

zum Unterschiede von Diphenylin und einer neuen Base ¹⁾, welche neben Benzidin aus Hydrazobenzol mit Salzsäure entsteht.

Die weiteren Versuche werden entscheiden, ob diese bei 157⁰ schmelzende Base wirklich ein Isomeres der Benzidins ist, und ob sie vielleicht bei der Destillation mit Kalk aus der neuen Amidosäure entsteht, welche Griess durch Erhitzen von Diamidodiphensäure bis auf ungefähr 170⁰ erhielt.

45. Hans Jahn: Ueber die warmen Quellen von Thermopylae.

(Eingegangen am 28. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die schon im Alterthum berühmten Thermen, denen der Engpass südöstlich von Lamia seinen Namen verdankt, existiren noch heute in ungeschwächter Kraft und werden auch von den Einwohnern der umliegenden Ortschaften vielfach zu Heilbädern benutzt. Dabei haben die Einwohner die Sitte, sich im Monat Mai an die Quellen zu begeben und erst im August die Bäder zu nehmen. Ueber den Grund dieser Gewohnheit habe ich trotz vielfachen Nachforschens nichts Näheres erfahren können ²⁾.

Man erreicht die Quellen von Lamia ³⁾ aus nach dreistündigem Ritt. Wir können heute die Wichtigkeit, den der Pass von Thermopylae im Alterthum gehabt hat, nicht mehr verstehen, denn das Terrain hat sich durch die Anschwemmungen des Meeres, sowie wegen des veränderten Laufes des Spercheios (von den heutigen Einwohnern der Gegend Alamana genannt) bedeutend umgestaltet.

Während im Alterthum das Gebirge Oeta bis hart an die Küste trat, dehnt sich heute vor dem Gebirge eine weite, sumpfige Ebene aus, die ihren Ursprung unzweifelhaft den Anschwemmungen des Meeres verdankt.

Die Quellen müssen schon früh bekannt gewesen sein, denn schon Herodot ⁴⁾ berichtet von ihnen. Sie waren dem Hercules geweiht und in ihrer Nähe hatte man auch ein Heiligthum dieses Halbgottes errichtet. In späterer Zeit liess Herodes Atticus Badhäuser erbauen, allein von diesen Gebäuden findet man heute nicht die geringste

¹⁾ Das schwefelsaure Salz derselben ist in Wasser leicht löslich zum Unterschiede von Benzidinsulfat.

²⁾ Es wurde auf meine Fragen gewöhnlich geantwortet:

*Τὸν μῆνα Μάιον ἢ μὲ ἰδῆς
Τὸν Ἀύγουστον ἢ Σεραπευθῆς.*

(Im Monat Mai sollst du mich sehen, um im August Heilung zu finden.)

³⁾ Die Seehöhe von Lamia bestimmte ich barometrisch zu 115, 46 Meter (Mittel aus 3 Beobachtungen).

⁴⁾ Liber VII, Cap. 176.

Spur mehr; auch hat man später für die Erbauung von geeigneten Häusern keine Sorge getragen, so dass der Besuch der Bäder ein äusserst beschränkter ist, und wie gesagt, sich nur auf die Einwohner der umliegenden Dörfer und Städte beschränkt. Man errichtet im Sommer aus Brettern einige nothdürftige Hütten, in denen die Heilung Suchenden verweilen, und die im Herbst wieder abgerissen werden.

Die Quellen brechen aus einem dichten Kalkstein hervor, und zwar in erstaunlich reicher Menge. Ich glaubte im ersten Augenblicke es mit zwei specifisch verschiedenen Quellen zu thun zu haben.

Die erste entspringt in einer Höhe von 10—15 M. und stürzt mit ziemlicher Geschwindigkeit gleich einem Bergbach von dem Berge hinab, während die zweite sich aus einem kleinen Bassin ergiesst, das sich nur wenige Schritte östlich von dem Bache befindet. Die Quellen fliessen nach Süden ab, vereinigen sich unterhalb des Bassins und werden zum Treiben einer weiter südöstlich gelegenen Mühle benutzt.

Das Wasser der Quellen ist vollständig klar, eine Eigenschaft, die schon Pausanias an ihm rühmt¹⁾, hat einen schwachsalzigen Geschmack und riecht nur äusserst wenig nach Schwefelwasserstoff. Eine regelmässige Gasentwicklung konnte ich nicht beobachten, nur in dem oben erwähnten Bassin sah ich ab und zu einige Gasblasen aufsteigen. Die Wände dieses Bassins sind von feinen Salz- und Schwefelablagerungen bedeckt.

Ueber die Temperatur der Quellen von Thermopylae liegen mannigfache Angaben vor, von denen jedoch nur die von Lord Holland herrührende mit meinen Beobachtungen übereinstimmt.

Hr. Landerer²⁾ bestimmte dieselbe zu:

$$38^{\circ} \text{ R.} = 47.5^{\circ} \text{ C.}$$

Clarcke fand:

$$56.35^{\circ} - 57.50^{\circ} \text{ C.}$$

Lord Holland:

$$39.44^{\circ} - 40.0^{\circ} \text{ C.}$$

Fiedler, der kein Thermometer bei sich hatte, bezeichnet das Wasser als lauwarm.

An dieser Stelle möchte ich auf einen Irrthum aufmerksam machen, der sich in das sonst so verdienstvolle Werk von Harless³⁾ eingeschlichen hat. Dasselbst (p. 87) wird angegeben, Lord Holland habe die Temperatur der Quellen zu

$$42 - 45^{\circ} \text{ R.} = 52.5^{\circ} - 56.25^{\circ} \text{ C.}$$

bestimmt, während nach freundlicher Mittheilung des Directors der

¹⁾ Descriptio Graeciae Lib. IV, Cap. 35, §. 8.

²⁾ Beschreibung der Heilquellen Griechenlands. Nürnberg 1843. p. 52.

³⁾ Die Heilquellen und Kurbäder Griechenlands und seiner Inseln etc. — Berlin 1846.

hiesigen Sternwarte, Hrn. Dr. Julius J. F. Schmidt in dem Werke des Lord Holland (deutsche Uebersetzung pag. 313) die Temperatur der Quellen von Thermopylae zu:

$$103 - 104^{\circ} \text{ F.} = 39.44^{\circ} - 40.00^{\circ} \text{ C.}$$

angegeben ist.

Ich fand für die Temperatur der Quellen¹⁾:

Datum	Nummeru der Be- obachtungen	Mittlere Zeit von Athen	Temperatur der Quellen	Temperatur der atmo- sphärischen Luft	An den Quellen beob- achtete Baro- meterstände	Bemerkungen
15. October 1877	1	- 10 ^h 35'	38.97 ^o	} 21.5 ^o (im Mittel	772.3	} Beobachtung No. 1 - 4 ist an dem Bach, Beobachtung No. 5 - 6 im Bassin, Beobachtung No. 9 an dem Bach, der durch die Vereinigung beider Quellen entsteht, ausgeführt.
	2	- 11 ^h 17'	38.97		772.3	
	3	0 ^h	39.22		770.8	
	4	+ 1 ^h 13' Mittel	38.97 39.03		770.3	
	5	} wie oben	}	40.95	} wie oben	} wie oben
	6			40.95		
	7			40.95		
	8			40.95		
	9	+ 1 ^h 36'		39.47	21.3 ^o	770.3

Ich bemerke zu meinen Temperaturbestimmungen noch Folgendes:

Jede Notirung ist das Mittel von drei Beobachtungen, die so schnell wie möglich hintereinander ausgeführt wurden. Ferner sind sämtliche Angaben corrigirte Grössen. Die beiden Thermometer, die ich auf der Reise mit mir hatte, wurden mir von Hrn. Director Schmidt mit gewohnter Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt, und letzterer hatte auch die ungemene Güte, sich der mühsamen Arbeit einer genauen Vergleichung der beiden Reisettermometer mit einem Normalthermometer²⁾ zu unterziehen. Wie Hr. Director Schmidt die Freundlichkeit hatte, mir mitzutheilen, hat er durch 292 Beobachtungen, bei Temperaturen, die zwischen 15^o und 75^o C. lagen, den Gangunterschied der drei Thermometer sorgfältigst bestimmt, und darauf mit Hülfe der auf Grund dieser Beobachtungen entworfenen Curve die Correctionstabelle aufgestellt. Ebenso wurde auch die Correction für mein Reisebarometer durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer bestimmt. Ich spreche dem berühmten Gelehrten für diese seine Bemühungen, die mich in den Stand setzten, meinen Beobachtungen einen nicht gewöhnlichen Grad von Genauigkeit zu geben, meinen tiefgefühlten Dank aus.

Für das specifische Gewicht des Wassers der Quelle fand Hr. Landerer³⁾ 1.014 und, in dem schon angeführten Werke von

¹⁾ Die Angaben beziehen sich sämmtlich auf die hunderttheilige Scala.

²⁾ Aus dem Atelier des Hrn. Capeller in Wien.

³⁾ L. c. pag. 52.

Harless findet sich eine Angabe, nach der das specifische Gewicht gleich 1.035 wäre.

Ich fand durch zwei übereinstimmende Versuche 1.0057 bezogen auf destillirtes Wasser von 15.50° — 15.75° C.

Soweit mir bekannt ist, ist erst eine Analyse dieses Wassers ausgeführt, und zwar durch Hrn. Landerer, der folgende Resultate erhalten hat ¹⁾:

Calciumsulfat . . .	2.0833
Natriumchlorid . . .	19.5300
Magnesiumchlorid . . .	9.7660
Natriumsulfat . . .	3.2551
Magnesiumsulfat . . .	12.1857
Calciumcarbonat . . .	3.9060
Kieselsäure	2.6040
	<u>53.3301.</u>

Die Analyse, welche ich im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt habe, hat dagegen ergeben ²⁾:

Calciumsulfat . . .	7.1435
Kaliumchlorid . . .	2.2059
Natriumchlorid . . .	65.7250
Calciumchlorid . . .	8.7940
Magnesiumchlorid . . .	12.0230
Calciumcarbonat . . .	7.9370
Magnesiumcarbonat . . .	0.7265
Ferrosulfid	0.0945
Kieselsäure	0.3500
	<u>104.9994.</u>

Die directe Wägung des festen Rückstandes hatte ergeben:

a)	104.40
b)	104.00
Mittel	<u>104.20.</u>

Als weitere Controle meiner Analyse führe ich folgende Zahlen an: 200 Cc. des Wassers wurden zur Trockne verdampft und der sorgfältig getrocknete Rückstand gewogen. Ich fand als Mittel aus zwei Wägungen 2.084 Gr.

Derselbe wurde nun mit Wasser ein wenig erwärmt, und die Lösung durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt; der mit heissem Wasser ausgewaschene und darauf getrocknete unlösliche Rückstand hatte ein Gewicht von 0.171 Gr. und daraus ergiebt sich mithin für das Gewicht des in Wasser löslichen Theiles 1.913 Gr.

¹⁾ Die Angaben beziehen sich auf 10000 Cc. und sind in Grammen ausgedrückt.

²⁾ Die Vertheilung der durch die Analysen gefundenen Basen und Säuren zu Salzen ist nach dem von Bunsen aufgestellten Princip ausgeführt worden.

Die getrennten Analysen des in Wasser löslichen und unlöslichen Antheiles haben nun ergeben:

	Löslicher Theil.	Unlöslicher Theil.
Ca SO ₄	0.137270	0.0056000
K Cl	0.044118	—
Na Cl	1.314500	—
Ca Cl ₂	0.175880	—
Mg Cl ₂	0.240460	—
Ca CO ₃	—	0.1587400
Mg CO ₃	—	0.0145290
Fe S	—	0.0018894
Si O ₂	—	0.0070000
	<u>1.912228</u>	<u>0.1877584.</u>

Durch directe Wägung

gefunden	<u>1.913000</u>	<u>0.1710000</u>
Differenz	<u>0.000772</u>	<u>0.0032416.</u>

Ich glaube, dass die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Analysen und Wägungen als eine befriedigende bezeichnet werden kann.

Aus dieser Analyse berechnet sich für die Menge der gebundenen Kohlensäure 3.87274 Gr., während der Versuch 3.85 Gr. ergeben hat. Addirt man zu dieser Menge noch 1.53594 Gr. als halb gebundene Kohlensäure, so erhält man, da die an Ort und Stelle eingeleitete Gesamtkohlensäurebestimmung 10 Gr. ergeben hat, für die wirkliche freie Kohlensäure 4.391 Gr. oder 2527.71 Cc.

Dieses Volum ist für die Temperatur 40.95° C. und den Barometerdruck 771.92 Mm. berechnet, da die analysirte Probe dem schon mehrfach erwähnten kleinen Bassin entstammte.

Hr. Landerer hat für die freie Kohlensäure 725.68 Cc. ¹⁾ gefunden.

Die Menge des Schwefelwasserstoffes habe ich an Ort und Stelle mit titrirter Jodlösung bestimmt. Ich fand:

a)	0.084525	} Gramme	} Schwefelwasserstoff
b)	0.079673		
Mittel	<u>0.082099</u>		
oder	61.076 Cc.		

Auch dieses Volumen ist für die Temperatur der Quelle und den an der Quelle beobachteten Barometerstand berechnet.

¹⁾ Die Angaben des Hrn. Landerer über freie Gase sind in Cubik-Zollen ausgedrückt. Ich habe dieselben in Cc. ausgedrückt, indem ich 1 C. = 0.38234 Zoll setzte.

Hr. Landerer fand 181.41 Cc. für die Menge des Schwefelwasserstoffes.

Wie schon erwähnt, glaubte ich es zunächst mit zwei verschiedenen Quellen zu thun zu haben, da sich, wie aus der eben angeführten Tabelle ersichtlich ist, Differenzen in der Temperatur und vor allen Dingen in der Menge des Schwefelwasserstoffes constatiren liessen, ich fand nämlich in 10000 Cc. des Bachwassers nur:

	a)	0.036679	}	Gramme	}	Schwefelwasserstoff
	b)	0.035807				
Mittel		0.036243				
oder		26.795 Cc.				

Wenn auch die Bestimmungen des Eisens, sowie der Gesamtkohlensäure mich schon in dieser Meinung wankend machten, da sie für das Wasser beider Quellen dieselbe Menge ergaben, so wurde es durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes, sowie des festen Rückstandes bis zur Evidenz erwiesen, dass das Wasser beider Quellen identisch ist.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Bachwassers ergab nach zwei übereinstimmenden Versuchen 1.0054 bezogen auf destillirtes Wasser von 11° C., und für den festen Rückstand fand ich 103.60 Gr.

Ich glaubte daher von einer vollständigen Analyse dieses Wassers Abstand nehmen zu können.

Die Unterschiede in der Temperatur, sowie in der Menge des Schwefelwasserstoffes finden vielleicht eine hinreichende Erklärung in dem Umstande, dass das Wasser des Baches mit ziemlich bedeutender Geschwindigkeit fliesst, während das Wasser des Bassins beinahe stagnirt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle mit aufrichtiger Dankbarkeit der Commission griechischer Würdenträger und Gelehrter zu gedenken, durch deren mich ehrenden Auftrag, die für die Pariser Weltausstellung bestimmten Proben griechischer Mineralwässer zu sammeln, es mir ermöglicht wurde, die interessanten Localitäten, über die ich in Bälde auch der Gesellschaft zu berichten gedenke, zu besuchen. Mit einer beispiellosen Zuvorkommenheit sind mir von dieser Commission die nöthigen Mittel für die Reisen und ihre Vorbereitungen in überreichem Maasse bewilligt worden, so dass ich nicht umhin kann, mich an dieser Stelle der angenehmen Pflicht zu entledigen, der geehrten Commission meinen Dank auszusprechen.

Gleichzeitig zu grossem Danke verpflichtet bin ich dem Hrn. Professor Zabitzianas, der mir die zur Reise nöthigen Apparate aus der Sammlung des unter seiner Leitung stehenden pharmakolo-

gischen Institutes hiesiger Universität mit der grössten Bereitwilligkeit zu Gebote gestellt hat.

Bei den Arbeiten an den Quellen hat mich Hr. J. Wambergis eifrigst unterstützen wollen.

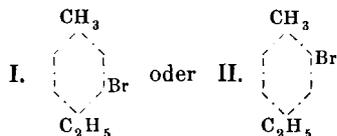
Athen, 17. Januar 1878.

46. H. N. Morse u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation des Aethyltoluols und ähnlicher Substitutionsprodukte.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)
(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir im Allgemeinen wissen, dass alle Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern sich gegen eintretende Gruppen oder Atome ähnlich verhalten, wissen wir nicht ob man zwischen dem Einfluss von einem Reste und dem eines anderen Agens einen Unterschied erkennen kann. Es existiren allerdings in der Literatur Angaben über Versuche, welche in naher Beziehung mit dieser Frage stehen, aber der Zusammenhang ist nicht angedeutet und der Schluss daher berechtigt, dass er nicht erkannt worden ist. Wir haben also nach einer vor Kurzem veröffentlichten Anzeige¹⁾ das Studium der angelegten Frage unternommen.

Wir haben zuerst eine Verbindung gewählt, in der die Gruppen CH_3 und C_2H_5 beide vorhanden sind, und zwar diejenige Verbindung, welche der Parareihe angehört, das Paraäthyltoluol. Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von substituierenden Körpern auf das entsprechende Paramethyltoluol nur ein Monosubstitutionsprodukt gebildet wird, und diese durch Versuche ziemlich sicher festgestellte Thatsache wird dadurch erklärt, dass man annimmt, die Verbindung habe eine symmetrische Structur. In der zur Untersuchung gewählten Verbindung aber haben wir ganz andere Verhältnisse, und durch Einwirkung von substituierenden Körpern könnten wir drei verschiedene Resultate bekommen. Nehmen wir an, dass Brom auf die Verbindung wirkt; das erhaltene Produkt könnte entweder die Structur



besitzen. Sollte die Gruppe CH_3 stärker abstossend auf das Brom wirken als die Gruppe C_2H_5 , so sollten wir augenscheinlich ein Produkt von der Formel I erwarten; während umgekehrt, wenn C_2H_5 stärker abstossend auf das Brom als CH_3 wirkt, sollten wir ein Pro-

¹⁾ Diese Berichte X, 1200.