

451. Albert Vesterberg: Ueber Pimarsäuren.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Dextropimarsäure.

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich zu zeigen gesucht, dass die von Laurent, Duvernoy, Cailliot, Bruylants, Liebermann, Haller u. a. untersuchte sogenannte »Pimarsäure« nichts als ein Gemenge wenigstens drei verschiedener Säuren ist. Eine von diesen, die schon von Cailliot erwähnte, obgleich nicht völlig rein dargestellte Dextropimarsäure, habe ich nun etwas näher untersucht und will daher über die erhaltenen Resultate kürzlich berichten.

Darstellung. Französisches Galipot wird auf l. c. angegebene Weise mit verdünntem Alkohol behandelt und die so erhaltene weisse Masse in etwas mehr als berechneter Menge circa dreiprocentiger, heisser Natronlauge gelöst. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Gemenge von schwerlöslichen Natriumsalzen, welches unter dem Mikroskope sich als ein Gemisch von amorphen, lichtbrechenden Kugeln und äusserst kleinen, dünnen Blättchen zu erkennen giebt, wird auf ein Tuch genommen und so gut als möglich von Mutterlauge befreit, was mit einiger Schwierigkeit verknüpft ist, weil die etwas seifenartige Masse beim Pressen leicht durch das Tuch geht. Nach einigen Umkrystallisierungen aus heissem, mit einigen Tropfen Natronlauge versetztem Wasser erhält man indessen hieraus grosse, perlgänzende Blätter, die sich zwischen Tüchern leicht auspressen lassen. Diese aber enthalten ausser Natriumdextropimarat auch Natriumsalz einer anderen isomeren Säure, die ich bis auf weiteres β -Pimarsäure nennen will. Durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure werden die Säuren freigemacht und nach Auswaschen mit Wasser abgepresst. Man krystallisirt nun wiederholt aus Alkohol oder besser Eisessig um, bis der Schmelzpunkt auf 210—211° gestiegen ist, und erhält so völlig reine Dextropimarsäure. Ein beträchtlicher Theil dieser Säure aber bleibt nebst β -Pimarsäure in den Mutterlaugen zurück. Wenn man daher diese mit Wasser fällt (wenn Eisessig) oder abdestillirt (wenn Alkohol verwendet worden ist) und auf's neue krystallisirt, so kann man noch etwas reine Dextropimarsäure gewinnen. Die gesammte Ausbeute ist aber gering. Mehr als $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. vom Gewichte des Harzes lassen sich schwerlich erhalten.

Eigenschaften. Ueber Schmelzpunkt, Löslichkeit, Rotationsvermögen und Formel der Dextropimarsäure siehe l. c. S. 3332 u. f. Die Säure ist auch in heissem Petroleumäther ziemlich schwer löslich-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3331.

Charakteristisch für die Säure ist, dass, wenn man ihre ätherische Lösung mit einem Tropfen Ammon schüttelt, sich das in Aether unlösliche Ammoniumsals als feine Nadeln abscheidet.

Krystallisation. In Beziehung auf Harzsäuren wird gewöhnlich angegeben, dass sie nach dem Schmelzen glasartig erstarren. Völlig reine Dextropimarsäure krystallisirt aber nach dem Schmelzen sehr leicht, selbst im Haarrohr. Grosse Krystalle der Säure erhält man leicht aus warmer, nicht allzu concentrirter Alkohol- oder Eisessiglösung, oder am besten durch freiwilliges Verdunsten einer Aetherlösung. Einige auf die letzte Weise erhaltene Krystalle sind gütigst von Hrn. Professor W. C. Brögger in Stockholm gemessen worden. Ich theile hier seine Resultate mit:

Die Krystalle sind tafelförmig. Der erwähnten Stellung nach ist die Fläche der Tafeln mit der Basis parallel, wobei die Tafeln gewöhnlich längs der a-Axe linealartig ausgezogen sind. Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch. Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.70564 : 1 : 1.89365.$$

Beobachtete Formen:

$$c = oP(001), a = \infty \bar{P} \infty (100) \\ m = \infty P(110), d = \bar{P} \infty (011), x = \bar{P} \infty (101).$$

Ausserdem ist auf einem Krystalle eine nicht messbare Pyramide beobachtet worden.

	·Gemessen	Berechnet
110 : 100	35° 12 ¹ / ₂ ' *	35° 12 ¹ / ₂ ' *
110 : 110	70° 28'	70° 25'
011 : 011	55° 42' *	55° 42' *
011 : 011	124° 25'	124° 18'
001 : 100	89° 58'	90° 0'
101 : 100	69° 30'—71°	71° 9'

Die Form $\bar{P} \infty (101)$ konnte nicht befriedigend gemessen werden; sie wurde auf 11 Krystallen wahrgenommen, auf allen nur auf der einen Seite von 001, oben, ein Verhalten, das auf monoklines System hindeuten konnte, was aber wenig wahrscheinlich ist wegen der übrigens rhombischen Symmetrie, mit dem Winkel 001 : 100 so nahe bei 90°, dass man die beobachtete Abweichung von 0° 2' ausser Acht lassen kann; auch das optische Verhalten spricht für das rhombische System. Da Pyramidenflächen nur auf einem einzigen Individuum beobachtet sind und hier nicht gemessen werden konnten, ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die Krystalle der holoëdrischen Abtheilung angehören, oder ob sie vielleicht einer hemiëdrischen Abtheilung des rhombischen Systems zuzurechnen sind, was durch das Drehungsvermögen der Lösung vielleicht nicht unwahrscheinlich wird.

Der Plan der Axen ist der erwählten Stellung nach dem Makropinakoid (100) und die spitze Bisectrix der Verticalaxe parallel. Der Axenwinkel ist in der Luft für Lithium- und Thalliumlicht:

	Li	Tl
2 E	76° 48'	76° 36'

Die Dispersion ist also äusserst klein. Optischer Charakter positiv«.

Salze der Dextropimarsäure.

Ungleich den meisten anderen Harzsäuren giebt Dextropimarsäure vorzugsweise krystallisirende Salze. Ich habe daher, um die Säure näher zu charakterisiren, einige solche hergestellt und analysirt.

1. Kaliumsalz. Eine Lösung der Säure in heisser, verdünnter Kalilauge erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, seifenartigen Masse, die aus äusserst feinen, biegsamen Nadeln besteht. Durch Auspressen zwischen Löschpapier konnte es nicht von constantem Wassergehalte erhalten werden. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 10.5 pCt. Kalium (berechnet für $C_{20}H_{29}O_2K$ 11.5 pCt.).

2. Natriumsalz. a) In Blättern $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$ (?). Wird erhalten durch Lösen der Säure in heisser, verdünnter (1 procentiger) Natronlauge. Beim Erkalten setzen sich schöne, perglänzende Blätter ab, die bisweilen rhombisch, am öftesten aber ihrer Dünne wegen sehr zerbrochen und unregelmässig begrenzt sind. Auch hier zeigte es sich schwer, das Salz durch Auspressen von constantem Wassergehalte zu bekommen. Das Krystallwasser geht langsam und unvollständig im Exsiccator, leicht bei 100° weg.

Analyse:

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$	für $C_{20}H_{29}O_2Na$
5 H ₂ O	—	22.73	22.87	22.23	21.74	— pCt.
Na ¹⁾	7.03	—	7.05	—	—	7.10 »

b) In Nadeln. $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$. Wenn das vorige Salz aus 80 procentigem Weingeist umkrystallisirt wird, so erhält man es in Gestalt von feinen Nadeln, die nach dem Auspressen analysirt wurden. Das Krystallwasser geht bei 100° weg.

Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$
Na	5.40	5.37	5.55 pCt.
5 H ₂ O	22.09	21.95	21.74 »

Das Natriumsalz der Dextropimarsäure gleicht in mancher Hinsicht den Alkalisalzen der höheren Fettsäuren. Wie diese wird es

¹⁾ Berechnet auf bei 100° getrocknete Substanz.

in wässriger Lösung von überschüssigem Alkali, wie auch von Neutralsalzen (NaCl) gefällt. Von viel Wasser wird es ein wenig zersetzt (beim Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser muss daher eine Spur Natronlauge zugesetzt werden). Selbst Kohlensäure zersetzt die wässrige Lösung des Salzes in der Kälte, obgleich die Säure beim Erwärmen Kohlensäure aus Alkalicarbonatlösungen auszutreiben vermag.

3. Ammoniumsalz. Die Säure löst sich schwer auch in kochendem wässrigen Ammoniak, leicht aber, wenn etwas Alkohol zugesetzt wird. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse langer, feiner Nadeln. Das Salz ist äusserst unbeständig. Ammoniak geht schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch leichter beim Kochen mit Wasser oder Alkohol völlig weg. Die Analyse ist daher etwas unsicher. Zwar enthielt eine ausgepresste Probe 4.4 pCt. Stickstoff (wie berechnet für $C_{20}H_{29}O_2NH_4$), aber eine andere, auf dieselbe Weise behandelte Probe verlor im Exsiccator mehr als 10 pCt. des Gewichtes.

4. Silbersalz, $C_{20}H_{29}O_2Ag$. Wenn eine kochende, 2procentige Lösung des Natriumsalzes in 70procentigem Weingeist mit einer gleichen Lösung von Silbernitrat versetzt wurde, so entstand eine amorphe, voluminöse Fällung, die sich aber bald in ein schweres, von kleinen Prismen gebildetes Krystallmehl umsetzte. Es hatte einen schwachen Stich ins röthliche, wurde vom Lichte nicht verändert und konnte bei 90—100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Leicht löslich in warmem Ammoniak. (Analyse: Siehe l. c. S. 3333.)

Die folgenden Salze wurden durchaus wie das Silbersalz dargestellt, nur verwendete ich statt der Nitrate die Acetate der resp. Basen.

5. Baryumsalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + 9H_2O$. Feine, biegsame Nadeln. Nur ein Theil des Krystallwassers ging bei 100° weg; bei 140—150° wurde das Salz etwas zersetzt.

Analyse (mit luftgetrocknetem Salze):

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + 9H_2O$
Ba	15.05	15.14	15.21 pCt.
4H ₂ O	8.17	8.12	7.99 »

6. Calciumsalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca + H_2O$, gleicht dem Baryumsalze. Das Krystallwasser ging erst bei 120—130° weg.

Analyse (mit ausgepresstem Salze):

	Gefunden		Berechnet
			für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca + H_2O$
Ca	6.27		6.06 pCt.
H ₂ O	2.70		2.73 »

7. Bleisalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$. Kleine Nadeln.¹⁾

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$
Pb	25.19	25.59 pCt.

8. Kupfersalz. Amorphe, schön blaugrüne Flocken. Es wurde nicht analysirt.

Löslichkeit der Dextropimarate. Die Kalium- und Natriumsalze lösen sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Das Ammoniumsalz wird von heissem Wasser zerlegt, ist aber auch in überschüssigem, heissem Ammoniak sehr schwer löslich (Unterschied von β -Pimarsäure). Die Alkalisalze lösen sich leicht in Alkohol. Die übrigen Salze sind in Wasser nicht, in Alkohol wenig oder nicht löslich. In Aether sind alle Dextropimarate so gut wie unlöslich (Unterschied von Sylvinsäure).

Ester der Dextroprimarsäure.

1. Aethylester, $C_{20}H_{29}O_2C_2H_5$. Duvernoy²⁾ gelang es nicht, einen krystallisirenden Aethylester der »Pimarsäure« zu erhalten, weder durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl noch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der freien Säure. Besser wird das Resultat (nach erst genannter Methode), wenn man mit reiner Dextropimarsäure operirt. Silberdextropimarate löst sich leicht in Jodäthyl, die Lösung trübt sich aber bald von abgeschiedenem Jodsilber, und wenn man eine Weile erhitzt, so ist die Umsetzung bald vollendet. Nach Verdunsten des Jodäthyls zieht man den gebildeten Ester mit heissem Alkohol aus. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine zähflüssige Masse, die bei Abkühlung krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird der Ester leicht gereinigt. Man erhält ihn so in sehr langen (2 cm), schräg abgeschnittenen, platten Prismen, die bei 52° glatt schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin lösen. Der Ester ist sehr beständig. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei eintägigem Erhitzen (im Rohr bei 100°) nicht ein. Auch durch Kochen (einige Minuten) mit alkoholischem Kali wird er nicht verändert.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{29}O_2C_2H_5$
C	79.51 ³⁾	80.00 pCt.
H	10.72	10.30 »

¹⁾ L. c. habe ich irrthümlich angegeben, das Bleisalz sei amorph.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 143.

³⁾ Der Kohlenstoffgehalt wurde etwas zu gering gefunden, weil beim Auspressen die Substanz mit etwas Filtrirpapier verunreinigt wurde.

2. Methylester, $C_{20}H_{29}O_2CH_3$, wird wie der Aethylester erhalten und gleicht diesem. Schmp. 69° . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{29}O_2CH_3$
C	79.90	79.75 pCt.
H	10.72	10.13 »

Chlorid der Dextropimarsäure.

Duvernoy¹⁾ behandelte »Pimarsäure« mit Phosphorpentachlorid, erhielt aber kein krystallisirendes Product. — Von Dextropimarsäure erhält man folgendermaassen leicht ein krystallisirendes Chlorid. Eine Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff wird mit berechneter Menge (1 Mol.) Phosphorpentachlorid versetzt. Wenn die ruhige Gasentwicklung beendet und alles aufgelöst ist, destillirt man den Schwefelkohlenstoff durch gelindes Erwärmen ab (am besten bei vermindertem Drucke). Der etwas zähflüssige Rückstand erstarrt beim Abkühlen leicht und gibt eine aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse, die durch kräftiges Auspressen und Trocknen im Vacuumexsiccator von Phosphoroxychlorid zu befreien ist. Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroïn) sehr leicht löslich und konnte daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie schmilzt bei $64-66^{\circ}$. Bei Aufbewahrung im geschlossenen Gefässe zersetzt sie sich allmählich unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{29}OCl$
Cl	10.4	11.1 pCt.

Verhalten der Dextropimarsäure beim Destilliren im Vacuum.

Laurent²⁾ und Duvernoy¹⁾ geben an, dass »Pimarsäure« beim Destilliren (im Vacuum) sich in Sylvinsäure umsetzen solle, was dagegen von Siewert³⁾ bestritten wird. Ich habe daher Dextropimarsäure in dieser Hinsicht untersucht. 1 g reine Dextropimarsäure wurde in einer kleinen Retorte erhitzt. Mittelst einer Wasserluftpumpe wurde ein Vacuum von $740-750$ mm hervorgebracht, während ein langsamer Strom Kohlensäure durch den Apparat geleitet wurde. Als die Säure geschmolzen war, begann sie bald zu kochen und setzte sich im Retortenhalse als eine strahlig krystallinische Masse

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 143.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 68, 335.

³⁾ Zeitschr. f. ges. Naturwissenschaften 14, 311.

ab. Die Säure destillirte vollständig, ohne dass eine Zersetzung bemerkt werden konnte. Die destillirte Säure war ganz weiss und schmolz bei 203—207°. Sie zeigte übrigens alle charakteristischen Eigenschaften der Dextropimarsäure. Im Vacuum kann Dextropimarsäure somit fast unverändert destillirt werden. Sylvinsäure wird dabei nicht gebildet.

Einwirkung von Säuren auf Dextropimarsäure.

Da von Duvernoy angegeben wurde, Sylvinsäure bilde sich auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von »Pimarsäure«, so habe ich einige Versuche über das Verhalten der Dextropimarsäure gegen Säuren gemacht; um so mehr, als es von vorn herein nicht unwahrscheinlich erschien, dass Dextropimarsäure als ein Terpendervivat hierdurch in irgend eine isomere Modification überführt werden könnte, weil es bekannt ist, dass die Terpene durch Säuren sehr leicht »invertirt« werden.

1. 1 g reine Dextropimarsäure wurde mit 1 g gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure und so viel Alkohol, als zur Lösung in der Wärme nöthig war, 2 Tage im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte die Säure fast unverändert aus (Schmp. 203—208°). Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure anstatt Schwefelsäure verwendet wurde. Verdünnte Mineralsäuren wirken also in alkoholischer Lösung nicht merklich auf Dextropimarsäure ein.

2. Eine alkoholische Lösung der Dextropimarsäure wurde unter Abkühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Ein grosser Theil der Säure schied sich dabei unverändert aus, und die Mutterlauge enthielt eine chlorhaltige Verbindung, die ich jedoch nicht rein erhalten konnte. Auch konnte ich auf diese Weise keinen Aethylester der Säure darstellen.

3. Auch wenn eine Aetherlösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, schied sich ein Theil der Säure unverändert aus, falls die Lösung abgekühlt erhalten wurde, wenn sie sich dagegen freiwillig erwärmen konnte, blieb alles gelöst, und beim Verdunsten des Aethers wurde eine zähe Masse erhalten, die beim Reiben mit einem Platinspatel weiss erstarrte. Nach dem Trocknen im Vacuum-exsiccator über Kali schmolz sie bei 118—130° und gab deutliche Chlorreaction, enthielt aber nach der Analyse nur 0.6 pCt. Chlor.

Die Substanz war leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirte leicht aus verdünntem Alkohol. Es gelang mir aber nicht auf diese Weise reine Substanz zu erhalten; denn auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz sie gar nicht glatt (135—150°) und gab fortdauernd Reaction auf Chlor. Sie löste sich etwas in kalter, viel leichter in heisser, verdünnter Natronlauge und

Ammoniak. Das Natriumsalz war amorph; die Lösung in heissem Ammoniak setzte dagegen Nadeln in geringer Menge ab. Das Bleisalz (erhalten durch Fällen einer kochenden, weingeistigen Lösung der Säure mit Bleiacetat) war in Nadeln krystallisirt und löste sich leicht in Aether.

Eine Elementaranalyse der Säure ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{20}H_{30}O_2$
C	78.05	79.47 pCt.
H	9.92	9.93 »

Es dürfte hieraus ersichtlich sein, dass Dextropimarsäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff (wenn wir die Bildung einer geringen Menge eines chlorhaltigen Productes ausser Acht lassen) in eine isomere Modification überführt worden ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Modification gerade Sylvinsäure ist; aber diese Vermuthung kann erst dann mit Gewissheit entschieden werden, wenn die Sylvinsäure selbst näher untersucht worden sein wird.

Behandeln der Dextropimarsäure mit Natriumamalgam.

Eine alkoholische Lösung der Säure wurde von Zeit zu Zeit während drei Wochen mit Natriumamalgam versetzt. Nach Verdünnung mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure fiel nun die Säure mit unverändertem Schmelzpunkte aus und zeigte übrigens die Eigenschaften der ursprünglichen Säure. Dextropimarsäure nimmt also beim Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf.

Reduction der Dextropimarsäure mittelst Jodwasserstoffsäure.

Reine Dextropimarsäure wurde auf dieselbe Methode, die Liebermann¹⁾ und Haller²⁾ bezüglich der Sylvin- und Pimarsäure anwandten, mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhitzt; nur verwendete ich etwas stärkere Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gewicht) und etwas weniger Phosphor. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde mit heisser Kalilauge gewaschen und in Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers destillirte er grösstentheils zwischen 320—330° (uncorr.) und wurde nach erneuerter Destillation fast farblos erhalten. Ausbeute gut. Zähflüssig, erstarrt nicht in Kältemischung; wird von kochender, concentrirter Salpetersäure (1.45 spec. Gewicht) kaum angegriffen.

Analyse:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{20}H_{34}$	für $C_{20}H_{32}$
C	87.65	87.11	87.65	87.59	88.23 pCt.
H	12.79	12.46	12.86	12.41	11.77 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1884.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2165.

Analyse II wurde im Schiffchen im Sauerstoffstrom, I und III mit Bleichromat und Sauerstoff gemacht.

Es ist hieraus ersichtlich, dass dem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{20}H_{34}$ zukommt und dass er also ein Kolofendihydriir ist. Die Reaction ist wahrscheinlich so verlaufen, dass aus $C_{20}H_{29}OOH$ zuerst $C_{20}H_{32}$, Kolofen, gebildet worden ist, und dass dieses dann durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff zwei Atome Wasserstoff aufgenommen hat.

Einen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{32}$ haben Montgolfier¹⁾ und Letts²⁾ erhalten durch Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl, $C_{10}H_{16}HCl$, mit Natrium. Er kochte bei 321° (corr.) und wurde von kochender, concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen.

Die von Liebermann und Haller aus Sylvin- und »Pimarsäure« mittelst Jodwasserstoffsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe scheinen, den Analysen nach zu urtheilen, Gemenge von Kolofen, $C_{20}H_{32}$, und Kolofendihydriir, $C_{20}H_{34}$, gewesen zu sein.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, Juli 1886.

452. Friedrich C. G. Müller: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 30. Juli.)

I. Ein Vorlesungsthermometer.

Eins der dringendsten Bedürfnisse des naturwissenschaftlichen Experimentalunterrichts ist ein einfaches Thermometer, dessen Angaben bis auf 8 m Entfernung beobachtet werden können. Die Quecksilberthermometer gewöhnlicher Art sind nichts weniger als Vorlesungsapparate, da ihr Stand kaum 1 m weit erkannt werden kann. Durch eine Vergrößerung der Abmessungen gelangt man beim Quecksilberthermometer auch nicht recht zum Ziel, weil der Faden in Folge der Lichtreflexion nur bei bestimmter Beleuchtung und auch dann nur aus einer bestimmten Richtung auf weitere Entfernungen gut zu sehen ist. Deshalb habe ich an Stelle des Quecksilbers concentrirte Schwefelsäure, welche durch Zusatz von organischen Substanzen, z. B. Zucker, geschwärzt ist, als thermometrische Flüssigkeit genommen.

¹⁾ Ann. de chim. phys. [5] 19, 150.

²⁾ Diese Berichte XIII, 793.