

direkte Experiment hergestellt. In einer für Spaltpilze geeigneten, sehr schwach alkalischen Nährlösung, die als organische Substanz Paramandelsäure enthielt, wurde der durch mehrere Umzüchtungen rein gewonnene Pilz ausgesät. Nach einigen Wochen hatte das Wachstum sein Ende erreicht, und die Lösung hatte sich geklärt. Die eingehendste mikroskopische Untersuchung ergab, dass einzig und allein die Formen des Spaltpilzes vorhanden waren. Im Polarisationsrohre zeigte die klare Lösung Linksdrehung. Es war also der rechtsdrehende Theil der Paramandelsäure assimiliert worden, während der linksdrehende übrig geblieben war.

488. W. Spring: Ueber die vollkommene Elasticität der chemisch bestimmbar fest Körper. Eine neue Verwandtschaft der festen zu den flüssigen und gasförmigen Körpern.

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe zu bestimmen versucht ob man das specifische Volumen eines chemisch bestimmbar fest Körper durch den Druck bleibend verringern kann.

Um die Grenzen einer gewöhnlichen Abhandlung nicht zu überschreiten, werde ich mich begnügen hier nur eine kurze Zusammenfassung der Resultate mitzuthemen. Die Beschreibung der Versuche sowie die Literaturangaben wird man in meiner ausführlichen Arbeit in den Bulletins de l'Académie de Belgique [3], B. VI, No. 10, finden. Doch will ich hier angeben dass die Abhandlungen über das specifische Gewicht von Brongniart, Schaffgotsch, G. Rose, Rammelsberg, C. S. C. Deville, Cossa, Carere, Fairbairn, Hopkins, F. Reich, O'Neill, A. Riche, F. Ceutner, J. Miller, Tresca, Fr. Kick, Broch, Fl. S. C. Deville, Stas und O. Pettersson berücksichtigt worden sind.

Bekanntlich findet man im Allgemeinen, dass das specifische Gewicht eines Metalles verschieden ist, jenachdem es sich auf ein gegossenes oder ein gehämmertes Stück bezieht. Stammen die Differenzen aus einer wirklichen Verdichtung des Metallstückes durch den während des Hämmerns ausgeübten Druck oder vielleicht nur aus einem Verschwinden kleiner Bläschen, die sich während des Festwerdens des Metalles nach dem Guss gebildet haben? So lautet eigentlich die zu lösende Frage.

Es ist schon vielfach festgestellt worden, dass Metalle, die wie das Platin, das Gold, das Silber oder das Kupfer die Eigenschaft besitzen Gase zu verschlingen, wenn sie sich im geschmolzenen Zustande befinden und dieselben wieder beim Festwerden nur theilweise von

sich abgeben, auch diejenigen sind, die beim Hochschlagen die grösste scheinbare Verdichtung aufweisen. Dabei habe ich verschiedene Metalle, die mehr oder weniger mit der erwähnten Eigenschaft begabt sind, sowie chemisch reine Salze, die diese Eigenschaft nicht aufweisen, einem Druck von etwa 20000 Atmosphären ausgesetzt. Jeder Körper, dessen specifisches Gewicht zuvor bestimmt war, wurde drei Wochen lang in einem geschlossenen Cylinder in der Weise comprimirt, dass ein Ausweichen des Materials unmöglich war. Alsdann wurde sein specifisches Gewicht wieder bestimmt und endlich wieder während einiger Tage dem Druck ausgesetzt, wonach sein specifisches Gewicht wiederum bestimmt wurde.

Es scheint einleuchtend, dass wenn wirklich der Druck eine bleibende Verdichtung des Stoffes hervorbringen kann, alle auf erwähnte Weise comprimirten Körper ein höheres specifisches Gewicht aufweisen müssen; ist dies nicht der Fall, so muss das specifische Gewicht sich um so constanter zeigen, als es sich auf einen Körper, der nach seiner Entstehungsart wenige oder vielleicht gar keine Höhlungen einschliessen kann, bezieht.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Specifische Gewichte.		
	Vor der Pressung	Nach der ersten Pressung	Nach der zweiten Pressung
1. Blei	11.350 bei 14.0°	11.501 bei 14.0°	11.492 bei 16.0°
2. Zinn	7.286 » 10.0°	7.292 » 10.25°	7.296 » 11.0°
3. Wismuth	9.804 » 13.5°	9.856 » 15.0°	9.863 » 15.0°
4. Antimon	6.675 » 15.5°	6.733 » 15.0°	6.740 » 16.0°
5. Cadmium	8.642 » 17.0°	8.667 » 17.0°	8.667 » 16.0°
6. Zink	7.142 » 16.0°	7.153 » 16.0°	7.150 » 16.0°
7. Kaliumchlorid	1.980 » 22.0°	2.071 » 22.0°	2.068 » 21.0°
8. Kaliumbromid	2.505 » 18.0°	2.704 » 18.0°	2.700 » 18.0°
9. Kaliumjodid	3.012 » 20.0°	3.110 » 22.0°	3.112 » 20.0°
10. Kaliumsulfat	2.653 » 21.0°	2.651 » 22.0°	2.656 » 22.0°
11. Ammoniumsulfat	1.773 » 20.0°	1.750 » 22.0°	1.760 » 22.0°
12. Ammoniumalaun	1.641 » 18.0°	1.629 » 16.5°	1.634 » 18.0°
13. Kaliumalaun	1.758 » 21°	1.756 » 16.5°	1.750 » 16.5°
14. Cäsiumalaun	1.988 » 18°	2.000 » 20.0°	2.005 » 20°
15. Chromalaun	1.828 » 20°	1.823 » 16.5°	—
16. Thalliumalaun	2.320 » 22°	2.314 » 16.5°	2.314 » 18.0°

Wie leicht zu ersehen, haben mehrere Körper nach dem ersten Druck eine kleine bleibende Verdichtung erlitten, aber als diese erreicht war, haben sie ihr specifisches Volumen festgehalten. Bei allen angegebenen Körpern hat die Dichte ein Maximum erreicht. Die geringe bleibende Verdichtung hat aber keineswegs, mit Ausnahme der Kaliumhaloïdsalze, die zur Beseitigung aller Feuchtigkeit zuvor geschmolzen wurden und also etwas glasig waren, ihren Grund in einer Contraction des Stoffes, aber wohl in einem Ausfüllen der vorhandenen Höhlungen oder Ritzen. Kurz, die Erscheinung ist keine wesentliche, sondern nur einem Nebenumstande zuzuschreiben.

Doch soll man nicht etwa meinen, die genannten Körper hätten sich unter dem Drucke als überhaupt unpressbar erwiesen. Es war im Gegentheil leicht zu sehen, wie während der ganzen Dauer des Druckes ihr Volumen mehr oder weniger zusammenging, aber sobald der Druck aufhörte, nahmen die Körper wieder vollständig ihren ursprünglichen Raum ein. Diese festen Körper haben sich also unter dem Druck gleich den flüssigen oder den gasförmigen erwiesen, indem sie in ihren ersten Zustand zurückgingen, sobald es ihnen möglich war. Bekanntlich hat man die bleibende Unverdichtbarkeit der Flüssigkeiten und Gase aus der leichten Beweglichkeit ihrer Moleküle hergeleitet; bei den festen Körpern hat man sich aber meist die Sache anders vorgestellt, und wegen der gegenseitigen Festigkeit ihrer Moleküle hat man sie in Bezug auf die Verdichtung durch den Druck durchaus von den flüssigen Körpern als verschieden gehalten. Die Resultate, die ich angegeben habe, zeigen aber, dass dem nicht so ist. Die Dichte der festen Körper kann wie die der flüssigen nur dann bleibend eine andere werden, wenn die Temperatur eine passende Aenderung erleidet.

Diese neue Verwandtschaft der festen und flüssigen Körper ist neben die seit längerer Zeit schon von Tresca entdeckten, betreffend das Ausfließen der Metalle unter dem Druck, sowie neben die von mir vor Kurzem angegebene, betreffend die Schweissbarkeit der festen Körper durch den Druck, zu stellen.

Die angegebene, bleibende Unverdichtbarkeit ist jedoch nicht unbeschränkt auf alle festen Körper überzuführen. In einer früheren Abhandlung über die Wirkung des Druckes¹⁾ auf feste Körper habe ich schon gezeigt, dass plastischer Schwefel, sowie frisch bereiteter, prismatischer Schwefel durch den Druck allein in specifisch schwereren oktaëdrischen übergehen, dass das gelbe, amorphe Quecksilberjodid sich leicht in das krystallinische und schwerere rothe Jodid umwan-

¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique [2] Bd. XLIX, p. 323, 1880; und diese Berichte XV, 595 und XVI, 324.

delt, und endlich, dass das amorphe Arsen auch in das schwerere, krystallinische durch den Druck übergeführt werden kann.

Es wird also der Thatsache mehr angemessen sein, das allgemeine Resultat so anzugeben, dass der Druck nur dann keine bleibende Verdichtung bei den festen Körpern hervorbringt, wenn dieselben keinen specifisch schwereren, allotropischen Zustand aufweisen können.

Aus diesem Satze sind verschiedene Folgerungen zu ziehen.

Zumal ist es festgestellt, dass der allotropische Zustand eines festen Körpers (nicht eines gasförmigen) bei einer angegebenen Temperatur durch eine bleibende Dichte charakterisirt ist. Der Schluss, den ich aus meinen früheren Versuchen gezogen hatte, d. h. dass ein fester Körper bei einer gehörigen Temperatur den Zustand annimmt, der seinem Volumen entspricht, bekommt jetzt eine bestimmte Bedeutung. Dieselbe führt ihrerseits zur Aufweisung einer Verwandtschaft zwischen den allotropischen Zuständen der festen Körper und den verschiedenen Aggregatzuständen der Materie, oder auch anders ausgesprochen, zu einer Vergleichung der Aggregatzustände und den allotropischen. In dieser Hinsicht wäre zum Beispiel das Eis nur ein allotropischer Zustand des Wassers: es schmilzt bekanntlich, wenn es bei einer Temperatur, die wenig unter 0° liegt, dem Drucke unterworfen wird, gerade wie der plastische Schwefel sich in oktaëdrischen umwandelt. Der Wasserdampf wäre auch nur ein allotropischer Zustand des Wassers, denn durch den Druck allein wird er schon zu Wasser verdichtet. Ja noch mehr: Geht ein Körper von einem allotropischen Zustande durch die Wirkung der Wärme in einem geschlossenen Gefässe in einen anderen über, so beobachtet man auch, gerade wie bei der Verflüchtigung einer Flüssigkeit in einem begrenzten Raume, das Eintreten einer Grenze in der Umwandlung. Der Versuch lehrt ja, dass der rothe Phosphor bei einer Temperatur von über 260° sich nie gänzlich in gewöhnlichen Phosphor umwandelt, wenn mehr als 2.85 g Phosphor auf 1 L des Gefässes kommen; der vom weissen Phosphordampf ausgeübte Druck bringt dann ein Zurückgehen der Umwandlung hervor. Die Vergleichung der Aggregatzustände mit dem allotropischen wird es vielleicht gestatten, die verschiedenen Formen der Materie auf eine einzige Ursache möglicher Weise, wie schon oft angedeutet wurde, auf die Polymerisation im ausbreitetsten Sinne des Wortes zurückzuführen.

Die Lehre der Unverdichtbarkeit der Materie wird uns ferner einen richtigen Aufschluss geben über die Vertheilung derselben bei der Herstellung verschiedener Gegenstände. Mancher zum Beispiel stellt sich das Entstehen der Figuren beim Prägen einer Medaille oder einer

Münze so vor, als wäre das Metall wirklich in dem dünneren Theile der Medaille unter dem Stempel zusammengepresst, obwohl es sich hier nur um ein Abformen handelt, denn wäre dem nicht so, so müssten unbedingt die Zeichen einer Medaille oder Münze durch ein genügendes Anlassen verschwinden.

Auch beim Biegen einer metallischen Stange finden wir eine nützliche Anwendung dieser Lehre. Wird nämlich eine Stange gebogen, so erfährt der concave Theil eine Pressung und der convexe eine Ausdehnung, aber nach dem Freilassen der Stange muss der Stoff überall seine ursprüngliche Dichte wieder einnehmen, und wenn trotzdem eine bleibende Deformation der Stange stattfindet, so muss dieselbe unbedingt dem Herüberfliessen einer gewissen Menge des Stoffes vom gepressten zum ausgedehnten Theil untergeordnet sein. Ist das Metall genügend weich, so wird dieses Fliessen leicht von Statten gehen, im anderen Falle wird die Stange um so leichter brechen, als die Biegung plötzlicher stattfindet, denn alsdann wird der nöthigen Ueberführung der Materie keine Zeit gelassen.

Jene Betrachtungen gestatten eine bestimmte physikalische Bedeutung dem, was man unter dem Namen Elasticitätsgrenze versteht, zu geben. Wird im Innern eines festen Körpers durch irgend eine mechanische Kraft eine Ueberführung des Stoffes von einem Punkte zum anderen hervorgebracht, dann ist die Elasticitätsgrenze überschritten: der feste Körper wird nicht mehr im Stande sein, aus eigenem Antriebe in seinen ersten Zustand zurückzukehren, seine Deformation wird eine bleibende sein. Bei einer Pressung aber, die wie in meinen Versuchen so stattfindet, dass jedes innerliche Fliessen des Stoffes unmöglich ist, wird die Elasticitätsgrenze nie überschreiten, mag der Druck auch bis auf 20,000 Atmosphären steigen. Der Körper wird wohl während der Pressung etwas verdichtet, aber nach Aufhebung derselben wird er sofort wieder sein erstes Volumen einnehmen. Man ist also berechtigt, zu sagen, dass unter diesen Bedingungen seine Elasticität eine vollkommene ist.

Kurz, die Elasticitätsgrenze eines festen Körpers ist nichts anderes als der kritische Moment, bei welchem der Stoff unter der Einwirkung der auf ihn gerichteten Kräfte anfängt zu fließen.

Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass es bekanntlich Körper giebt, die beim Ueberschreiten der Elasticitätsgrenze nur wenig verunstaltet werden, die aber dann mit der grössten Leichtigkeit zerreißen oder zerbrechen. Es bleibt nun zu erinnern übrig, was wir bei der Lehre der Unverdrickbarkeit der Materie unter Zerbrechlichkeit verstehen sollen? Diese Frage ist leicht zu beantworten: Ein zer-

brechlicher Körper wird derjenige sein, der keine innerliche Verschiebung aushält, kurz, er wird ein Körper sein, dem die Eigenschaft des Fliessens unter Druck abgeht.

An das vorher Gesagte knüpfen sich mehrere Fragen an, mit deren Lösung ich jetzt beschäftigt bin, und ich hoffe, bald über diesen Gegenstand weiter referiren zu können.

489. Richard Möhlau: Synthese des Methylenblau.

[Vorläufige Mittheilung.]

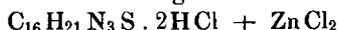
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessante Abhandlung des Hrn. Bernthsen über das Methylenblau veranlasst mich zu folgender Mittheilung.

Vor mehr als Jahresfrist ist mir durch Reduktion des Handelsproduktes ¹⁾ in verdünnter salzsaurer Lösung mittelst Zink, Eindampfen des farblosen Filtrates auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz und Reinigen der beim Erkalten anschliessenden prismatischen Krystalle mittelst Alkohol die Isolirung eines Chlorzinkdoppelsalzes gelungen, dessen analytische Daten sich in keiner Weise einem Leukomethylenblau mit 4 Atomen Stickstoff anpassen lassen wollten.

Durch andere Arbeiten von der weiteren Untersuchung des Körpers abgelenkt, hat erst die wichtige Beobachtung des Hrn. Bernthsen, nach welcher das Methylenblau nur 3 Atome Stickstoff im Molekül enthält, meine Aufmerksamkeit wieder auf dies Chlorzinkdoppelsalz gerichtet.

Meinen früheren Notizen zu Folge kommt demselben die Formel zu:



	Berechnet	Gefunden
C	38.69	38.67 pCt.
H	4.64	4.82 »

und es liegt ihm mithin eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ von der Zusammensetzung des Methylenweiss zu Grunde.

Die bei Gelegenheit der Darstellung grösserer Mengen von Methylenblau nach dem Patent der Badischen Fabrik gemachte Beobachtung ²⁾, dass die Ablaufwässer nicht unerhebliche Quantitäten von Salmiak enthalten, legte die Folgerung nahe, es möchten beim Uebergang in

¹⁾ Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bin ich für die bereitwillige Ueberlassung dieses und anderer Farbstoffe zu Dank verpflichtet.

²⁾ Die Reduktion des Nitrosodimethylanilins wurde dabei mittelst Zinkstaub bewirkt.