht werden.

Die eben erwähnte Ausnahme beeinträchtigt übrigens nicht die Nützlichkeit der Kenntniss der Refractions-Aequivalente. Durch die beim Aether illustrierte Methode ist es möglich die Aequivalente von solchen Körpern zu finden, die sonst aller Bestimmung unzugänglich wären, z. B. der Metalle. Man braucht ein Metall nur zu verbinden mit einem oder mehreren Elementen, deren Aequivalentzahlen bekannt sind, und die mit dem Metalle eine in irgend einem Stadium lösliche

Verbindung bilden, und es ist einleuchtend, wie man das Refractions-Aequivalent des Metalles findet.

In der folgenden Liste der Refractions-Aequivalente von 49 Elementen repräsentiren die Zahlen die A-Linie im Sonnenspectrum.

Aluminium	8.4	Lithium	3.8
Antimon .	24.5	Magnesium	7.0
Arsenik .	15.4	Mangan .	12.2 — 26.2
Barium .	15.8	Natrium .	4.8
Beryllium .	5.7	Nickel . .	10.4
Blei . . .	24.8	Palladium .	22.2
Bor . . .	4.0	Phosphor .	18.3
Brom . . .	15.3 — 16.9	Platin . .	26.0
Cadmium .	13.6	Quecksilber	21.3 — 29.0
Caesium .	13.7	Rbodium .	24.2
Calcium .	10.4	Rubidium .	14.0
Cerium .	13.6	Sauerstoff .	2.9
Chlor . . .	9.9 — 10.7	Schwefel .	16.0
Chrom .	15.9 — 23.0	Silber . . .	13.5
Didym . .	16.0	Stickstoff .	4.1 — 5.3
Eisen . . .	12.0 — 20.1	Strontium .	13.6
Fluor . . .	1.4	Thallium .	21.6
Gold . . .	24.0	Titan . . .	25.5
Jod . . . .	24.5 — 27.2	Uran . . . .	10.8
Kalium . .	8.1	Vanadin . .	25.3
Kiesel . . .	7.5 — 6.8	Wasserstoff	1.3 — 3.5
Kobalt . .	10.8	Wismuth . .	39.2
Kohlenstoff	5.0	Zink . . . .	10.2
Kupfer . .	11.6	Zinn . . . .	27.0 — 19.2
		Zirkonium	22.3.

Es ist ersichtlich aus dieser Liste, dass einige Elemente zweierlei Refractionswerthe haben, und in den meisten Fällen ist dieser Umstand coincident mit der Veränderung der Valenz. Die Bestimmung des Aequivalentes vom Eisen aus dessen Oxydulsalzen ergibt 12.0, aus seinen Oxydsalzen 20.1. Untersucht man nun Ferridcyankali, so findet man das Aequivalent 11.7, woraus man wohl schliessen mag, dass das Metall hier in derselben Verfassung ist, wie in den Oxydulsalzen. Grosse Anomalien zeigt Sauerstoff. Das Aequivalent dieses Elementes ergibt sich aus vielen Verbindungen als 2.9, Landolt hält 3.0 für richtiger, in vielen andern Fällen ist die Refractionszahl 2.1, in wieder andern Verbindungen ist dieselbe noch niedriger, und in manchen schwefelsauren und phosphorsauren Salzen scheint das Aequivalent gar eine negative Grösse zu sein. Dies deutet wohl auf den Schluss, dass Sauerstoff die Kraft besitzt die Wirkung des

Lichtes auf die Körper, mit denen er in hohen Proportionen vereinigt ist, ausserordentlich stark zu modifiziren.

Wenn man die obige Liste überblickt, so bemerkt man, dass die Refractions-Aequivalente zweier Elemente, welche gleiches oder nahezu gleiches Atomgewicht besitzen, auch beinahe identisch sind. Diese Eigenthümlichkeit tritt noch deutlicher hervor, wenn man anstatt der Refractions-Aequivalente, die spezifische Refractions-Energie der Elemente miteinander in Vergleichung bringt. Die folgenden Paare mögen als Illustration hierzu dienen:

Eisen . . .	0.214	Aluminium . . .	0.307
Mangan . . .	0.222	Chrom . . .	0.305
Antimon . . .	0.201	Brom . . .	0.191
Arsenik . . .	0.205	Jod . . .	0.193

Noch merkwürdiger ist das Verhältniss zwischen der spezifischen Refractions-Energie und der „Verbindungs-Verhältnisszahl“ jener Metalle, die durch Wasser nicht zerlegbare Salze bilden. Die „Verbindungs-Verhältnisszahl“ (number of combining proportion) ist nach Gladstone die Menge eines Elementes, welche mit einer in allen Fällen gleich grossen Quantität eines Salzradikales in Verbindung tritt. Ich will bloss einige dieser Metalle hier anführen:

	Spez. Refr. Energie.	Verbind. Verhältn.
Wasserstoff	1300	1
Aluminium	307	9.1
Calcium	260	20
Eisen	214	28
Natrium	209	23
Kalium	207	39.1
Kupfer	183	31.7
Silber	125	108
Blei	120	103.5

u. s. w.

Die Regelmässigkeit des Fallens der Zahlen in der ersten Reihe, und das correspondirende Steigen in der zweiten Reihe, möchte vermuthen lassen, dass die Verbindungs-Verhältnisszahlen des Silbers, des Bleies u. s. w. halbirt werden sollten, damit die Regelmässigkeit in der zweiten Columne nicht gestört sei.

Diese Liste zeigt ferner, dass, je grösser die chemische Sättigungskraft eines Körpers — und niedrige Zahlen für Verbindungs-Verhältnisse bedeuten hohes Sättigungsvermögen — um so grösser ist auch sein Vermögen den Lichtstrahl zu beeinflussen.

In der Chemical Society gab am 17. d. M. Perkin einen Vortrag über „Künstliches Alizarin.“ Es war zum grössern Theile eine historische Skizze all der Arbeiten, welche zur Entdeckung der Synthese dieses Farbstoffes geführt, und die Skizze zeichnete sich durch

Genauigkeit und Klarheit aus. Robiquet und Colin waren die Ersten, die Alizarin aus dem Krapp rein darstellten; da dieselben jedoch in ihrem Prozesse der Sublimation sich bedienten, so blieb es zweifelhaft, ob Alizarin als solches in der Färberröthe existire, oder ob es das Produkt einer Zersetzung wäre. Schunk gelang es Alizarin-Krystalle zu erhalten, ohne Sublimation in Anwendung zu bringen, und damit war der Beweis geliefert, dass Alizarin fertig im Krapp vorhanden sei. Schunk gab die Formel des Farbstoffes als  $C_{14}H_{10}O_4$ , während Strecker  $C_{10}H_6O_3$  für die richtige Schreibweise hielt; er ward zu dieser Ansicht geführt durch die Analogie dieses Körpers mit Laurent's Chloroxynaphtalsäure,  $C_{10}H_5ClO_3$ , welche Strecker als Chloralizarin ansah. Vor einigen Jahren erhielten Martius und Griess, gelegentlich ihrer Untersuchungen der Amido-Abkömmlinge des Naphtols einen Farbkörper, welcher die Zusammensetzung der Strecker'schen Formel besass, und der als ein isomeres Alizarin betrachtet ward. Bald hierauf begann Gräbe seine Untersuchungen über das Chinon. Diese Substanz, erhalten bereits 1838 durch Woskressensky als ein Oxydationsprodukt der Chinasäure, ward von Kekulé als eine zwei Moleküle Carbonyl enthaltende Verbindung formulirt:  $CO \cdots C_4H_4 \cdots CO$ .

Allein Gräbe, gestützt auf die in seinen Arbeiten über Chinon erhaltenen Resultate, betrachtete dasselbe als ein Benzol, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe  $[O-O]''$  ersetzt sind, --



Wenn man das Chlorsubstitutionsprodukt des Chlornaphtalins mit Salpetersäure behandelt, so erhält man Dichlornaphtochinon  $C_{10}H_4Cl_2(O_2)''$ .

Dieser Körper liefert bei successiver Behandlung mit kaustischem Kali und Salzsäure Chloroxynaphtalsäure,  $C_{10}H_4Cl \left\{ \begin{array}{l} (O_2)'' \\ HO \end{array} \right.$ . Und nun glaubten Gräbe und Liebermann annehmen zu können, dass Alizarin in die Chinon-Gruppe gehöre, und um den dem Alizarin zuständigen Kohlenwasserstoff kennen zu lernen, reduzierten sie natürliches Alizarin durch Erhitzen mit Zink; sie erhielten einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}$ , der in allen seinen Eigenschaften dem aus Steinkohlentheer gewinnbaren Anthracen gleichkam.

All die folgenden Stufen, die endlich zum künstlichen Aufbau des Alizarins führten, sind wohl zu allgemein bekannt, als dass ich einen weiteren Auszug aus Perkin's Skizze noch geben sollte. Der Vortrag war begleitet von Ausstellung von Farb-Mustern, gedruckten Kattunen u. s. w. Hr. Perkin zeigte auch die Identität des künstlichen Alizarins mit dem natürlichen durch Vergleichung von deren Spektra.