

In die experimentelle Durchführung der beschriebenen Versuche haben sich im organischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga die HH. Stünzi und v. Babinski getheilt, denen ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung meinen besten Dank ausspreche.

Tübingen, im Januar 1900.

Nachschrift: Nach Abschluss dieser Arbeit ersehe ich aus dem soeben erschienenen Heft dieser Berichte (33, 100), dass es Bamberger und Müller gelungen ist, nachzuweisen, dass der Bildung der Pikramide das Auftreten gefärbter Associationsproducte vorausgeht, welche indessen bei einem primären Amin, wie α -Naphtylamin, äusserst leicht in die Verkettungsproducte übergehen. Für das Verhalten des Diphenylamins und Carbazols gegen Pikrylchlorid folgt daraus, dass die Reaction bei Vorhandensein von räumlichen Schwierigkeiten in der ersten Phase des Processes — der Bildung der Additionsproducte — stehen bleibt. W.

56. Tadeusz Estreicher: Zur Kenntniss des secundären Butylbenzols.

[Abgekürzt mitgeteilt aus dem XXXIII Bd. der Sitzungsberichte der kais. Akademie d. Wissensch. in Krakau.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Von den vier existirenden Butylbenzolen ist das secundäre das am wenigsten bekannte. Dieser Körper, 1¹-Methopropylphen, wurde zuerst von Radziszewski¹⁾ durch Einwirkung von Zinkäthyl auf α -Bromäthylbenzol erhalten, dann von Schramm²⁾, welcher ihn durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung des primären Normalbutylchlorids dargestellt hat. Der Kohlenwasserstoff gab mit Brom unter Lichtabschluss, sowie mit Brom in Gegenwart von Jod, ein Kernsubstitutionsproduct, in welchem die Anwesenheit von Parabrombutylbenzol constatirt wurde (Schramm l. c.). Irgend welche andere Derivate sind seither nicht dargestellt worden.

Es schien möglich, zu diesem Körper auf drei Wegen zu gelangen, ausser auf dem von Radziszewski eingeschlagenen: man konnte versuchen, das primäre Normalbutylbenzol in das secundäre durch Einwirkung von Aluminiumchlorid zu überführen; oder man konnte, wie es bereits Schramm gethan, Aluminiumchlorid auf eine Benzollösung von Primärbutylchlorid einwirken lassen; schliesslich konnte man bei dieser Synthese das Secundärbutylchlorid in Anwendung bringen.

¹⁾ Diese Berichte 9, 21.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 620, 842.

Der Gedanke, welcher dem ersten der erwähnten Wege zu Grunde lag, schien insofern berechtigt, als einerseits, wie Anschütz und Immendorf¹⁾ und gleichzeitig Jacobsen²⁾ gezeigt haben, unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid die Seitenketten der aromatischen Kohlenwasserstoffe abgespalten werden und sozusagen von einem zum andern Molekül wandern, andererseits aber, wie aus Arbeiten von Gustavson³⁾ und speciell von Schramm⁴⁾ hervorgeht, die primären, aliphatischen Ketten durch Aluminiumchlorid in secundäre, bezw. tertiäre übergeführt werden. Es würde zu ermitteln gewesen sein, ob ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einer primären Kette, wie z. B. primäres Normalbutylbenzol, nicht durch Aluminiumchlorid dahin Veränderung erleidet, dass zuerst die Seitenkette abgespalten, dann aber dieselbe in eine secundäre übergeführt wird. Primäres Normalbutylbenzol ist verhältnissmässig billig darzustellen und zwar nach der Methode von Wurtz-Fittig aus Benzylchlorid und Normalpropylbromid.

Mit der Beantwortung der Frage über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf primäre aromatische Kohlenwasserstoffe haben sich bereits Heise und Töhl⁵⁾ befasst, indem sie Aluminiumchlorid auf unverdünnte Kohlenwasserstoffe einwirken liessen und als Reactionsproduct grösstentheils Kohlenwasserstoffe mit zwei Seitenketten erhielten, neben einer kleinen Menge höherer Homologer, sowie unveränderter Ausgangssubstanz. Ich vermuthete, dass man durch Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, und zwar im Ueberschusse, sodass die Menge der Benzolkerne etwa zehnmal grösser sein würde, als die der Alkylradicale, zu besseren Resultaten gelangen, und zwar, dass man grösstentheils ein monosubstituirtes Benzolderivat erhalten würde, dessen Seitenkette wahrscheinlich zur secundären umgelagert sein würde. Um dieses zu entscheiden, habe ich reines Normalpropylbenzol nach der Wurtz-Fittig'schen Methode dargestellt und es in Benzollösung mit Aluminiumchlorid (35 : 130 : 7 g) am Rückflusskühler erhitzt, bis die Reaction fast gänzlich nachgelassen hatte. In dem Producte, welches eine nur ganz unerhebliche Menge höherer Homologer aufwies, war nur Normalpropylbenzol vorhanden, was von der Nichtamlagerung der Atome unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zeugte.

Es blieb also noch übrig, das Butylbenzol nach der Methode von Friedel-Crafts darzustellen, wie es bereits Schramm (l. c.) gethan, der aus Primärbutylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (75 : 300 : 80 g) 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Secundärbutylbenzol erhielt. Ich hoffte, durch Anwendung der Thatsachen, die

¹⁾ Diese Berichte 17, 2816; 18, 657.

²⁾ Diese Berichte 18, 338.

³⁾ Diese Berichte 11, 1251.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 9, 613.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 270, 155.

Radziewanowski¹⁾ beobachtet hat, eine noch bessere Ausbeute zu erzielen, und stellte mir zu diesem Zwecke sowohl primäres wie secundäres Butylchlorid dar.

Beide Chloride habe ich durch Erhitzen des entsprechenden Alkohols, welcher zuvor mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in der Eis-Salz-Kältemischung gesättigt war, erhalten. Die Darstellung, sowie die Eigenschaften des primären Normalbutylchlorids sind bereits von Lieben und Rossi²⁾ eingehend beschrieben worden; das secundäre Normalbutylchlorid ist dagegen bisher als solches³⁾ nicht dargestellt worden.

Secundäres Normalbutylchlorid (2-Chlorbutan),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Dasselbe wurde erhalten, indem der secundäre Alkohol mit wenig Wasser versetzt und in einer Eis-Salz-Mischung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbliche Farbe mit grünlicher Fluorescenz an; während einiger Stunden auf eine Temperatur über 100° erhitzt, theilt sie sich in zwei Schichten, deren obere, von bräunlicher Farbe, eben das Butylchlorid ist. Wenn die zugeschmolzene Glasröhre, in welcher sich das zu erhitze Gemisch befindet, einige Tage der Zimmertemperatur ausgesetzt wird, so theilt sich ihr Inhalt ebenfalls in jene zwei Schichten, wenn auch die Reaction nicht so weit geht, wie beim Erwärmen. Das Verhalten ist offenbar vom Bau des Alkoholradicals abhängig: die beiden primären Chloride (Normal- und Iso-) entstehen erst durch Erhitzen der erwähnten Gemische, während das tertiäre durch einfaches Einleiten der gasförmigen Salzsäure in den tertiären Alkohol bei 0° entsteht⁴⁾; das secundäre Chlorid steht in dieser Hinsicht in der Mitte zwischen dem primären und dem tertiären Chlorid.

Das durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure und Wasser, sowie durch Fractioniren gereinigte Product ist eine bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch, welcher dem des primären Chlorids ganz unähnlich ist; die Siedetemperatur ist 66.5° (i. D.) unter 731.8 mm Luftdruck und das spec. Gewicht bei 0° 0.8948. Beim Bestimmen der kritischen Temperatur verschwand der Meniscus bei

¹⁾ Rozprawy d. Kais. Akad. in Krakau, Math.-Naturw. Serie 27, 223; diese Berichte 27, 3235.

²⁾ Ann. d. Chem. 158, 160.

³⁾ Cahours und Pelouze haben durch Einwirkung von Chlor auf Butan (welches aus amerikanischem Erdöl stammte) ein Chlorderivat erhalten, welches wahrscheinlich ein nicht ganz reines Secundärbutylchlorid war: es siedete zwischen $65-70^\circ$ und spaltete bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge symm. Dimethyläthylen ab (Ann. Chim. Phys. [4] 1, 11).

⁴⁾ Schramm, Monatsh. f. Chem. 9, 619.

248.4° (Durchschnitt von 12 Beobachtungen) und erschien wieder bei 246.7° (ebenfalls Durchschnitt von 12 Beobachtungen). Eine nach Carius ausgeführte Analyse ergab 38.30 pCt. statt 38.33 pCt. Chlorgehalt.

Darstellung von Secundärbutylbenzol.

I. Aus Primärbutylchlorid.

Die von Radziewanowski¹⁾ gemachten Erfahrungen ausnützend, vergrösserte ich in der Friedel-Crafts'schen Reaction die Menge des Benzols und verkleinerte die Menge des Aluminiumchlorids im Verhältniss zu den Mengen, die gewöhnlich in solchen Fällen angewendet werden. Das Aluminiumchlorid wurde in Gestalt von Aluminiumspähnen und Sublimat, im Verhältniss 1:15 genommen, da diese Radziewanowski'sche Methode überaus bequem ist, und ein Mittel dem Arbeitenden in die Hand giebt, das Aluminiumchlorid immer von derselben Beschaffenheit, absolut trocken und unverdorben, sowie von energischerer Wirkung als gewöhnlich (da es in statu nascendi unter Energieentwicklung auftritt) in äusserst handlicher Form anzuwenden. So wurden z. B. 150 g Butylchlorid, 640 g Benzol, 8 g Aluminium und 120 g Sublimat angewendet. Die Reaction wurde während 1—2 Tagen bei einer Temperatur von ca. 0°, dann bei Zimmertemperatur, schliesslich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler geführt, wobei Sorge getragen wurde, dass die Reaction nie zu lebhaft vor sich gehe. Das entstandene Product wurde mittels Schnee zersetzt, dann wie gewöhnlich gereinigt und fractionirt, wobei (aus 350 g Butylchlorid im Ganzen) 314 g Butylbenzol, entsprechend 62 pCt. theoretischer Ausbeute, erhalten wurde, neben 77 g höhersiedender Producte. Dieselben wurden nach der Radziewanowski'schen Methode destruirte (77 g Producte, 462 g Benzol, 4 g Aluminium und 60 g Quecksilberchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt), wobei noch 67 g Butylbenzol erhalten wurden, entsprechend zusammen der theoretischen Ausbeute von 75.1 pCt.

Beim sorgfältigen Fractioniren ergab sich jedoch, dass ein Gemisch der beiden normalen Butylbenzole, des primären und des secundären, vorlag, und da der Unterschied der Siedepunkte (180° und 174°) sehr gering ist, war an das Gelingen der Trennung beider Butylbenzole von einander nicht zu denken. Aehnliches wurde schon früher von Heise²⁾ bei der Darstellung von Propylbenzol aus normalem Propylbromid beobachtet und beschrieben. Da aus Heise's Arbeit hervorzugehen schien, dass dieses Verhalten des Alkohol-

¹⁾ Bullet. intern. de l'Acad. de Cracovie, Mai 1894 und Mai 1895; diese Berichte 27, 3235; 28, 1138.

²⁾ Diese Berichte 24, 768.

radicals in Gegenwart von Aluminiumchlorid durch niedere Temperatur begünstigt wird, entschloss ich mich, einen Versuch bei höherer Temperatur durchzuführen, wobei ich in folgender Weise verfuhr:

In einem Kolben, in dessen Hals ein Tropftrichter und ein Rückflusskühler² befestigt waren,³ wurden 240 g Benzol, 3 g Aluminiumspähne und 45 g Mercurichlorid eingeführt¹⁾ und auf einem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit wurde ein Gemisch von 56 g Primärbutylchlorid mit 200 g Benzol tropfenweise hineingelassen, und der Trichter schliesslich mit 40 g Benzol nachgespült. Als die Reaction schon nachgelassen hatte, wurden nochmals 0.5 g Aluminiumspähne und 7 g Quecksilberchlorid zugesetzt und wieder erhitzt, bis zum Nachlassen der Reaction. Nun wurde die resultierende rothbraune Flüssigkeit auf gewöhnlichem Wege mit Wasser versetzt und fractionirt, wobei 64 g Butylbenzol, entsprechend 79.1 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten wurden. Durch Destruction der höher siedenden Producte wurden noch 13.5 g des Kohlenwasserstoffs erhalten, was im Ganzen 95.5 pCt. theoretischer Ausbeute entspricht. Es ist dies meines Wissens die höchste Ausbeute an Kohlenwasserstoff, welche mittels der Friedel-Crafts'schen Reaction erhalten wurde. Die Eigenschaften und der Siedepunkt dieses Butylbenzols erwiesen sich als ganz identisch mit denen des Butylbenzols, welches aus Secundärbutylchlorid erhalten wurde.

II. Aus Secundärbutylchlorid.

Die Reaction wurde in der Kälte auf ähnliche Weise, wie oben angegeben, durchgeführt; es wurden 363 g Benzol, 4.5 g Aluminiumspähne und 67.5 g Sublimat genommen, zu welchen unter Eiskühlung ein Gemisch von Secundärbutylchlorid und Benzol (82 : 230 g) eingetropfelt wurde. Das Reactionsproduct, auf übliche Weise verarbeitet, lieferte 98 g Butylbenzol, entsprechend 82.5 pCt. der theoretischen Ausbeute, neben einer kleinen Menge höher siedender Producte, deren über 250° siedende Antheile nach dem Erkalten krystallinisch erstarrten. Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 123—124°, und hatten die Gestalt von leichten, voluminösen, weissen Blättchen, welche an Anthracen erinnerten. Die wiederholt ausgeführte Analyse ergab die Zusammen-

¹⁾ Ich habe mich nachher überzeugt, dass in den Fällen, wo als Reactionsproduct auch Chlorwasserstoff auftritt, die Menge des Quecksilberchlorids weit geringer sein darf, als der Gleichung: $2\text{Al} + 3\text{HgCl}_2 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Hg}$ entspricht, da die entstehende Salzsäure immer neue Mengen Aluminiumspähne in Aluminiumchlorid umwandelt. Man kann diese Erfahrung in Anwendung bringen, wenn der dabei nascirende Wasserstoff nicht auf das Reactionsproduct reducirend einwirken kann. Bei Destructionen wird kein HCl gebildet, deshalb muss man in solchen Fällen die volle Quantität HgCl_2 nehmen.

setzung: C = 91.07 pCt., H = 8.67 pCt., welche auf eine Formel $C_{18}H_{30}$ passen würde. Die kleine Menge des Productes erlaubte keine genaue Festsetzung der Formel; jedenfalls ist es kein Tributylbenzol $C_{18}H_{30}$, welches erwartet war, welches aber die Zusammensetzung C = 87.72 pCt. und H = 12.28 haben würde.

Das secundäre Butylbenzol hat einen charakteristischen Geruch, siedet unter 742.4 mm Luftdruck bei 173.2—174.2° und hat bei 213° die Dampfdichte 4.765. Die Dichte der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser von 4°, beträgt:

bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°
0.8763	0.8725	0.8687	0.8646	0.8606	0.8523	0.8565	0.8483	0.8443	0.8404	0.8364

Der Ausdehnungscoefficient α aus der Gleichung: $v_t = v_t (1 + \alpha [t - t_1])$ beträgt:

zwischen	0° und	5.2°	. . .	$\alpha = 0.000827$
»	5.2° »	15.6°	. . .	$\alpha = 0.000919$
»	15.6° »	25.4°	. . .	$\alpha = 0.000946$
»	25.4° »	33.6°	. . .	$\alpha = 0.000973$

Derivate des Secundärbutylbenzols.

p-Butylbenzolsulfonsäure, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (1:4).

In das nahe bis zu seinem Siedepunkte erhitzte Butylbenzol wurde unter starkem Umschütteln schwach rauchende Schwefelsäure eingetröpfelt, bis die Anfangs entstehenden zwei Schichten sich gemischt haben. Nach 24 Stunden wurde das Product mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Die abfiltrirte Auflösung von Baryumsulfonat wurde eingeeengt und das Salz durch mehrmalige fractionirte Krystallisation gereinigt, wobei sich zeigte, dass nur ein einheitliches Product vorlag. Durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des Baryumsalzes wurde die wässrige Lösung der freien Säure erhalten, welche nach dem Abdampfen krystallinisch erstarrte; über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum auf Thonplatten getrocknet, schmolz die Säure bei 84—85°. Sie besitzt einen sauren, herben Geschmack, zieht Luftfeuchtigkeit an und zerfließt.

p-Butylbenzolsulfonsaures Baryum, $(p-C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich; aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt es beim Abkühlen in Nadeln oder Blättchen, je nachdem die Lösung weniger oder mehr concentrirt war.

1.7297 g Substanz, lufttrocken, gaben bei der Temperatur von 108° 0.0789 g Wasser ab, entsprechend 1.496 Molekülen Krystallwasser = $1\frac{1}{2} H_2O$. Diese Portion Substanz, aufgelöst und mit Schwefelsäure versetzt, lieferte 0.6824 g $BaSO_4$, was 23.22 pCt. statt 23.5 pCt. Ba entspricht.

p-Butylbenzolsulfonsaures Kalium, $p\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

Diese Verbindung wurde durch Wechselwirkung zwischen dem Baryumsalz und Kaliumsulfat erhalten; sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig in Nadeln, welche zu concentrischen Büscheln vereinigt sind. In starker Kalilauge und in Alkohol löst es sich schwieriger auf und kann vortheilhaft aus Alkohol von 95° Tr. umkrystallisirt werden.

1.3976 g Substanz wurden mit Schwefelsäure benetzt und ausgeglüht, bis die Säure keinen Schwefelwasserstoff mehr austrieb; es resultirte 0.4721 g Kaliumsulfat, was 15.10 pCt. statt 15.49 pCt. Kalium entspricht.

Secundäres *p*-Butylphenol, $p\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

Dieser Körper wurde durch Zusammenschmelzen des Kaliumsulfonats mit doppelt so viel Kaliumhydroxyd erhalten. Das rohe Phenol riecht charakteristisch juchtenlederartig, was von Verunreinigungen von saurem Charakter herrührt, welche durch Ausschütteln der ätherischen Phenollösung mit Ammoniumcarbonatlösung entfernt werden können. Durch mehrmalige Destillation, Krystallisiren aus wässrigem Alkohol und Austrocknen auf Thonplatten gereinigt, bildet es lange, seidenglänzende Nadeln, welche einen schwachen, angenehmen Geruch aufweisen, welcher an tertiäres Butylphenol¹⁾ erinnert. Es ist in Alkalien, Alkohol und besonders Aether leicht löslich; den Dampf des Letzteren zieht es begierig an und zerfließt. In Wasser kaum löslich, verflüchtigt es sich beim Kochen mit dessen Dämpfen. Es schmilzt bei 53—54° und siedet bei 239.5—240.5° (i. D.) unter 750.6 mm Luftdruck (auf 0° reducirt). Der Geschmack ist brennend; die wässrige Lösung (unter Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol) färbt sich mit Eisenchlorid nicht und giebt mit Bromwasser einen orangerothen Niederschlag.

I. 0.1573 g Sbst.: 0.4610 g CO₂, 0.1320 g H₂O. II. 0.1581 g Sbst.: 0.4639 g CO₂, 0.1326 g H₂O.

Ber. C 79.96, H 9.39.
Gef. » 79.98, 80.07, » 9.39, 9.38.

Da der Versuch der Oxydation der Seitenkette in der Kalischnmelze scheiterte, wurde das Phenol mit zwei Molekülen Essigsäureanhydrid einige Stunden lang erhitzt, um das

Secundärbutylphenylacetat, $p\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO CH}_3$, darzustellen, welches zu Oxydationsversuchen mittels Chromsäure und mittels Chamäleonlösung dienen sollte. Das Acetat wird auf obige Weise glatt erhalten und lässt sich durch vorsichtiges Auswaschen mit Wasser und Fractioniren reinigen. Es ist dies eine wasserklare

¹⁾ Rozprawy d. Kais. Akad. in Krakau 19, 223; diese Berichte 23, 2417.

Flüssigkeit, welche einen angenehmen, anisartigen Geruch hat und bei 255.5° (i. D.) unter 743.9 mm (reducirt auf 0°) Luftdruck siedet. Es mischt sich mit Alkohol und Aether, nicht aber mit Wasser. Das spezifische Gewicht wurde aus Mangel an Substanz nicht genau bestimmt, weicht jedoch nur sehr wenig von dem des Wassers ab, und zwar ist es etwas kleiner.

0.1955 g Sbst.: 0.5385 g CO₂, 0.1478 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74.97, H 8.38.

Gef. » 75.97, » 9.45.

Dieses Acetat wurde in Eisessiglösung mittels Chromsäure oxydirt, wobei es zum Theil unangegriffen zurückblieb, zum Theil aber total verbrannt wurde. Ein kaum besseres Resultat gab die Oxydation mittels der berechneten Menge 4-procentiger Chamäleonlösung: Es wurde eine kleine Quantität eines sauren, krystallinischen Productes erhalten, welche jedoch mit öligen Nebenproducten verunreinigt war; die kleine Menge erlaubte nicht, die Substanz vollkommen zu reinigen, sodass kein scharfer Schmelzpunkt erhalten werden konnte: die Substanz schmolz oberhalb 130°, und da diese Temperatur höher ist, als die der *o*-Acetoxybenzoësäure (118°) und der *m*-Acetoxybenzoësäure (127°), so scheint sie auf die *p*-Acetoxybenzoësäure zu deuten. Da ausserdem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Kohlenwasserstoffe Toluol, Aethylbenzol, Propylbenzole und Tertiärbutylbenzol in der Hitze die *p*-Sulfonsäure immer in vorwiegender Menge, oder sogar ausschliesslich, entsteht, so darf man daraus schliessen, dass die oben beschriebenen Derivate des Secundärbutylbenzols der Parareihe angehören.

Krakau, II. Chem. Institut der K. K. Jagellonischen Universität.

57. O. Liebknecht und A. P. Wills¹⁾: Molekulare Susceptibilität paramagnetischer Salze der Eisen-Gruppe.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Wir haben nach der Methode der unmagnetischen Lösungen, die schon kurz skizzirt wurde²⁾, die molekulare Susceptibilität von 36 Salzen der Metalle: Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer gemessen. Im Allgemeinen haben wir die genügend löslichen Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrate bestimmt. Auf die

¹⁾ Folgende Arbeit ist nur eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate: in extenso ist die Arbeit mitgetheilt in den Annalen der Physik, Vierte Folge I, 178 ff., auf die wir betreffs aller näheren Angaben, besonders der angewandten Apparate und der bisher diesen Gegenstand berührenden Arbeiten, verweisen.

²⁾ Diese Berichte 32, 3345, Anmerkung.