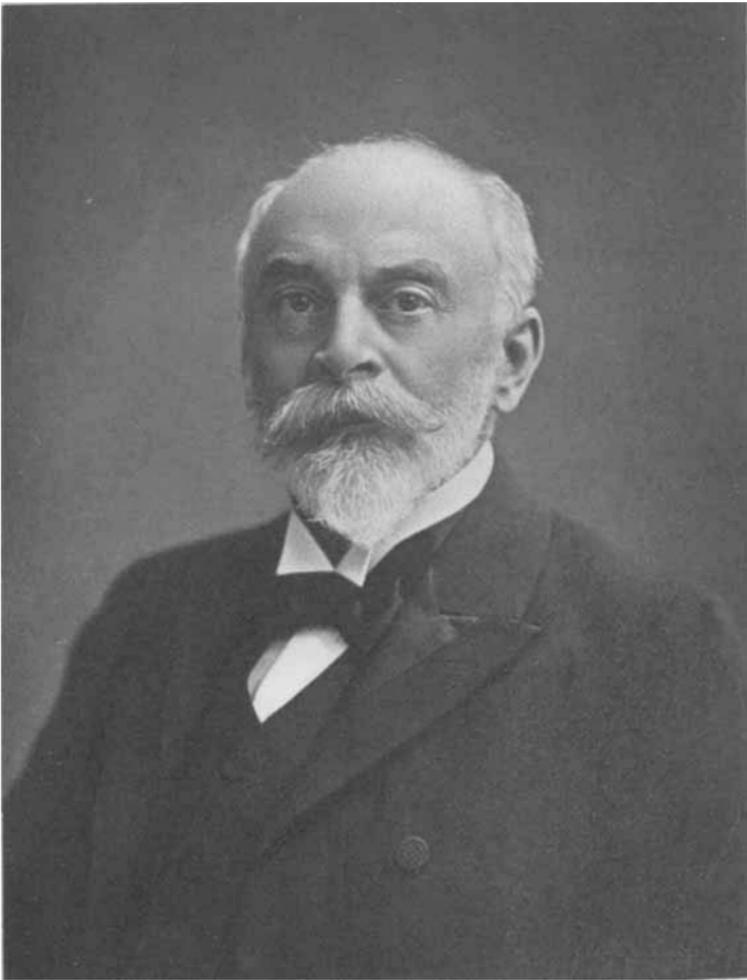


JULIUS WILHELM BRÜHL.

Ein Mensch und Forscher eigener Art ist mit Julius Wilhelm Brühl dahingeshieden. Nicht leicht ist es, in engem Rahmen den Inhalt seines Lebens und Wirkens unter gerechter Verteilung von Licht und Schatten erschöpfend und allgemein verständlich darzustellen. Mögen daher die folgenden Zeilen, die gleichermaßen persönlicher Verehrung für den Verstorbenen, wie dem Streben nach objektiver Wahrheit entsprungen sind, nachsichtige Beurteilung finden. Zuvor aber sei herzlicher Dank allen denen gesagt, die freundlich durch wertvolle Mitteilungen verschiedenster Art dem Verfasser dieser Skizze seine Aufgabe erleichtert haben.

Brühls Vorfahren lebten in Danzig, wanderten aber später nach Warschau aus und wurden russische Untertanen. Sein Vater, Ludwig, hatte sich aus kleinsten Verhältnissen durch Fleiß und Intelligenz zu einem der angesehensten und wohlhabendsten Industriellen des damaligen Warschau emporgearbeitet. Im Jahre 1849 verheiratete er sich mit Emma Bamberg, die einer deutsch-russischen Beamtenfamilie entstammte. Als erstes Kind dieser Ehe wurde Julius Wilhelm am 13. Februar 1850 zu Warschau geboren; später folgten zwei weitere Söhne und zwei Töchter.

Brühls Jugend scheint wenig sonnig gewesen zu sein. Schon mit neun Jahren mußte er samt seinem 1½ Jahre jüngeren Bruder Aurel das Elternhaus verlassen und kam in die Herrnhuter Anstalt Gnadenberg in Schlesien. Dort erhielt er eine sehr sorgfältige, aber auch sehr strenge Erziehung, und seine Erinnerung an diese Zeit seines Lebens war nicht gerade freundlich. Ehe er die Anstalt vollständig durchlaufen hatte, verließ er sie im Jahre 1866, um auf Wunsch seines Vaters die Handelsschule in Berlin zu besuchen. Sein Vater war nämlich inzwischen schwer erkrankt und wünschte, daß sein ältester Sohn sobald als möglich sein Geschäft übernehme. Er



Heligsmpr. Meisenbach, Riffarth & Co., Berlin

J. W. Brühl.

starb jedoch vor Ausführung dieses Planes bereits im September 1867, erst 46 Jahre alt, in Dresden, wohin die Familie einige Zeit zuvor übersiedelt war.

Julius empfand keine Neigung für den kaufmännischen Beruf, sondern fühlte sich mehr zu den Wissenschaften hingezogen, ohne indessen eine ausgesprochene Vorliebe für ein besonderes Fach zu besitzen. Sein Entschluß, zu studieren, erhielt erst durch den Rat seines Onkels Theodor Bamberg eine bestimmte Richtung, denn dieser interessierte sich als Zuckerfabrikant lebhaft für Chemie und empfahl seinem Neffen, sich diesem Fache zu widmen. Julius kannte zwar von dieser Wissenschaft nur eben den Namen, denn im Schulunterricht hatte er nicht das geringste von ihr gelernt, doch ging er gern auf den Vorschlag ein, und bald hatte ihn die neue Welt, die sich ihm auftat, so gefesselt, daß sie sein ganzes Leben erfüllte.

Am Polytechnikum zu Zürich begann Brühl im Frühjahr 1868 das Studium. Von seinen Lehrern zog ihn am meisten der damals schon hochbetagte Städeler an; auch von den in echtem Züricher-Dütsch gehaltenen Vorlesungen des originellen Geologen Escher von der Linth pflegte er noch in späteren Jahren gern zu erzählen. Unter seinen Studiengenossen schloß er sich besonders eng an Friedrich Curtius, den älteren Bruder von Theodor Curtius, an, der ihn später auch nach Berlin begleitete.

Bei Ausbruch des deutsch-französischen Krieges verließ Brühl Zürich und hielt sich zunächst bei seiner Mutter in Dresden auf; selber ins Feld zu ziehen, brauchte er nicht, da er noch russischer Staatsangehöriger war. Im Herbst 1870 ging er nach Berlin, hauptsächlich durch A. W. Hofmanns Ruf und dessen aufblühendes Institut angezogen. Neben chemischen betrieb er hier vor allem physikalische Studien, hörte z. B. mathematische Physik bei G. Quincke, und legte damit den Grund zu seiner ungewöhnlich gediegenen physikalischen Durchbildung. Sein rastloser Fleiß und seine hervorragende Begabung wurden von Hofmann rasch erkannt, und bald wurde er zu dessen eigenen Arbeiten herangezogen. Hierbei erwarb er sich in solchem Maße die Anerkennung seines Lehrers, daß dieser im Jahre 1872 die Berufung des damals 22-jährigen Jünglings an die eben begründete Universität Tokio vermitteln wollte. Indessen zog Brühl es vor, in Berlin zu bleiben, dessen reges wissenschaftliches Leben er inmitten eines größeren Kreises jüngerer Chemiker auf das angenehmste empfand. Döbner, Losanitsch, Pinner, Sell, Tiemann, Willgerodt u. a. gehörten damals zu seinen näheren Bekannten und Freunden. Bevor es zum normalen Abschluß seiner Studien in Berlin, zum Doktorexamen, kam, trat jedoch eine neue Versuchung an Brühl

heran. Landolt, damals Professor in Aachen, brauchte einen Assistenten, der ihm nicht nur in der Vorlesung und im Praktikum helfen, sondern auch imstande sein sollte, selber Vorlesungen zu halten. Auf seine Bitte, ihm einen für diese Stelle geeigneten jungen Chemiker zu empfehlen, nannte Hofmann sofort Brühl. Die verlockende Aussicht, Dozent an einer deutschen Hochschule zu werden, nicht zum wenigsten aber auch das liebenswürdige Wesen Landolts, bestimmten Brühl, seine Promotion zu verschieben und die angebotene Stellung anzunehmen.

Noch ehe ihn der Doktorhut schmückte, habilitierte sich Brühl 1873 in Aachen; auch konnte er nicht sofort jenem Mangel abhelfen, da ihn seine mannigfachen Pflichten so stark in Anspruch nahmen, daß er zu eigener wissenschaftlicher Tätigkeit nur schwer die nötige Zeit erübrigen konnte. Erst zwei Jahre später erlangte er in Göttingen die Doktorwürde auf Grund einer Dissertation mit dem Titel: »Die Konstitution der ganz substituierten Amido- und Phosphido-säuren und Darstellung substituierter α -Amido-propionsäuren.« Die Anregung zu dieser Arbeit brachte er von Berlin mit, wo er auch den ersten Teil schon experimentell bearbeitet hatte; ihr Abschluß erfolgte in Aachen.

Die Aachener Jahre sind in jeder Beziehung von entscheidender Bedeutung für Brühls ganzes Leben geworden. Hatte er sich bisher unter dem Einflusse Hofmanns mit Problemen der organischen Strukturchemie beschäftigt, so wurde er jetzt von Landolt angeregt, den Zusammenhang zwischen den physikalischen, namentlich den optischen, Eigenschaften und der Konstitution chemischer Verbindungen zu erforschen. Mit der ihm eigenen Energie nahm der junge Doktor diese so ganz anders geartete Aufgabe in Angriff und ging bald so in ihr auf, daß sie zum obersten Leitstern bei allen seinen späteren wissenschaftlichen Forschungen wurde. Reicher Erfolg lohnte seine Mühe, denn in kurzer Frist gelang es seiner methodischen Forschung und seinem Scharfblick, den gesetzmäßigen Einfluß, den mehrfache Bindungen auf die Molrefraktion ausüben, festzustellen und damit diejenige seiner Entdeckungen zu machen, die von allen die folgenreichste und praktisch wichtigste geblieben ist, so viele bedeutende ihr auch noch gefolgt sind.

Zweitens wandelte sich im Laufe dieser Jahre sein Verhältnis zu Landolt in eine Freundschaft um, die Brühl stets zu den schönsten Erwerbungen seines Lebens gezählt hat. »Nun ist also auch Landolt dahin«, schreibt er im März 1910. »Ich habe in ihm einen meiner ältesten und liebsten Freunde verloren. Unsere fast 40-jährige innige Freundschaft ist nie durch einen Mißton getrübt worden. Er war eine

echte Edelnatur, ein Gentleman von Kopf zu Fuß, wie ich in meinem Leben nur ganz vereinzelt angetroffen habe.« In der »Frankfurter Zeitung« hat er dem verstorbenen Freunde einen warmen Nachruf gewidmet; zu einem ausführlicheren Nekrolog, der in dieser Zeitschrift erscheinen sollte, reichte die Kraft des damals schon schwer Erkrankten nicht mehr aus.

Drittens endlich lernte Brühl in Landolts Hause die Frau kennen, die später 30 Jahre lang die Gefährtin seines Lebens war: Lili Bamberger, Tochter des Kommerzienrats Rudolf Bamberger zu Mainz und Nichte des bekannten Parlamentariers Ludwig Bamberger.

Jene Jahre waren für Brühl eine Zeit angestrengtester Tätigkeit, denn er war, wie sein Freund Ernst Greif berichtet, an Wochentagen wie an Feiertagen schon früh morgens im Laboratorium und verließ es abends kaum jemals vor 8 Uhr. Seine einzige Erholung bildeten die jeden Dienstag stattfindenden Musikaufführungen des Instrumentalvereins und die monatlichen Abonnementskonzerte. Hier kam er mit einigen gleichgestimmten Freunden zusammen, zu denen unter anderen der bekannte Physiker Winkelmann gehörte, der bis vor wenigen Jahren in Jena lehrte. Auch mit ihm blieb Brühl sein Leben lang eng befreundet. Eine kleine Änderung in der Lebensweise brachten nur die heißen Sommermonate, in denen sich die Freunde öfters zum Abendessen zusammenfanden und dann meist in angeregter Unterhaltung über wissenschaftliche oder politische Dinge zusammenblieben.

Im September 1879 trug Brühl auf der Naturforscher-Versammlung zu Baden-Baden die ersten Ergebnisse seiner optisch-chemischen Studien vor und erregte damit in den Kreisen der Fachgenossen lebhaftes Interesse. Man wurde auf den jungen, viel versprechenden Forscher aufmerksam, und noch im gleichen Jahre wurde er zur Vertretung des Professors der Chemie an das Polytechnikum zu Lemberg berufen. Schon im folgenden Jahre erhielt er, kaum 30-jährig, das Ordinariat endgültig. Darauf verlobte er sich im Herbst und führte zu Beginn des Jahres 1881 seine Braut heim.

Die Schwierigkeiten seiner Lemberger Stellung waren nicht gering, denn erstens bezog sich sein Lehrauftrag auf technische Chemie, ein Gebiet, das ihm bis dahin fern gelegen hatte, und zweitens mußte er seine Vorlesungen in polnischer Sprache halten. Allerdings beherrschte er die polnische Umgangssprache vollständig, aber er war nicht gewohnt, in dieser Sprache wissenschaftlich zu denken, und so fiel ihm der Vortrag in der fremden Sprache nicht leicht. Naturgemäß kostete unter diesen Umständen die Vorbereitung der Vor-

lesungen viel Zeit; dazu kamen die Anforderungen der sonstigen Lehrtätigkeit und der Verwaltung des Instituts, so daß wieder die Zeit für eigene Arbeit nur mit Mühe beschafft werden konnte. Und doch drängte es ihn, die in Aachen ausgeführten Untersuchungen, die erst zum Teil veröffentlicht waren, zu verarbeiten und nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen. So ist wohl sein Aufenthalt in Lemberg die arbeitsreichste Zeit seines Lebens gewesen, denn es wird von verschiedenen Seiten erzählt, daß er damals oft Nächte hindurch gearbeitet und den Schlaf durch Zigaretten und starken Kaffee verscheucht habe.

Solcher Überanstrengung war aber sein zarter, zu Krankheiten neigender Körper auf die Dauer nicht gewachsen. Schon in Aachen war er einige Jahre zuvor an einem Magenleiden ernstlich erkrankt, doch war das Übel durch eine Kissinger Kur behoben worden. Jetzt aber trat ein schlimmeres Leiden auf; denn im Frühjahr 1882, in der Nacht, in der ihm das erste Kind, eine Tochter, geboren wurde, bekam er eine schwere Lungenblutung. Die Ärzte hatten anfangs wenig Hoffnung auf die Erhaltung seines Lebens, jedoch erholte er sich allmählich, mußte aber Lemberg mit seinem rauen Klima sofort und für immer verlassen.

Nach diesem jähen Zusammenbruch folgten Wanderjahre ohne eigentliche Tätigkeit, die zur Genesung des Kranken nötig waren, aber an die Geduld des lebhaften, an intensive wissenschaftliche Arbeit gewöhnten Mannes harte Anforderungen stellten. Zuerst ging das Ehepaar nach Mainz, verlebte den folgenden Winter in einem Sanatorium zu Falkenstein im Taunus, hielt sich während des Sommers in der Schweiz auf und begab sich endlich beim Herannahen des Winters 1883 nach dem Süden, zunächst nach Nervi. Hier hatten die Eltern das Unglück, ihr Töchterchen, das bald nach ihrer Ankunft erkrankt war, zu verlieren. Brühl hat diesen Verlust auf das tiefste empfunden und nie ganz verschmerzt. Nervi wurde bald darauf verlassen und mit San Remo vertauscht. Der Aufenthalt dort tat dem Kranken so gut, daß er im Jahre 1884 nach Deutschland zurückkehren konnte. Seine Lemberger Professur legte er jetzt nieder, denn er hatte die Absicht, nach Heidelberg zu ziehen. Da jedoch der berühmte Kliniker Kußmaul das Klima von Freiburg im Breisgau für zuträglicher erklärte, wandte er sich dorthin.

In Freiburg verlebte Brühl verhältnismäßig glückliche Jahre. Seine Gesundheit besserte sich mehr und mehr, und wenn er auch die Tätigkeit im Laboratorium noch sehr beschränken mußte, so konnte er doch wieder in ausgedehntem Maße am Schreibtisch arbeiten. Mehrere umfangreiche Abhandlungen über optisch- und ther-

misch-chemische Fragen, die er in jener Zeit veröffentlichte, geben davon Zeugnis.

Im Jahre 1887 vollzog sich in Heidelberg eine Veränderung, die in Brühl den alten Plan, sich dort niederzulassen, wieder wachrief. Bernthsen, der in Heidelberg als Extraordinarius für Chemie gewirkt und ein Privatlaboratorium geleitet hatte, trat in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik ein. Brühls Wunsch, die entstandene Lücke auszufüllen und in den Lehrkörper der Ruperto-Carola aufgenommen zu werden, fand bei Bunsen, ebenso wie bei Kopp und Quincke, die seine Leistungen hoch schätzten, günstigste Aufnahme, und so konnte Brühl, nachdem die nötigen Verhandlungen erledigt waren, im Frühjahr 1888 als Honorarprofessor nach Heidelberg übersiedeln, wo er bis an sein Lebensende bleiben sollte.

Völlig gekräftigt und von frischem Mut erfüllt, entfaltete Brühl in den nächsten Jahren eine äußerst rege und vielseitige Tätigkeit. Neben seinen Vorlesungen, die abwechselnd die anorganische und die organische Chemie betrafen, unterrichtete er im Laboratorium, das er von Bernthsen übernommen hatte, und arbeitete selber wieder experimentell. In erster Linie galten auch jetzt seine Untersuchungen der weiteren Ausbildung der »Spektrochemie«¹⁾, d. h. der Lehre von den Beziehungen zwischen dem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und der Konstitution chemischer Verbindungen. Nach der theoretischen Seite hin wurde die neue Arbeitsmethode namentlich durch eingehende Untersuchungen über die zweckmäßigsten Ausdrücke für die spezifische und molekulare Refraktion und Dispersion erweitert und vertieft. Daneben aber suchte Brühl eifrig den praktischen Nutzen der Spektrochemie für den Strukturchemiker, namentlich auf dem Gebiete der Terpenchemie, nachzuweisen, und begann nach einer Zusammenstellung und Besprechung des bereits vorhandenen Materials mit eigenen Forschungen über diese Körper. Deutlich spiegelt sich Brühls eifrige experimentelle Tätigkeit zu jener Zeit auch in einer Reihe von Notizen, in denen er praktische Laboratoriumsapparate und andere Hilfsmittel beschreibt. Über den optischen Untersuchungen wurde aber auch die weitere Verfolgung thermochemischer Zusammenhänge nicht vergessen, und gelegentliche Streifzüge in das Gebiet der reinen Chemie fehlen auch nicht im Gesamtbild von Brühls damaliger Tätigkeit.

¹⁾ Mit dieser von ihm geprägten Bezeichnung wollte Brühl ausdrücken, »daß die durch das Spektrum der verschiedenen Körper gewonnenen Einblicke Aufschluß über die Chemie dieser Körper (also ihre Konstitution usw.) gewähren.« Der Name umfaßt, wie man sieht, theoretisch ein viel weiteres Gebiet, als Brühl in der Praxis darunter verstanden hat.

Eine besondere Arbeitslast brachte ihm das Jahr 1889, denn im Frühjahr trat Bunsen in den Ruhestand, und Brühl mußte im Sommersemester den fehlenden Ordinarius vertreten, sich dabei aber gleichzeitig an den Vorbereitungen für die Naturforscher-Versammlung beteiligen, die im Herbst des gleichen Jahres in Heidelberg tagte. Erwähnt sei, daß ihm bei diesen mannigfachen Aufgaben als Assistent Nernst helfend zur Seite stand.

Auch im Schoße seiner Familie wurde Brühl Freude beschert, denn zu Beginn des Jahres 1891 wurde ihm sein einziger Sohn geboren, der für ihn stets der Gegenstand zärtlichster Fürsorge blieb.

Doch die Sonne des Glücks hat in Brühls Leben nie lange geschienen. Nach den kurzen Jahren befriedigender Gesundheit und hoffnungsvoller Tätigkeit wurde er im Jahre 1892 abermals von einer schweren Magenblutung heimgesucht, und wieder bestand Gefahr für sein Leben. Zwar ging das Leiden verhältnismäßig rasch vorüber, aber seine Gesundheit blieb erschüttert, und da Enttäuschungen und Mißhelligkeiten in seinem Beruf und in seiner Stellung hinzukamen, stellte er in jenem Jahre seine Vorlesungen für immer ein und war fortan nur noch im Laboratorium tätig. Mitbestimmend mag dabei auch gewesen sein, daß er nach Neigung und Begabung mehr zum Forscher als zum Lehrer berufen war.

Seine Schaffenskraft blieb auch unter diesen erschwerenden Umständen zunächst unvermindert, denn bis zum Jahre 1898 erschienen die breit angelegten Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs, stereochemisch-spektrische Versuche, die interessanten Arbeiten über die Konstitution des Wasserstoffsperoxyds, scharfsinnige Erörterungen über das Benzol-Problem und anderes mehr. Auch seine Studien über Tautomerie begannen in jener Zeit, denn die grundlegende Arbeit über das optische Verhalten tautomerer Verbindungen ist 1894 erschienen.

Im Jahre 1898 erkrankte Brühl von neuem und fühlte nicht mehr die Kraft in sich, sein Institut zu leiten. Er zog sich daher zurück, verzichtete aber noch nicht völlig auf eigene praktische Tätigkeit, sondern richtete sich ein kleines Laboratorium in seinem Hause ein, in dem er mit einigen Assistenten noch bis zum Jahre 1904 gearbeitet hat.

Die neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bilden, wenn man von den schweren Krankheitsperioden seiner letzten Jahre absieht, wohl die trübste Zeit in Brühls Leben. So wenig er für seine Person eitel war, so tief schmerzte es ihn, daß seine wissenschaftlichen Leistungen nicht die Anerkennung fanden, die er glaubte erwarten zu dürfen, und die Art seiner Forschertätigkeit selbst unter seinen nächsten Kollegen nicht voll gewürdigt, ja mitunter direkt verkannt wurde. Seine Gefühle sind verständlich, und in seinen Klagen, die er Freunden

gegenüber aussprach, liegt zweifellos ein berechtigter Kern. Aber sein Geschick war kein außergewöhnliches, denn er teilte es mit so manchem Vorgänger, der gleich ihm von der großen Heerstraße abgelenkt war, ohne das Glück zu haben, auf seinem einsamen Wege gleich auf Entdeckungen von solcher Tragweite zu stoßen, daß das Neue und Fremde sofort zum Allbekannten und von allen Anerkannten werden mußte. Als Brühl mit seinen optischen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie begann, beherrschte die reine Strukturchemie samt ihrem jüngsten Sprößling, der Stereochemie, zumal in Deutschland unbedingt das allgemeine Interesse, und die eben erstarkende physikalische Chemie wandte sich in erster Linie den Problemen zu, die mit der neuen Theorie der Lösungen im Zusammenhang standen. Auch im günstigsten Falle mußte daher Brühl darauf gefaßt sein, daß die von ihm gefundenen optisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten und die von ihm entwickelten Ideen nur langsam in weiteren Kreisen Boden gewinnen würden.

Leider trat dazu eine Hemmung, an der er selber nicht frei von Schuld war. In berechtigtem Hochgefühl von dem Wert und der Wichtigkeit seiner Entdeckungen vergaß der sonst so kritische, Schritt für Schritt vorgehende Forscher die gewohnte Vorsicht, als er im Jahre 1888 den Versuch wagte, eine Klassifizierung und Formulierung der Terpene und Campher wesentlich auf spektrochemischer Grundlage durchzuführen. Den von sachverständiger Seite geführten Nachweis, daß er hierbei die Leistungsfähigkeit seiner Methode überschätzt habe, hat Brühl zwar niemals anerkannt, aber bei objektiver Beurteilung läßt sich die Berechtigung jenes Vorwurfs nicht in Abrede stellen. Es unterliegt auch kaum einem Zweifel, daß Brühl durch dieses allzu gewagte Unternehmen Mißtrauen gegen die Spektrochemie als Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmungen in den Kreisen der Organiker hervorgerufen und ihr gerade da geschadet hat, wo er ihr am meisten zu nützen hoffte.

Auch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs war nicht geeignet, die »reinen« Chemiker für diesen Zweig der Wissenschaft einzunehmen, denn im Laufe der von Brühl mit bewunderungswürdiger Sorgfalt und Umsicht durchgeführten Arbeiten schwoh die Zahl der Refraktionsäquivalente für den Stickstoff in seinen verschiedenen Bindungsformen in fast beängstigender Weise an, so daß sich der Begriff des Refraktionsäquivalentes überhaupt zu verflüchtigen drohte, und damit anscheinend die Grundlage dieser ganzen Forschungsart ins Wanken geriet.

Indessen brach sich die Erkenntnis von der Bedeutung der Brühlschen Arbeiten doch allmählich Bahn. Am sichtbarsten in England,

denn im Mai 1904 wurde Brühl zum Ehrenmitglied der Royal Institution of Great Britain erwählt und im August desselben Jahres in Cambridge zum Doctor of science promoviert. Die gleiche Ehre sollte ihm im Jahre 1908 seitens der Universität Dublin zuteil werden, doch erlaubte ihm sein Gesundheitszustand nicht mehr die Reise dorthin. Erwähnung verdient auch, daß er von der Royal Institution eingeladen wurde, einen Vortrag über sein Arbeitsgebiet zu halten, der im Mai 1905 stattfand. Daß gerade Englands Chemiker ihm zuerst öffentliche Anerkennung zollten, mag zum Teil damit zusammenhängen, daß in jenem Land zu keiner Zeit die reine organische Chemie in dem Maße vorgewaltet hat wie lange Jahre in Deutschland, Forschungen von der Art, wie sie Brühl betrieb, daher leichter allgemeinere Beachtung finden konnten. Mehr noch mag aber dazu der Umstand beigetragen haben, daß Brühls Arbeiten an die von Gladstone anknüpften, in England also der Boden für seine Ideen vorbereitet war, und überdies die Untersuchungen von Perkin sen. über das magnetische Rotationsvermögen chemischer Verbindungen ein ähnliches Ziel verfolgten.

Von anderen Auszeichnungen Brühls sei noch bemerkt, daß ihn die Akademie der Wissenschaften zu Krakau 1900 zum ordentlichen Mitglied und der Physikalische Verein zu Frankfurt 1904 zum Ehrenmitglied erwählte. Auch wurde er wenige Jahre vor seinem Tode zum ordentlichen Honorarprofessor der Heidelberger Universität ernannt.

Diese Ehrungen fallen schon in die letzte Periode seines Schaffens, in deren Mittelpunkt neben dem Tautomerie-Problem die Frage nach der Rolle der Medien beim Lösungsvorgang stand. Ihren Abschluß fanden diese Arbeiten 1904 in seiner letzten Experimentaluntersuchung, einer groß angelegten Studie über die Salzbildung tautomerisierbarer Körper, in der er die alte Streitfrage nach der Natur des Acetessigesters und verwandter Körper zur endgültigen Entscheidung gebracht zu haben hoffte.

Da Brühl ständig von neuen Ideen erfüllt und mit ihrer experimentellen Prüfung beschäftigt war, fehlten ihm im allgemeinen sowohl die Lust wie die Zeit zum Bücherschreiben. Nur einmal ließ er sich hierzu bewegen, als er von dem Viewegschen Verlage aufgefordert wurde, das große Lehrbuch der organischen Chemie von Roscoe und Schorlemmer, sowie das kleinere Werk von Schorlemmer nach dessen Tode fortzuführen. Doch übernahm er auch diese Aufgabe erst, nachdem er in O. Aschan und E. Hjelt zwei treffliche Mitarbeiter gewonnen hatte, die, wie er dankbar anerkannte, die Hauptarbeit übernahmen und im wesentlichen selbständig durchführten.

Brühls Mitwirkung beschränkte sich im großen und ganzen darauf, die allgemeinen Gesichtspunkte für die Bearbeitung des Stoffes anzugeben, in Einzelfragen Rat zu erteilen, für die erforderlichen sprachlichen Korrekturen zu sorgen und den Druck zu leiten; doch stellte auch dies, namentlich wegen der umfangreichen Korrespondenz, eine beträchtliche Arbeitsleistung dar. Dem harmonischen Zusammenwirken der drei Forscher, die durch die gemeinsame Arbeit in Freundschaft verbunden wurden, gelang es, in der verhältnismäßig kurzen Zeit von 1896—1901 das umfangreiche Werk zum Abschluß zu bringen.

In den letzten Jahren seines Lebens trug sich Brühl mit dem Gedanken, seine an vielen Orten zerstreuten optischen Arbeiten gesammelt herauszugeben, da er von verschiedenen Seiten hierzu angeregt wurde. Es ist sehr zu bedauern, daß dieser Plan nicht zur Ausführung gekommen ist, denn das Werk würde einen vorzüglichen Überblick über die Entwicklung der Spektrochemie gegeben und Brühls Verdienste um die Wissenschaft in das hellste Licht gestellt haben.

Im Jahre 1904 wurde Brühl von einem äußerst schmerzhaften inneren Leiden befallen, das auch durch den wiederholten Gebrauch der Wildunger Bäder nur vorübergehend gemildert werden konnte. Brühls Leben gestaltete sich nun zu einem immer hoffnungsloser werdenden Kampf mit der Krankheit, in dem seine Nerven aufgerieben und seine ungewöhnliche Energie erschöpft wurden. Klagen schon früher seine Briefe häufig trübe, so geht jetzt immer deutlicher ein Zug von Todesahnung und Todessehnsucht durch sie hindurch, und mitunter blitzt auch die Befürchtung auf, die Kräfte des Geistes könnten vor denen des Körpers erlöschen. In der Erkenntnis, daß seine Kraft nun für immer gebrochen sei, löste Brühl im Jahre 1908 sein kleines Laboratorium auf und schenkte seine kostbaren Instrumente und Apparate dem Laboratorium der Heidelberger Universität. Nur in immer seltener werdenden Zwischenzeiten, in denen sein Leiden etwas nachließ, konnte sich Brühl noch zu wissenschaftlicher Arbeit zwingen. So entstand — im Jahre 1907 — seine letzte größere Arbeit spektrochemischen Inhaltes, in der er in Kürze die Summe zog von dem, was im Laufe der Zeit, hauptsächlich durch seine Forschungen, über die optische Wirkung konjugierter Doppelbindungen bekannt geworden war. Die von ihm dabei aufgestellten Regeln bilden sein letztes wissenschaftliches Vermächtnis. Später sind nur noch wenige kurze Notizen von ihm erschienen. An zwei großen Abhandlungen, die den Abschluß der Spektrochemie des Stickstoffs bringen sollten, hat er mit großen Unterbrechungen jahrelang bis kurz vor seinem Tode gearbeitet. Sie sind nahezu druckfertig in seinem Nachlaß gefunden worden und sollen in nächster Zeit veröffentlicht werden.

Im Winter 1908/09 verschlimmerte sich Brühls Leiden derart, daß zur Entfernung der einen Niere, die tuberkulös war, geschritten werden mußte. Trotz seines Alters und seines durch langes Leiden zerrütteten Körpers überstand Brühl die schwere Operation, aber erst nach etwa halbjährigem Krankenlager konnte er die Klinik verlassen. So war es ihm noch vergönnt, die Feier seines 60. Geburtstages zu erleben, und die Fülle der Glückwünsche, die aus den verschiedensten Ländern und Weltteilen zusammenströmten, verschaffte ihm die beruhigende und wohltuende Gewißheit, daß er nicht vergebens gearbeitet habe, sondern sein Lebenswerk sich durchzusetzen begann.

Es war die letzte große Freude in seinem Leben, denn bald darauf fingen seine Leiden mit verdoppelter Macht wieder an. Zwar verfolgte er noch mit unvermindertem Interesse die wissenschaftlichen Ereignisse und »freute sich als alter Arbeitsgaul, andere schaffen zu sehen«; unermüdlich erhob er noch mündlich und brieflich seine ratende und warnende Stimme, wenn es sich um die weitere Entwicklung seines Lieblingskindes, der Spektrochemie, handelte; aber zu eigener Arbeit war er nicht mehr fähig, und selbst das Briefschreiben fiel ihm schwer. Die zunehmenden Schmerzen ließen sich selbst durch die stärksten Mittel auf die Dauer nicht mehr betäuben, und die Angst vor dem Verlust der geistigen Klarheit wurde immer peiniger.

»Ihr Brief hat mich in einer furchtbaren Nervenkrise angetroffen, an die ich ja leider seit meiner Operation gewöhnt bin. Dies Mal ist es aber ganz besonders arg, so daß ich mich wie zerschmettert fühle«, schreibt Brühl am 3. Februar 1911. »Jetzt ist es kaum noch zu ertragen«, heißt es weiter, und dann bricht der Brief plötzlich ab, weil der Schreibende nicht mehr kann.

Brühl war am Ende seiner Kräfte angelangt. Das Leiden, gegen das er mit aller seiner Energie angekämpft hatte, war stärker als er. In der Frühe des 5. Februar rief er den erlösenden Tod herbei, nachdem er noch die ganze Nacht, wie aus den rührenden Abschiedszeilen an seine Familie hervorgeht, mit dem Entschluß gerungen hatte. Die auf seinen Wunsch vorgenommene Sektion ergab, daß das Gehirn bereits von der Krankheit ergriffen war und binnen kurzem, wie er geahnt hatte, der Wahnsinn über ihn hereingebrochen wäre. Er hatte auf seinem Posten bis zum äußersten ausgehalten; das ist der Trost seiner Angehörigen und seiner Freunde.

Brühl war eine scharf ausgesprägte Persönlichkeit, mit glänzenden Vorzügen begabt, von denen gewisse Schwächen untrennbar waren; eine durch und durch leidenschaftliche Natur, die ein Feind jeder Halbheit war, die lieben oder hassen mußte, die ebenso zu begeistertem Lob wie zu schärfstem Tadel bereit war.

Was jedem, der ihn kennen lernte, zuerst auffiel, waren sein durchdringender Verstand und die merkwürdige Klarheit, mit der er auch Dinge, die ihm fern lagen, sofort durchschaute. Da er zudem ausbreitete und gründliche Kenntnisse auf chemischem wie auf physikalischem Gebiet besaß, konnte er sich leichter als mancher andere ein eigenes Urteil über Probleme aller Art bilden, das er dann, durch keinerlei Rücksichten beirrt, stets offen aussprach, wann und wo es ihm erforderlich erschien. Gerade diese Selbständigkeit der Meinung, die Unabhängigkeit seines Urteils von herrschenden Strömungen, die unbedingte Aufrichtigkeit und Wahrheitsliebe wurden in den Kreisen seiner Kollegen und Freunde, zu denen in Heidelberg Männer wie Bunsen, Curtius, Kopp und Quincke gehörten, hoch geschätzt. Aber sie verschafften ihm auch Gegner, da er bei seiner jedem Kompromiß abholden Wesensart seine Überzeugung oft mit Starrheit, ja selbst Schroffheit, sowohl in öffentlicher wissenschaftlicher Fehde, wie im persönlichen Verkehr vertrat und gern zu den Waffen der Ironie griff.

Infolge seiner Neigung zur Kritik glaubte er weder innerhalb noch außerhalb der Wissenschaft an irgendwelche Dogmen, und so wenig er für sich selbst Anspruch auf Unfehlbarkeit erhob, ebenso wenig war er geneigt, sie einem anderen zuzugestehen. Da er zu Extremen neigte, fiel es ihm trotz seines Strebens nach Objektivität schwer, diese immer zu bewahren, und so verwandelte sich denn mitunter seine Skepsis in unberechtigtes Mißtrauen, beispielsweise den ersten spektrochemischen Arbeiten Eykmans und den Atomrefractionen Conradys gegenüber. Sein Gerechtigkeitsgefühl zwang ihn zwar, auch seiner Gegner Leistungen und Vorzüge öffentlich und privatim anzuerkennen, ließ ihn aber andererseits fast eifersüchtig darüber wachen, daß sein eigener Anteil an Entdeckungen und Ideen nicht geschmälert wurde. Manchmal schoß er dabei über das Ziel hinaus, indem sich in seiner Erinnerung die Entwicklung der Dinge verschoben hatte; wider besseres Wissen fremdes Verdienst zu bestreiten, lag seinem ehrlichen Charakter fern.

Um diese Dinge richtig zu beurteilen, muß man vor allem auch berücksichtigen, daß Brühl zeitlebens in beneidenswertem Maße die Fähigkeit zu naiver Freude an seinen eigenen Arbeiten besaß. Er war von dem Gegenstand, mit dem er sich beschäftigte, stets so erfüllt, daß ihm alles daran wichtig und bedeutend erschien, alles andere aber ganz in den Hintergrund trat. Es ist daher keineswegs Eitelkeit oder Überhebung, wenn er so oft Zusammenhänge, die er gefunden hatte, als »fundamental« — eins seiner Lieblingsworte — bezeichnet, sondern nur der Ausdruck sachlicher Überzeugung und ein Zeichen dafür, wie lebhaft sein Interesse für den Gegenstand war. Da er so sehr in

seinen Forschungen aufging und seine Arbeiten, man möchte sagen, als einen Teil von seinem Ich betrachtete, empfand er wissenschaftliche Angriffe als persönliche Kränkungen und litt schwer darunter. Wo ihm wirkliches oder vermeintliches Unrecht geschah, wurde er auf das heftigste erregt, mochte es sich um Großes oder um Kleines handeln. So geht vielfach ein scharf polemischer Zug durch seine Veröffentlichungen, und seine Briefe sind oft von herben Anklagen erfüllt. Nach Auszeichnung in Form von Titeln und Orden hat er nie gestrebt, wohl aber besaß er in starkem Maße den Ehrgeiz, von seinen Fachgenossen anerkannt und geschätzt zu werden.

Ein eigenes Geschick hat es gefügt, daß dieser Mann mit dem feurigen Temperament und dem beweglichen Geist den größten Teil seines Lebens Aufgaben widmete, die ihrer Natur nach rasche und glänzende Erfolge ausschlossen, die vielmehr eine Unsumme oft eiförmiger und ermüdender Arbeit erforderten und nur langsam Früchte reifen ließen. Mit peinlichster Sorgfalt hat Brühl alles getan, um seinen physikalisch-chemischen Messungen den denkbar höchsten Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu geben: wieder und wieder werden die Präparate von ihm gereinigt und analysiert, bis die Analysen vollkommene Reinheit anzeigen; die Messungen werden unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln angestellt, die Rechnungen mit fast pedantischer Genauigkeit durchgeführt und kontrolliert und so fort. Wer die langen Zahlenreihen in seinen Arbeiten bewerten kann, vor allem aber wer die hohen Stöße von Folioblättern, die mit Rechnungen bedeckt waren, bei ihm gesehen hat, der kann sich einen Begriff von der Mühe und Arbeit machen, die Brühl aufwenden mußte, um zu seinen bedeutsamen Entdeckungen zu gelangen und sie sicherzustellen. In seinen Spekulationen hat Brühl mitunter geirrt, und bei chemischen Versuchen sind ihm Versehen begegnet, wie jedem anderen, aber die Zuverlässigkeit seiner optischen Daten kann, wenn man sie im ganzen betrachtet, nicht wohl übertroffen werden. Daß gerade ein Mann von seiner Natur sich zu dieser minutiösen Tätigkeit Jahrzehnte lang zwingen konnte, stellt seiner Willenskraft ein glänzendes Zeugnis aus.

Arbeit hat in Brühls Leben stets obenan gestanden, und es ist keine Redensart, wenn er gelegentlich (an Hjelt) schreibt: »Die Arbeit ist doch das Kostlichste und das einzige, was auf die Dauer befriedigt.« Sein Interesse und seine Aufnahmefähigkeit für wissenschaftliche Dinge waren unbegrenzt und weder an Zeit noch Ort gebunden. So sehr er die Natur liebte, war er doch nach kürzester Zeit bei einem chemischen Thema angelangt, wenn er etwa in den Alpen oder an der Riviera inmitten der schönsten Landschaft auf seinem Wege einen Fachgenossen traf. Trotz der großen Beliebtheit,

deren er sich in Heidelberg bei seinen Kollegen erfreute, kam es daher wohl ab und zu vor, daß der eine oder der andere einen Bogen machte, wenn er nach des Tages Last und Mühe auf seinem Abendspaziergang Brühl in der Ferne kommen sah, weil er fürchtete, sein Interesse zwischen dem Sonnenuntergang, den er bewundern wollte, und einer eingehenden Erörterung über die neueste Phase des Benzol-Problems teilen zu müssen.

Brühl war jedoch keineswegs ein Gelehrter, der nur in seinem Fach aufging; im Gegenteil war der Reichtum seiner Kenntnisse und Interessen ungewöhnlich groß. Er sprach Deutsch, Polnisch, Russisch, Französisch, Englisch und Italienisch und schrieb in den meisten dieser Sprachen wie in seiner Muttersprache. In Kunstgeschichte, Geschichte und schöner Literatur war er sehr belesen, und Musik liebte er nicht nur, sondern besaß auch ein feines Verständnis für sie, ein Erbteil von seiner Mutter, die mit künstlerischer Vollendung Klavier spielte. Auch auf dem Gebiete der Kunst hatte er sehr ausgesprochene Neigungen und Abneigungen und ließ sich von einer einmal gefaßten Meinung nicht abbringen. Englische und neuere französische Literatur liebte er, desgleichen die nordischen Dichter wie Björnson, Ibsen, Strindberg u. a., aber gegen die moderne deutsche Literatur hatte er ein starkes Vorurteil; er versuchte gar nicht, ihre nähere Bekanntschaft zu machen, während er beispielsweise neunhändige Romane von Fielding mit der größten Geduld las. Ähnlich war es mit seinem musikalischen Geschmack. Er stellte Bach sehr hoch, verehrte Schumann und Chopin und liebte Beethoven so leidenschaftlich, daß er am liebsten in jeder Stadt einen Tempel errichtet hätte, in dem die Symphonien des Meisters unentgeltlich für das Volk gespielt werden sollten. Dagegen verabscheute er Richard Strauß und andere moderne Musiker, freilich ohne deren Sachen näher zu kennen.

Er hatte viel Sinn für Geselligkeit und war gewandt und anregend in der Unterhaltung. Sein sarkastisch gefärbtes Erzählertalent war hervorragend, und glänzend verstand er es, Personen und Dinge scharf, oft witzig, zu charakterisieren. Dabei gab er sich stets schlicht und frei von Pose. Ebenso natürlich und frisch geschrieben waren seine Briefe, die nicht selten acht Seiten Großquartformat umfaßten, wenn er Dinge behandelte, die ihm am Herzen lagen, oder wenn er das Bedürfnis hatte, mit seinen Freunden ungezwungen zu plaudern. Der leichte Stil, der seine Briefe so lebensvoll macht, findet sich auch in den biographischen Skizzen, die er über Hofmann, Herz, Tyndall, Pasteur und van 't Hoff in der »Nation« und der »Zukunft« veröffentlichte; kleine Aufsätze, die einem gebildeten

Laienpublikum die Bedeutung jener Männer verständlich machen sollten und dies trefflich taten.

Auch für Politik und soziale Fragen besaß Brühl lebhaftestes Interesse. Als Anhänger der süddeutschen demokratischen Partei trat er für weitestgehende Freiheit auf allen Gebieten ein, hatte lebhaftes Sympathien für alle, die in Deutschland oder im Ausland nach seiner, des geborenen Kosmopoliten, Meinung durch den »Orgien feiernden Nationalismus« unterdrückt wurden, und sah wie so viele in England den Hort der Freiheit. Für dieses Land, seine Sitten und Gebräuche, besaß er besondere Vorliebe und Bewunderung. Er hat es mehrfach besucht und stand in engeren oder loseren freundschaftlichen Beziehungen zu vielen hervorragenden englischen Gelehrten wie Armstrong, Baker, Crookes, Dewar, Gladstone, Huggins, Lockyer, Meldola, Perkin sen., Ramsay, Lord Rayleigh, Roscoe u. a.

Alles in allem war Brühl ein Mensch und Gelehrter von ungewöhnlicher Originalität, dessen Vorzügen und Fehlern gegenüber niemand gleichgültig bleiben konnte, so wie er selber stets scharf zu Personen und Dingen Stellung nahm. Seinen Gegnern ist er stets ein Gegner geblieben; wer aber einmal seine Achtung und sein Vertrauen erworben hatte, dem blieb er in unwandelbarer Treue ein Freund, der sich an den Erfolgen seiner Freunde neidlos mitfreute und an ihren Leiden den wärmsten Anteil nahm. Die wissenschaftliche Welt wird das Andenken an den hervorragenden Forscher und seine bahnbrechenden Leistungen stets in hohen Ehren halten; seine näheren Bekannten werden nicht minder auch dem charaktervollen Menschen über das Grab hinaus Freundschaft und dankbares Gedächtnis bewahren.

II.

Brühls Erstlingsarbeiten bewegen sich auf dem Forschungsgebiete seines Lehrers A. W. Hofmann und bieten nichts Charakteristisches. Nach der Darstellung des Äthylen-dipiperidyl-diamins wendet er sich der Erforschung des Triäthyl-glykokolls zu und bestätigt in dieser Untersuchung die bekannte, aber damals noch zweifelhafte Formel des Betains.

Einen selbständigen Versuch auf dem Gebiete der organischen Synthese stellt eine kleine Arbeit aus dem Jahre 1879 dar, in der Brühl glaubt, aus Valerylchlorid und Natrium Divaleryl erhalten zu haben. In Wirklichkeit führt jedoch die komplizierte Reaktion, wie später Klinger festgestellt hat, zu Diacylderivaten ungesättigter Glykole. Vielleicht würde Brühl selber bei weiterer Beschäftigung

mit dem Gegenstande den — sehr verzeihlichen — Irrtum erkannt haben, aber er hatte damals bereits physikalisch-chemische Studien begonnen, die ihn auf Jahre hinaus völlig in Anspruch nahmen.

In der Einleitung zu seiner ersten großen Abhandlung, die 1880 in Liebigs Annalen erschien, setzt Brühl den Anlaß zu diesen Arbeiten und deren Plan auseinander. Unter Hinweis auf die Erscheinung des Ortswechsels oder der Atomumlagerung spricht er aus, daß die analytischen und synthetischen Methoden der Chemie für sich allein zur vollständigen Erforschung der Konstitution eines Körpers nicht immer ausreichen.

»Die Erforschung der Konstitution der Körper zu ermöglichen, ohne deren Beschaffenheit zu ändern, das hieße eine Richtung einschlagen, welche frei ist von den Fehlerquellen, die jenen Methoden anhaften und ihre Ergebnisse mehr oder weniger unsicher machen müssen.«

Dieser Satz ist bis an sein Lebensende für ihn der leitende Gedanke geblieben, dessen unerschütterliche und scharfsinnige Durchführung ihn auf der einen Seite zu seinen glänzendsten und fruchtbarsten Leistungen befähigt, dessen nicht selten einseitige und allzu starke Betonung aber andererseits ihm und seinen Arbeiten mitunter geschadet hat.

Unter Berufung auf Kopp's Forschungen spricht dann Brühl die Absicht aus, »ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften organischer Körper in ausgedehntem Maßstabe in Angriff zu nehmen.« Der Beginn wird auf Landolts Anraten mit dem Lichtbrechungsvermögen gemacht.

Landolt und Gladstone sind auf diesem Gebiet seine direkten Vorgänger. Landolt hatte durch seine mit größter Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen nachgewiesen, daß isomere Körper im allgemeinen gleiche Molrefraktion besitzen, und hatte diese Erkenntnis dazu benutzt, die Atomrefraktionen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs zu bestimmen. Er konnte zeigen, daß sich mit Hilfe dieser Konstanten die Molrefraktionen der Verbindungen dieser drei Elemente in ähnlicher Weise berechnen lassen, wie das Brechungsvermögen beliebiger Gemische aus dem der Bestandteile. Gladstone bestätigte dies für zahlreiche andere Substanzen, aber er stellte gleichzeitig fest, daß bei nicht wenigen Körpern die beobachteten Molrefraktionen mit den berechneten aus vorläufig unerklärlichen Gründen durchaus nicht übereinstimmen.

Gladstones Arbeit blieb unbeachtet, bis zehn Jahre nach ihrem Erscheinen Brühl auf sie aufmerksam wurde und mit genialem

Ahnungsvermögen sofort den wahren Zusammenhang erkannte. Nie hat sich sein Scharfblick glänzender bewährt, als in diesem Falle, wo er trotz unrichtiger Beobachtungen von Gladstone, die den Sachverhalt verdeckten, in den Kohlenstoff-Doppelbindungen jener Körper den Grund ihres unerwartet hohen Brechungsvermögens vermutete. Die experimentelle Prüfung erwies alsbald die Richtigkeit der Idee: das Refraktionsinkrement einer Verbindung ist proportional der Anzahl von Doppelbindungen in ihrem Molekül. Damit war zum ersten Male ein gesetzmäßiger, in Zahlen ausdrückbarer Einfluß der Konstitution auf das Brechungsvermögen chemischer Verbindungen festgestellt.

Dem ersten Schritt folgte sofort der zweite. Nachdem Brühl richtig erkannt hat, daß, im Gegensatz zu der bisher stillschweigend gemachten Annahme, die Atomrefraktion des Kohlenstoffs veränderlich ist, je nach Beanspruchung seiner Valenz, schließt er logisch, daß die gleiche Erscheinung auch bei anderen mehrwertigen Elementen auftreten wird. Eine genaue Prüfung von Landolts Beobachtungen und eigene Bestimmungen an passend gewähltem Material bestätigen diese Folgerung, denn für die Atomrefraktion des einfach und des doppelt gebundenen Sauerstoffs stellt sich ein beträchtlicher Unterschied heraus. Umgekehrt erweist sich gemäß seiner Voraussicht die Atomrefraktion der einwertigen Halogene als konstant, da deren Bindungsvermögen stets im gleichen Maße beansprucht wird.

Der weitere Fund, daß eine dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen die Molrefraktion nicht ebenso stark erhöht wie zwei Doppelbindungen, überrascht Brühl so sehr, daß er an der Existenz dieser Art Bindung zweifelt. Hier zeigt sich zuerst seine Neigung, optische Argumente höher zu stellen als chemische. Doch verfolgt er die Frage nicht weiter, sondern begnügt sich mit der empirischen Feststellung des Refraktionsäquivalentes für den dreifach gebundenen Kohlenstoff, das sich sogar — nach der damaligen Berechnungsweise — kleiner als das des doppelt gebundenen herausstellt.

Endlich ermittelt Brühl bereits in diesen ersten Arbeiten die wichtige Tatsache, daß Ringbildung im allgemeinen ohne Einfluß auf die Molrefraktion ist.

Mit der Auffindung dieser Tatsachen, namentlich der Erkenntnis, daß die Atomrefraktion mehrwertiger Elemente in gesetzmäßiger Weise von deren Bindungsverhältnissen abhängt, war die Möglichkeit gegeben, aus dem optischen Verhalten chemischer Verbindungen Schlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen; die Grundlagen der Spektrochemie waren geschaffen. Brühl hat sofort die Tragweite

seiner Entdeckung erkannt, ohne dabei ihre Bedeutung zu überschätzen, denn er ist sich durchaus bewußt, daß vorläufig nur der Sättigungszustand eines Körpers spektrometrisch erkennbar war, also nur Fragen auf dem Gebiete der Sättigungsisomerie mit Hilfe der Optik entschieden werden konnten. Am klarsten drückt er dies mit den folgenden Worten aus:

»Die Molekularrefraktion gestattet nur die Klassifizierung der möglichen Isomeriefälle, insofern diese auf verschiedener Art der Beanspruchung disponibler Valenzen beruhen; allein jene engere Art von Isomerie, welche bei gleicher Beanspruchung der Affinität nur durch verschiedene Gruppierung der Atome bedingt wird, kann durch die Molekularrefraktion nicht ermittelt werden.«

Diese Beschränkung in der Anwendbarkeit der spektrochemischen Methode veranlaßte Brühl, nach anderen Mitteln zur Konstitutionsbestimmung auf physikalischem Wege zu suchen. Er vergleicht zu diesem Zweck die Siedepunkte, Dichten, Brechungsindices, Molekularvolumina und Transpirationszeiten einer großen Anzahl isomerer und homologer Verbindungen mit einander, und es gelingt ihm, auch zwischen diesen Größen und der Konstitution mehr oder weniger ausgeprägte Beziehungen aufzudecken. Hervorgehoben sei vor allem, daß nach seinen Untersuchungen ganz allgemein bei aliphatischen Verbindungen mit zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette die numerischen Werte aller oben angeführten Konstanten sinken. Diese Feststellungen sind in der Folgezeit trotz der von Brühl gegebenen Beispiele nur in geringem Maße für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung verwertet worden, hauptsächlich wohl deswegen, weil sie nur dann anwendbar sind, wenn bereits ein gewisses Material sicherer Daten vorliegt. Immerhin haben namentlich die Arbeiten verschiedener Forscher auf dem Terpengebiete gezeigt, daß jene Beziehungen nicht selten zu wertvollen Schlüssen dienen können; stärkere Berücksichtigung dieser Dinge und weitere Untersuchungen in der von Brühl eingeschlagenen, aber später nicht mehr verfolgten Richtung würden daher voraussichtlich nicht ohne praktischen Nutzen bleiben.

Nach Abschluß der im Vorstehenden skizzierten optisch-chemischen Arbeiten, die in die Zeit von 1878—1882 fallen, sind die nächsten Jahre, soweit Brühls Gesundheitszustand ihm überhaupt das Arbeiten gestattete, im wesentlichen dem weiteren Ausbau der neuen Lehren und ihrer Verteidigung gewidmet. Angriffe von Janowsky und von Thomsen konnten mühelos und schlagend zurückgewiesen werden. Ernster zu nehmen waren dagegen die Einwände, die von Nisini erhoben wurden, denn sie stützten sich auf die nicht zu bestreitende Tatsache, daß bei gewissen aromatischen Verbindungen, nament-

lich bei Naphthalinderivaten, die von Brühl verkündete Proportionalität zwischen der Höhe des Refraktionsinkrementes und der Zahl der anzunehmenden Doppelbindungen nicht besteht. Den Schluß von Nasini, daß es demnach stark zu bezweifeln sei, ob die Molrefraktion überhaupt ein Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmungen sei, kann Brühl in überzeugender Weise als ungerechtfertigte Verallgemeinerung kennzeichnen, aber eine befriedigende Erklärung für jene Ausnahmen von seinen Regeln vermag er zunächst nicht zu geben. Da jene Verbindungen ein besonders hohes Zerstreungsvermögen besitzen, vermutet er, daß die Dispersion einen störenden Einfluß auf die Refraktion ausübe und dadurch die Beziehungen zwischen dieser Konstante und der chemischen Konstitution trübe.

Dies veranlaßt ihn zu einer sehr eingehenden Prüfung aller bis dahin aufgestellten Dispersionsformeln; eine Untersuchung, die Brühl als reinen Physiker erscheinen läßt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß weder die bekannte Cauchysche Formel noch irgend eine andere »den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstelle, und daher auch keine einen vom Einflusse der Dispersion befreiten Brechungsexponenten liefere.« Die Folge davon ist, daß bei Substanzen, deren Lichtzerstreungsvermögen etwa das des Zimtalkohols übertrifft, aus der Molrefraktion die Zahl der Doppelbindungen und sonstige Eigentümlichkeiten der Struktur nicht mehr mit Sicherheit erkannt werden können. Bei Verbindungen, deren Dispersion sich unter jener auf Grund empirischer Daten angenommenen Grenze hält, bleiben dagegen die früher ausgesprochenen Regeln in Geltung. Bedeutungsvoller ist jedoch der Umstand, daß Brühl aus Anlaß dieser Fragen im Gegensatz zu den Ansichten von Landolt, Nasini und anderen Forschern nachweist, daß der einige Jahre zuvor von Lorenz und Lorentz abgeleitete Ausdruck für die spezifische Refraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ der bis dahin benutzten Formel $\frac{n - 1}{d}$ für chemische Zwecke überlegen ist. Er benutzt ihn daher von da an ausschließlich, und seinem Beispiel sind bekanntlich im Laufe der Zeit fast sämtliche Forscher auf diesem Gebiet gefolgt.

Wenige Jahre später (1891) tritt Brühl erneut für die Anwendung der Lorenz-Lorentzschen Formel ein, indem er in einer ausgezeichneten Studie nachweist, daß sich für gasförmige Körper die gleichen Beziehungen zwischen Konstitution und Molrefraktion wie für flüssige Substanzen ergeben, wenn man das neue Maß für das spezifische Brechungsvermögen benutzt, während bei Verwendung der

älteren Ausdrücke keine gesetzmäßigen Zusammenhänge erkennbar werden. Die älteren Forschungen von Biot und Arago, sowie von Dulong auf diesem Gebiete werden damit zu einem befriedigenden Abschluß gebracht. Gleichzeitig betont Brühl in dieser Arbeit mit besonderem Nachdruck, daß das einfache Summationsgesetz für die Molrefraktion nur innerhalb von Gruppen gleichartig zusammengesetzter Verbindungen und auch dann nur annähernd gilt, im allgemeinen aber jene Konstante keine additive, sondern eine vorzugsweise konstitutive Größe darstellt. Nicht ausschließlich bei mehrwertigen Elementen ist die Atomrefraktion etwas Wechselndes, sondern auch bei einwertigen Grundstoffen ist sie bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Natur der Atome, mit denen jene Elemente verbunden sind. Ganz allgemein werden also von Brühl die Atomrefraktionen als relative Größen aufgefaßt, abhängig von den wechselnden Verbindungen der Elemente unter einander. Nur sind diese Unterschiede im allgemeinen so gering, daß sie gegenüber den großen Differenzen, wie sie zwischen den Atomrefraktionen des einfachen und des doppelt gebundenen Kohlenstoffs oder Sauerstoffs bestehen, bis auf weiteres vernachlässigt werden dürfen.

Man sieht, daß Brühl nicht starre Gesetze aufstellen will, sondern Spielraum für eine weitere Entwicklung der Spektrochemie läßt, wie sie später, zum Teil noch durch seine eigenen Arbeiten, tatsächlich eingetreten ist.

Ungefähr zur selben Zeit ändert Brühl seinen Standpunkt in der Dispersionsfrage. Lange Zeit erblickte er in der Dispersion nur ein störendes Element und bestritt im Gegensatz zu Nasini, daß zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Dispersion ein gesetzmäßiger Zusammenhang erkennbar sei. Brühl hatte insofern Recht, als tatsächlich mit Hilfe der von verschiedenen Forschern für die spezifische Dispersion benutzten Ausdrücke sich Regeln, wie sie für die Molrefraktion ermittelt waren, nicht konstruieren ließen. Aber andererseits hatte Nasini das Richtige vermutet; es kam nur, wie so häufig, darauf an, das richtige Maß für die zu untersuchende Eigenschaft, in diesem Falle die Dispersion, zu finden. Zu eigenen Forschungen über die Dispersion wurde Brühl vermutlich durch Arbeiten von Gladstone angeregt, der als Maß für das spezifische Dispersionsvermögen den Ausdruck $\frac{n_H - n_A}{d}$ benutzt und bereits für einige Elemente Atomdispersionen ermittelt hatte, aus denen sich annähernd die Moldispersionen einfacherer Verbindungen berechnen ließen. Da aber Gladstone sein Beobachtungsmaterial nicht veröffentlicht hatte, ließ sich der Wert seiner Arbeit nicht beurteilen.

Es ist Brühls Verdienst, in dem Ausdruck $\left(\frac{n_{\gamma}^2 - 1}{(n_{\gamma}^2 + 2)} - \frac{n_a^2 - 1}{(n_a^2 + 2)}\right)$ diejenige Dispersionskonstante eingeführt zu haben, die sich

bis heute als die zweckmäßigste erwiesen hat; auch leitete er damals aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial diejenigen Werte für die Atom-Refraktionen und -Dispersionen ab, die bis in die neueste Zeit am meisten benutzt worden sind. Auf dieser Grundlage konnte Brühl zeigen, daß für die Moldispersion im wesentlichen dieselben Regeln gelten wie für die Molrefraktion; insbesondere stellte er fest, daß sich auch mit Hilfe dieser neuen Größe Doppelbindungen verschiedener Art nachweisen lassen. Doch hebt Brühl selber hervor, daß diese Methode der Konstitutionsermittlung im allgemeinen weniger sicher sei, da die oben besprochenen Einflüsse sekundärer Natur die Dispersion stärker beeinflussen als die Refraktion.

Noch vor dem eben skizzierten Ausbau der Spektrochemie nach der theoretischen Seite hin liegen Brühls erste Versuche, die neue Forschungsrichtung praktisch zur Lösung interessanter Probleme der Strukturchemie zu verwerten. Die Grundlage bildet eine glänzend geschriebene, im ersten Band der Zeitschrift für physikalische Chemie (1887) erschienene Abhandlung, in der er an der Hand eines mit großem Geschick ausgewählten Materials zunächst nochmals die wichtigsten Refraktionsgesetze entwickelt und überzeugend begründet. Um nicht bereits Besprochenes zu wiederholen, genüge es, von den bei dieser Gelegenheit aufgestellten Regeln die folgenden beiden aufzuführen, da sie neben dem bekannten Einfluß der Doppelbindungen hauptsächlich in Betracht kommen.

»Umwandlung mehrfacher Bindungen der Atome in einfache hat stets Refraktionsverminderung zur Folge, gleichgültig, welcher Art der chemische Vorgang ist (Polymerisation oder Isomerisation).«

»Der optische Effekt der Aufhebung mehrfacher Bindungen ist auch derselbe, ob hierbei offene Atomketten resultieren oder ringförmige Gebilde mit einer Ringgruppe oder mit mehreren Ringen.«

Diese Gesetzmäßigkeiten schienen Brühl geeignet, in systematischer Anwendung auf die Terpene und Campher Licht über die so verwickelten Beziehungen dieser Körper und über ihren Bau zu verbreiten. Der Gedanke war ausgezeichnet; um so mehr ist zu bedauern, daß die Art seiner Ausführung nicht glücklich war. Brühls erster Fehler war, daß er sich bei seinen Spekulationen fast ausschließlich auf die Beobachtungen anderer Forscher stützte und mangels eigener praktischer Erfahrung auf diesem schwierigen Gebiete nicht beurteilen konnte, wieweit jene Beobachtungen, namentlich was die Reinheit der untersuchten Präparate betraf, Vertrauen verdienten.

Zweitens aber ließ er den von ihm selber aufgestellten Grundsatz, daß die Spektrochemie in erster Linie nur den Sättigungszustand einer Verbindung festzustellen gestattet, vielfach außer acht und versuchte, über den Rahmen der Leistungsfähigkeit seiner Methode hinausgehend, auch Fragen der Ortsisomerie zu lösen. Die Folge war, daß sich in seinen Darlegungen Wahres mit Falschem, Sicheres mit Zweifelhaftem zu einem merkwürdigen Ganzen vereinigt, das in hohem Maße anregend, aber auch irreführend wirkt. Mit Recht hat daher damals Wallach, der sich schon seit einigen Jahren eingehend und erfolgreich mit dem Studium der Terpene beschäftigte, vor der hier zutage getretenen Überschätzung der Spektrochemie gewarnt. Darüber darf jedoch nicht vergessen werden, daß Brühls Gedanke tatsächlich reiche Früchte getragen hat, denn alle Forscher auf dem Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen haben sich bekanntlich in der Folgezeit des von ihm geschaffenen Werkzeuges regelmäßig und mit großem Nutzen bedient. Daß Brühl sich auch um die Terpenchemie ein großes und bleibendes Verdienst erworben hat, wird daher von keiner Seite bestritten, wenn auch sein erster Ausflug in dieses Gebiet für ihn persönlich eher ein Mißerfolg als ein Erfolg war.

Nachdem Brühl die spektrochemischen Verhältnisse stickstofffreier Körper im wesentlichen aufgeklärt hatte, beginnen mit dem Jahre 1893 seine Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs, ein Thema, das ihn bis in seine letzten Tage beschäftigt hat. Ein ungeheures Beobachtungsmaterial ist in den neun großen, dieser Frage gewidmeten Abhandlungen und vielen kleineren Notizen niedergelegt, und die Gesamtheit dieser Arbeiten gibt ein deutliches Bild sowohl von dem unermüdlichen Fleiß wie von der strengen Methodik und Sorgfalt des Verfassers. In mustergültiger Weise werden Schritt für Schritt die ungemein verwickelten Beziehungen, die zwischen den verschiedenen Bindungsformen des »Proteus« Stickstoff und seinem Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen bestehen, bis ins Kleinste zergliedert und die Atomrefraktionen ermittelt, die dem Stickstoff in seinen so zahlreichen und verschiedenartigen Verbindungen zukommen. Ob es dabei unbedingt erforderlich und nützlich war, die Zahl der Werte allmählich bis über 30 steigen zu lassen, ist eine reine Zweckmäßigsfrage. Brühl hat sich niemals an ein bestimmtes Schema gehalten, sondern seine Entscheidungen von Fall zu Fall getroffen, wie es ihm für die Wiedergabe und Zusammenfassung der beobachteten Tatsachen am besten erschien. So hat er anfangs dem einfach und dem mehrfach gebundenen Kohlenstoff verschiedene Atomrefraktionen beigelegt, dann aber bekanntlich besondere Refraktionsinkremente für die doppelte und dreifache Bindung eingeführt, während er

für den Sauerstoff das erste Verfahren beibehielt. Wenn er sich beim Stickstoff nach reiflicher Erwägung der verschiedenen Möglichkeiten auf Grund seiner reichen Erfahrung für den von ihm eingeschlagenen Weg entschied, so wird man überzeugt sein dürfen, daß dieser in damaliger Zeit der richtige war. Das schließt nicht aus, daß jetzt, nachdem neue Gesetzmäßigkeiten auf spektrochemischem Gebiete aufgefunden sind, der Versuch einer Umbildung und Einschränkung der Refraktionsäquivalente des Stickstoffs wünschenswert, vielleicht auch aussichtsvoll, erscheinen kann. Welche Umwandlungen aber auch im Laufe der Zeiten die Spektrochemie des Stickstoffs erfahren mag, die sichere Grundlage aller unserer Erkenntnis auf diesem Gebiet werden doch immer Brühls Arbeiten bilden, und dies wird nicht sein geringster Ruhmestitel bleiben.

Die Wertschätzung dieser Leistung kann auch dadurch nicht beeinträchtigt werden, daß Brühl bei seinen Versuchen, die Struktur komplizierter organischer Verbindungen aus ihrem optischen Verhalten zu erschließen, in manchen Fällen, beispielsweise bei den Nitrosoalkylurethanen, nachweislich zu falschen Schlüssen gelangt ist, denn derartige gelegentliche Irrtümer waren bei der Schwierigkeit des Problems unvermeidlich. Bedenklicher waren dagegen zum Teil die Anwendungen, die Brühl von der Spektrochemie des Stickstoffs bei anorganischen Substanzen, z. B. der Salpetersäure, machte. Hier ging, wie man wohl sagen darf, der Spektrochemiker mit ihm durch, indem er unbekümmert um entgegenstehende chemische Argumente, einseitig auf Grund der Deutung des optischen Befundes unhaltbare Strukturformeln aufstellte oder den Körpern eine »Konstitution«, d. h. einen bestimmten Bau ihrer Moleküle, überhaupt absprach. Es ist kein Wunder, daß alsbald gegen diese über das Ziel hinausschießenden Spekulationen Widerspruch, namentlich von Hantzsch, erhoben wurde, und Brühls Bestrebungen auf diesem Gebiete ohne merklichen Einfluß geblieben sind.

Neben den grundlegenden Entdeckungen und systematischen Forschungen findet sich in Brühls spektrochemischen Arbeiten eine Fülle anregender Gedanken und interessanter Beobachtungen, die z. T. noch der weiteren Ausbildung harren. Nur wenig davon kann hier kurz angedeutet werden.

Allbekannt sind seine Ansichten über die ungesättigte Natur des Wassers und über die Konstitution des Wasserstoffsperoxyds, dem er aus optischen Gründen die Formel $H.O:O.H$ erteilte. Man mag über diese Anschauungen denken wie man will, jedenfalls läßt sich nicht leugnen, daß sie originell sind und manche Eigenschaften jener Körper in einem neuen Lichte erscheinen lassen. Auch konnte Brühl

auf Grund seiner Ideen Voraussagen machen, die durch das Experiment später bestätigt wurden, z. B. daß das Wasserstoffsperoxyd eine noch höhere Dielektrizitätskonstante besitzen müsse als selbst das Wasser. Sehr beachtenswert ist ferner der von Brühl gelfeferte Nachweis, daß stereoisomere Körper teils iso-, teils heterospekttrisch sind, und in letzterem Falle regelmäßig das höher schmelzende, beständigere Isomere, die größere Mol-Refraktion und -Dispersion besitzt. Es ist kaum zu bezweifeln, daß die Fortsetzung dieser nicht über die ersten Anfänge geführten Untersuchung interessante Ergebnisse liefern würde.

Endlich sei noch des optischen Einflusses der Konjugation gedacht, auf den Brühl zwar nicht zuerst, aber am nachdrücklichsten und bestimmtesten hingewiesen hat. Geahnt wurde er schon von Gladstone, doch nicht richtig erkannt. Dies ist vielmehr das Verdienst Eykmans, der bei seinen Untersuchungen in der Gruppe der isomeren Allyl- und Propenyl-Derivate des Benzols feststellte, daß regelmäßig die Substanzen, in denen die Doppelbindung in der Seitenkette dem Benzolkern benachbart ist, durch höhere Refraktion und Dispersion ausgezeichnet sind. Brühl hat dann gezeigt, daß die gleiche Erscheinung regelmäßig auftritt, wenn äthenoide Bindungen unter sich oder mit Carbonyl-Doppelbindungen konjugiert sind, und daß hierdurch viele scheinbare Widersprüche gegen die spektrochemischen Grundregeln ihre befriedigende Erklärung finden. Seine Prophezeiung, daß gerade diese Ausnahmen, die Anlaß zu Warnungen vor der Anwendung der Spektrochemie für Konstitutionsbestimmungen gegeben hatten, ein Hilfsmittel zur Erkennung feinerer Strukturunterschiede werden würden, ist glänzend in Erfüllung gegangen. Daß freilich auch auf diesem Gebiete noch viel zu tun bleibt, hat er selber in seiner letzten größeren Arbeit gezeigt, in der er einen Überblick über die Wirkung der verschiedenen Arten von Konjugationen gab.

Neben den optischen Verhältnissen chemischer Verbindungen hat Brühl von jeher auch ihren thermischen Eigenschaften lebhaftes Interesse zugewandt. Schon in seiner Lemberger Zeit weist er nach, daß bestimmte Beziehungen zwischen den optischen Konstanten und den Verbrennungswärmen organischer Körper bestehen, ein Zusammenhang, der zwar schon von Newton und späteren Forschern vermutet wurde, aber bislang noch keinen irgendwie gearteten zahlenmäßigen Ausdruck gefunden hatte. Die Entdeckung eines bestimmten Gesetzes, das die genannten Eigenschaften der chemischen Substanzen mit einander verbindet, ist auch Brühl nicht geglückt. Wohl aber hat er auf eine Reihe von Analogien und Unterschieden aufmerksam gemacht, die zu weiteren Untersuchungen anregen können.

So stellt Brühl fest, daß Sauerstoff und die Halogene die Verbrennungswärme und das Lichtbrechungsvermögen in ähnlicher Weise herabsetzen, desgleichen der Vorgang der Polymerisation. Doppelbindungen erhöhen umgekehrt beide Konstanten, und zwar äthenoide in stärkerem Maße als Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Da zu diesen Regeln die Verbrennungswärmen der Äthylenoxyde nicht stimmen wollen, bezweifelt Brühl anfangs die Richtigkeit der gebräuchlichen Formeln dieser Verbindungen, bis ihn andere Beobachtungen, namentlich aber die Baeyersche Spannungstheorie und die calorimetrischen Versuche Stobmanns, den Unterschied erkennen lassen, der zwischen der optischen und thermischen Wirkung der Ringbildung besteht. Von da an erblickt er mit den Physikern in der Molrefraktion ein Maß für die Äther-Dichtigkeit im Molekül oder für das absolute Molekularvolumen, das im wesentlichen von den statischen Verhältnissen im Molekül abhängt, während die Verbrennungswärme nach bekannter Auffassung ein Maß für die Spannungszustände oder, allgemeiner gesprochen, für den Energieinhalt des Moleküls abgibt. Von einer Vergleichung des optischen und des calorimetrischen Verhaltens organischer Verbindungen erhofft er wertvolle Aufschlüsse, besonders über die Natur der sogenannten doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung, warnt aber gleichzeitig zur Vorsicht gegenüber der »wärmetönenden Sphinx«.

Anlaß hierzu gab ihm vor allem die genauere Beschäftigung mit den Thomsenschen calorimetrischen Untersuchungen über organische Substanzen. In einer eingehenden Studie (1887), die ihn als Meister der Kritik zeigt, legt er in überzeugender Weise dar, daß die Anschauungen des im übrigen so hoch verdienten Forschers über die Konstitution organischer Verbindungen zum größten Teil auf unbewiesenen, weil unbeweisbaren, Voraussetzungen und Zirkelschlüssen beruhen. Brühl gab damit dem, was viele andere nur undeutlich empfunden hatten, klaren Ausdruck und fand daher, wie aus vielen Briefen hervorgeht, bei den Fachgenossen in reichem Maße Dank und Anerkennung für seine zur rechten Zeit kommende Kritik.

Von Brühls sonstigen Veröffentlichungen thermochemischen Inhalts seien nur noch die Erörterungen über das Benzol-Problem (1894) erwähnt, weil sie auch heute noch Interesse verdienen. Aus der Mol-Refraktion und -Dispersion des Benzols und seiner einfacheren Derivate hatte Brühl auf Grund seiner spektrochemischen Regeln gefolgert, daß Kekulé's Benzolformel vor allen übrigen den Vorzug verdiene. Auch hatte er, nachdem der exaltierende Einfluß der Konjugation erkannt war, in analoger Weise das Erlenmeyersche Naphthalin-schema stützen können. Unter diesen Umständen mußten die Baeyer-

schen Untersuchungen über die Hydrierungsprodukte des Benzols und der Benzoldicarbonsäuren, die in der Aufstellung der zentrischen Formel des Benzols gipfelten, seine Aufmerksamkeit aufs höchste erregen. In einer umfangreichen Abhandlung, die reich an geistvollen Gedanken ist, behandelt Brühl in erster Linie die Tatsache, daß bei der stufenweise vollzogenen Hydrierung des Benzols eine allmähliche und gleichförmige Änderung der optischen Eigenschaften stattfindet, während in der Reihe der Verbrennungswärmen beim Übergang vom Benzol zum Dihydrobenzol oder umgekehrt ein Sprung zu erkennen ist. In geschickter Weise sucht er diese anscheinenden Widersprüche unter sich und mit der Kekulé'schen Formel zu vereinigen, in der er nach wie vor die beste der möglichen Strukturformeln des Benzols erblickt; nur die Sachs'sche Raumformel bietet nach seiner Ansicht für die physikalischen und chemischen Eigenschaften jenes merkwürdigen Körpers einen noch vollkommeneren Ausdruck. Wenn seine Betrachtungen trotz allen aufgewandten Scharfsinns nicht völlig überzeugend wirken, so teilen sie dieses Schicksal mit fast allen Spekulationen über die wahre Natur des Benzols. Anregend sind sie jedenfalls in vieler Hinsicht; namentlich wird der in vielen Brühlschen Arbeiten immer wiederkehrende Gedanke, daß unsere Formeln mit ihren Valenzstrichen nicht als starre Schemata aufgefaßt werden dürfen, sondern daß einfache wie mehrfache Bindungen in ihrer Intensität und daher auch in ihrer Bedeutung für den Energieinhalt der Moleküle sehr ungleichartig sein können, in jener Abhandlung mit besonderer Schärfe hervorgehoben. Man sieht daraus, daß Brühl ein durchaus »moderner« Chemiker war, denn die hier angedeuteten Anschauungen sind bekanntlich gerade im letzten Jahrzehnt mehr und mehr in den Vordergrund getreten und drängen nach weiterer Entwicklung.

Bei dem Versuch, eine Klassifikation der Terpene auf spektrochemischer Grundlage durchzuführen, empfand Brühl selber, daß viele der von ihm angenommenen Formeln recht zweifelhaft und unsicher waren. Dies veranlaßte ihn, sich auch an der rein chemischen Erforschung dieses Gebietes durch eigene experimentelle Untersuchungen (1891 ff.) zu beteiligen. Seine Arbeiten, die sich anfangs auch auf das Menthol und Borneol, sowie deren Ester und andere Umwandlungsprodukte beziehen, konzentrieren sich bald auf die Campher-säure, die Camphocarbonsäure, deren Alkyl- und Acyl-Derivate und die durch Spaltung aus diesen Substanzen hervorgehenden alkylierten und acylierten Campher.

Bei der Camphersäure, deren Natur damals noch nicht aufgeklärt war, stellt er u. a. fest, daß sie zwei Reihen von sauren

Estern bildet und die leichter sich bildenden Isomeren auch leichter verseift werden. Über diese Entdeckung kommt es zu einem Prioritätsstreit mit Wegscheider; ähnliche Versuche mit der Brenzweinsäure führen zu keinen entscheidenden Ergebnissen, doch wird bei dieser Gelegenheit eine gegenseitige Verdrängung von Methyl und Äthyl beobachtet, die auch durch »optische Analyse« nachgewiesen werden kann.

Besonders eingehend hat sich Brühl mit der Camphocarbon-säure beschäftigt, auf die er immer wieder zurückkommt. Die Darstellung dieser Substanz wird wesentlich verbessert, wobei das Natriumamid für synthetische Zwecke in die Terpenchemie eingeführt wird. Dann werden in einer Reihe von Mitteilungen Versuche beschrieben über die Salzbildung der Ester dieser Säure in verschiedenen Medien, über die Reaktionsfähigkeit dieser Salze gegen Alkyl- und Acyl-Haloide, über die Verseifbarkeit der verschiedenen Ester und die Natur der entstehenden Spaltungsprodukte, der Alkyl- und Acyl-campher, über die Halogenierung der Camphocarbon-säureester und verwandter Verbindungen und anderes mehr. Diese Arbeiten sind reich an interessanten Einzelbeobachtungen, aber auch nicht ganz frei von experimentellen Irrtümern, und bestätigen im wesentlichen nur die Erfahrungen, die beim Studium des Acetessigesters und seiner Derivate bereits gesammelt worden waren. Denn gerade einige auffallende Beobachtungen, die anscheinend neue Erkenntnis brachten, konnten bei der Nachprüfung von anderer Seite nicht bestätigt werden¹⁾. Es muß dabei bemerkt werden, daß diese letzten Untersuchungen zum großen Teil in einer Zeit (1902 ff.) ausgeführt wurden, in der Brühl bereits infolge schlechter Gesundheit selber wenig an der Ausführung der Versuche teilnehmen konnte, nach dieser Richtung also im wesentlichen auf die Geschicklichkeit seiner wechselnden Mitarbeiter angewiesen war.

Brühl selber war ein gewandter Experimentator und besaß große Erfahrung in den Methoden der präparativen Chemie. Seine praktische Veranlagung spricht sich in einer ganzen Reihe sinnreicher Apparate und Vorrichtungen aus, die er für besondere Zwecke erdacht hat. Am bekanntesten sind von diesen wohl sein Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum und sein Sublimationsapparat; von den übrigen sei ein Rühr- und Schüttelapparat erwähnt, der das Arbeiten am Rückflußkühler gestattet.

Bei Gelegenheit einer Arbeit zur Verbesserung der Hofmann-schen Methode der Dampfdichte-Bestimmung empfiehlt er die Reinigung

¹⁾ Privatmitteilung von Hrn. J. Bredt.

des Quecksilbers durch Chromsäure. Ferner stammen von ihm Vorschriften zur Darstellung von Natriumstaub, zur raschen Gewinnung alkoholfreier Natriumalkoholate, die durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, und anderes mehr. Vor allem aber darf man nicht vergessen, daß in der ersten Zeit seiner spektrochemischen Forschungen die bequemen Hilfsmittel, über die wir heute verfügen, zum größten Teil noch nicht vorhanden waren, daß Brühl vielmehr selber sein Handwerkszeug Schritt für Schritt vervollkommen mußte und dies mit großem Geschick getan hat. Nur wenig ist darüber veröffentlicht worden; auch das vorzügliche Spektrometer, das er sich nach seinen eigenen Angaben von Max Hildebrand in Freiberg bauen ließ, hat er leider nie beschrieben.

Zuletzt münden die oben erwähnten Untersuchungen über die Camphocarbonsäure in das gleiche Thema ein, das ihn neben der chemischen Optik in der letzten Zeit seines Lebens am meisten gefesselt hat: das Tautomerie-Problem und damit im Zusammenhang die Frage nach dem chemischen Einfluß, den die Natur der Lösungsmittel ausübt.

Schon im Jahre 1892 hat Brühl gelegentlich in den Streit über die Konstitution des Acetessigesters eingegriffen und sich auf Grund einer spektrochemischen Prüfung für die Ketonformel ausgesprochen. Zwei Jahre später erschienen seine »Studien über Tautomerie«, seine Hauptarbeit auf diesem Gebiete. Den Anstoß zu dieser Untersuchung gaben die Arbeiten von Nef über den Acetessigester, die diesen Forscher zu der Auffassung führten, »daß die Begriffe Tautomerie und Desmotropie, sowie auch der Begriff der labilen oder Pseudoformen, . . . keineswegs berechtigt sind und nur einer nicht exakten Kenntnis der Vorgänge, welche in solchen Fällen stattfinden, ihr Dasein verdanken.« Brühl sieht sich veranlaßt, dieser Ansicht entgegenzutreten, und seine gewohnte Gründlichkeit führt ihn alsbald dazu, in systematischer Weise das Problem der Tautomerie, namentlich auch die bekannte Laarsche Hypothese, von einem neuen Standpunkt aus zu untersuchen. An der Hand umfangreicher eigener Beobachtungen zeigt er, wie sich aus den spektrochemischen Konstanten in vielen Fällen die Konstitution der sogenannten tautomeren Verbindungen und ihrer Abkömmlinge eindeutig ableiten läßt, und kann in erwünschtester Weise die Schlüsse, zu denen namentlich Claisen durch die chemische Untersuchung derartiger Substanzen gelangt war, bestätigen. Nefs Anschauung und ebenso die Oszillationshypothese sind damit als unzutreffend gekennzeichnet, und ein neuer, aussichtsvoller Weg zur Bestimmung der Struktur desmotroper Verbindungen ist eröffnet. Die »Studien über Tautomerie« sind ebenso ausgezeichnet

durch die sorgfältige Ausarbeitung der experimentellen Grundlage wie durch die Folgerichtigkeit der Schlüsse und die Klarheit des Gedankenganges. Wenn auch in manchen Einzelheiten die fortschreitende Erkenntnis zu etwas abweichenden Ergebnissen gelangt ist oder noch gelangen wird, so bildet diese Arbeit doch den festen Boden für alle weiteren Forschungen ähnlicher Art und gehört zu dem Besten, was Brühl geschaffen hat. Erwähnt sei noch, daß die heute allgemein geläufigen Ausdrücke »Enol«, »Enolisierung«, »Ketisierung« usw. damals von Brühl eingeführt worden sind.

In der gleichen Richtung bewegen sich die von Brühl auf Veranlassung von Claisen und W. Wislicenus ausgeführten Untersuchungen über die isomeren Formen des Mesityloxyd-oxalsäureesters und des β -Formyl-phenyl-essigesters; hier erwiesen sich allerdings die Verhältnisse so verwickelt, daß ihre völlige Klärung nicht gelang. Noch in seinen letzten Experimentaluntersuchungen behandelt Brühl ein Tautomerie-Problem, indem er unter Anwendung einer ganzen Reihe physikalisch-chemischer Methoden, in erster Linie wieder der spektrochemischen, die Konstitution des Camphocarbonsäureesters und des Acetessigesters, sowie die Vorgänge, die sich bei der Salzbildung derartiger Verbindungen abspielen, endgültig und bis ins Kleinste festzustellen sucht. Auch bei diesen Untersuchungen ist die Methodik vortrefflich, jedoch bedürfen anscheinend die experimentellen Angaben zum Teil einer Nachprüfung, so daß ein abschließendes Urteil über den wahren Wert dieser Arbeiten, die Brühl besonders ans Herz gewachsen waren, noch nicht möglich ist.

Die Hauptbedeutung von Brühls Forschungen über die Natur desmotroper Körper ist darin zu sehen, daß sie zuerst eine Möglichkeit boten, die aus der chemischen Untersuchung solcher Substanzen gezogenen Schlüsse zu kontrollieren, und in ihrer weiteren Entwicklung umgekehrt auch Fingerzeige für die chemische Prüfung abgeben konnten. Ein besonderer Vorzug der neuen Methode liegt dabei darin, daß die Hauptgefahr bei allen Arbeiten auf diesem Gebiete, nämlich die Möglichkeit einer Veränderung während der Untersuchung, auf das Mindestmaß herabgesetzt ist, da bei ihr die Einflüsse fremder Stoffe, der Reagenzien, wegfallen und nur eine freiwillige Umlagerung, deren Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt, in Frage kommen kann.

Allerdings gilt dies nur für homogene Substanzen, denn im Laufe dieser Untersuchungen ergab sich, daß überraschenderweise Lösungsmittel, und zwar auch solche, die man als indifferent anzusehen gewohnt war, je nach ihrer Natur die Konstitution gelöster tautomerer Verbindungen in bestimmter Weise zu beeinflussen vermögen. Zu

diesem wichtigen Schluß sind W. Wislicenus und Brühl ungefähr gleichzeitig und unabhängig von einander gelangt: der erste bei einer chemischen, der andere bei einer optischen Untersuchung des Formylphenyllessigesters und des Mesityloxydoxalsäureesters in verschiedenen Medien. So wird z. B. festgestellt, daß Chloroform geeignet ist, Enolformen zu erhalten, und ähnlich, doch zunehmend schwächer, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Bromnaphthalin wirken, während umgekehrt Methyl- und Äthylalkohol stark ketisierende Mittel sind. Mit jugendlichem Feuereifer widmet sich Brühl der Erforschung dieser neuen Erscheinung. Ein Zusammenhang zwischen der tautomerisierenden und der dissoziierenden und dielektrischen Kraft der Medien wird wahrscheinlich gemacht, wenn auch ein zahlenmäßiger Vergleich keine strenge Proportionalität zwischen den verschiedenen Größen ergibt. Aber auch mit der Verdampfungs-, Disgregations-, Schmelz- und spezifischen Wärme sucht Brühl die »Medialenergie«, wie er die neuartige Betätigungsform der Lösungsmittel bezeichnet, in Beziehung zu setzen und zeigt, daß sich im großen und ganzen alle diese Konstanten bei den einzelnen Lösungsmitteln in gleichem Sinne wie das Tautomerisationsvermögen ändern oder mit anderen Worten, daß die ketisierende Kraft der Medien um so größer zu sein pflegt, je höher deren wärmeenergetische Konstanten sind. Auf die weiteren Betrachtungen, die Brühl hieran anschließt, kann hier nicht eingegangen werden. Bemerkt sei nur noch, daß nach seiner Auffassung die Ursache der tautomerisierenden Kraft der Medien im wesentlichen in deren Dissoziationsvermögen zu suchen ist; auch entwickelt er eine Vorstellung, die diesen Zusammenhang in anschaulicher Weise verständlich macht. Wie weit sich diese und andere, damit zusammenhängende Gedanken für die Chemie fruchtbar erweisen werden, kann erst die Zukunft lehren; Anregungen zu weiteren Forschungen auf diesem Felde bieten sie jedenfalls in Hülle und Fülle.

Freilich läßt sich nicht verkennen, daß Brühl auch bei seinen Untersuchungen über Tautomerie und den Einfluß der Lösungsmittel auf diese Erscheinung nicht immer unbefangen die Leistungsfähigkeit der rein chemischen und der physikalisch-chemischen Methoden gegen einander abwägt, sondern dazu neigt, jene, wie z. B. die Eisenchlorid-Reaktion, allgemein als unsicher, diese aber als ausschlaggebend zu betrachten. Hierzu kommt eine gewisse Voreingenommenheit gegenüber der Anschauung, daß Gleichgewichte der verschiedenen Formen desmotroper Verbindungen sowohl in homogenem Zustand wie in Lösung bestehen können; denn er ist der Ansicht, daß in allen Fällen ein einheitlicher Endzustand erstrebt wird und nur die Zeit, die hierzu nötig ist, mit der Natur der Substanz und des Mediums wechselt. Wo Brühl auf dem Gebiet der Tautomerieerscheinungen im einzelnen

geirrt hat, ist es regelmäßig eine Folge dieser beiden Eigentümlichkeiten, durch die er in der Beurteilung der Verhältnisse unbewußt beeinflusst wurde.

Nur die Grundlinien und Hauptergebnisse von Brühls Arbeiten konnten im Vorstehenden angedeutet werden. Aber dies mag hinreichen, um die Eigenart seiner Forschertätigkeit, um seine Stärke und seine Schwäche erkennen zu lassen. Intuitives Erfassen gesetzmäßiger Zusammenhänge vereinigte sich bei ihm mit peinlichster Sorgfalt und Gründlichkeit in der Kleinarbeit. Nur ein Mann von diesen Gaben konnte aus dem Gewirr widersprechender Angaben das Gebäude der Spektrochemie in seiner reichen Gliederung erstehen lassen und dabei gleichzeitig dessen Fundamente durch eine Unsumme eigener, in sich gleichwertiger Beobachtungen für alle Zeiten festlegen. Schwächer entwickelt war dagegen bei Brühl, der nach seinen Aulagen in letzter Linie mehr Physiker als Chemiker war, die spezifisch chemische Phantasie, das Feingefühl für die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit chemischer Vorgänge und Formeln. Daher war ihm nur selten voller Erfolg beschieden, sobald er den Boden der reinen Chemie betrat, obwohl er deren äußeres Rüstzeug durchaus beherrschte. Dem Physiker in ihm galten die Gesetze der Zahlen alles. Sobald er eine zahlenmäßige Beziehung zwischen einer physikalischen Konstante und dem chemischen Bau von Verbindungen durch eine genügende Zahl einwandfreier Beobachtungen sicher festgestellt hatte, hielt er an der gewonnenen Erkenntnis mit der größten Zähigkeit fest und war geneigt, etwa entgegenstehende Beobachtungen von anderer Seite als irrig anzusehen. Ohne diesen starken Glauben auf der einen und diese Skepsis auf der anderen Seite hätte Brühl oft nicht den Mut haben können, neue Gesetze und Regeln zu verkünden, die sich später bewährten; aber er wurde auch — namentlich in der letzten Zeit seines Lebens — mitunter dadurch gehindert, neuen Zusammenhängen nachzuspüren und seine Grundideen weiter zu entwickeln. Nach Brühls Überzeugung hatte sich die unberechenbare und unzuverlässige jüngere Schwester Chemie in Zweifelsfällen stets der älteren, verständigeren Schwester Physik zu fügen; dieser Grundsatz ist die Quelle von Brühls großen Entdeckungen und kleinen Irrtümern Zeit seines Lebens geblieben.

Es ist eine müßige, weil nicht zu beantwortende Frage, was Brühl hätte leisten können, wenn sich sein Leben anders gestaltet hätte; wenn seine Arbeitsfähigkeit nicht so stark durch Krankheit beeinträchtigt worden wäre, oder wenn er als Leiter eines größeren Instituts einerseits über eine Schar von Mitarbeitern verfügt, aber andererseits alle die mit einer solchen Stellung verbundenen Lasten

zu tragen gehabt hätte. Jedenfalls aber unterliegt es keinem Zweifel, daß sein Lebenswerk, so wie es geworden, ungewöhnlich inhaltsvoll und originell ist und noch starke Nachwirkungen von ihm ausgehen werden. Wohl erscheint es auf den ersten Blick einseitig, doch gilt dies nur insofern, als ein leitender Gedanke sich durch alle seine Arbeiten hindurchzieht, denn dieser Grundgedanke nimmt in der Ausführung so viele Gestalten an und wird mit so vielen anderen verknüpft, daß bei näherer Betrachtung innerhalb der gegebenen Grenzen die Einseitigkeit zur Vielseitigkeit wird. Vor allem aber hat er wie wenige den Nutzen physikalischer Methoden auch für die organische Chemie dargetan und wird stets zu den Führern auf diesem Grenzgebiet zählen.

Das Leben hat Brühl manches versagt, aber es hat ihm den höchsten Wunsch des Forschers erfüllt: eigene Wege zu finden und der Wissenschaft neues Land zu erschließen. Darum hat das stolze Wort des Horaz:

»non omnis moriar multaue pars mei
vitabit Libitinam«

auch für ihn Geltung. Manches von dem, was er gefunden, wird in Vergessenheit sinken, anderes in den Schatz der Wissenschaft übergehen, ohne daß man seiner dabei noch gedenkt; aber der Schöpfer der Spektrochemie wird in der Geschichte der Chemie als einer ihrer Meister fortleben.

K. Auwers.

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen von J. W. Brühl.

A. Abhandlungen.

- 1871.** 1. Über einige Derivate des Piperidins. B. 4, 738—741.
- 1875.** 2. Die Konstitution der ganz substituierten Amido- und Phosphidosäuren. Verbindungen eines fünfwertigen Stickstoffs und Phosphors. A. 177, 199—227.
3. Dasselbe. Auszug. B. 8, 479—487.
- 1876.** 4. Über substituierte Amidosäuren. B. 9, 34—42.
5. Über Dampfdichte-Bestimmungen. B. 9, 1368—1376.
- 1879.** 6. Über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der Dampfdichte-Bestimmung in der Barometerleere. B. 12, 197—204.
7. Ein Verfahren zur Reinigung des Quecksilbers. B. 12, 204—206.
8. Darstellung des Divaleryls. B. 12, 315—320.
9. Reinigung des Quecksilbers. B. 12, 576—577.
10. Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Konstitution. I. B. 12, 2135—2148.

- 1880.** 11. Die chemische Konstitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen, das Licht fortzupflanzen. I. A. **200**, 139—231.
 12. Dasselbe. II. A. **203**, 1—63.
 13. Dasselbe. III. A. **203**, 255—285.
 14. Dasselbe. Nachtrag zu III. A. **203**, 363—368.
 15. Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Konstitution. II. B. **13**, 1119—1130
 16. Dasselbe. III. B. **13**, 1520—1535.
- 1881.** 17. Zur Benzolformel. B. **14**, 1302—1306.
 18. Die optischen Untersuchungen des Hrn. Janowsky. B. **14**, 1306—1310.
 19. Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Konstitution. IV. B. **14**, 2533—2539.
 20. Über die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther. B. **14**, 2736—2744.
 21. Über die Molekularrefraktion der Methacrylsäure und der Crotonsäure. B. **14**, 2797—2801.
 22. Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien **84**, II, 817—875; M. **2**, 716—774.
- 1882.** 23. Die chemische Konstitution organischer Körper in Beziehung zu deren physikalischen Eigenschaften. IV: Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Äußerungen flüssiger Kohlenstoffverbindungen. A. **211**, 121—178.
 24. Berichtigung zu Nr. 23. A. **211**, 371—372.
- 1885.** 25. Über die Erhaltung der öffentlichen Bronzedenkmäler. Dinglers Polytechn. Journ. **243**, 251—256.
- 1886.** 26. Untersuchungen über die Molekularrefraktion organischer flüssiger Körper von großem Farbenzerstreuungsvermögen. A. **235**, 1—106.
 27. Dasselbe. Auszug. B. **19**, 2746—2762.
 28. Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln. A. **236**, 233—290.
 29. Dasselbe. Auszug. B. **19**, 2821—2837.
 30. Über Hrn. Julius Thomsens vermeintliche Aufklärung der Molekularrefraktions-Verhältnisse. B. **19**, 3103—3108.
- 1887.** 31. Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper. J.pr. [2] **35**, 181—204, 209—236.
 32. Über Hrn. Julius Thomsens sogenannte Theorie der Bildungswärme organischer Körper. B. **20**, 562—567.
 33. Über den Einfluß der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper. Ein Beitrag zur Erforschung der Konstitution der Benzol- und der Naphthalinverbindungen. Ph. Ch. **1**, 307—361.
 34. Dasselbe. Auszug. B. **20**, 2288—2311.

1888. 35. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. I. B. **21**, 145—179.
36. Dasselbe. II. B. **21**, 457—477.
37. Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum. B. **21**, 3339—3342.
1889. 38. Apparat zum Ausfrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft. B. **22**, 236—238.
39. Sublimations-Apparate. B. **22**, 238—240.
1890. 40. Verbesserung an meinem Apparat zum Reagieren in der Kälte und unter Luftabschluß. B. **23**, 1460—1461.
41. Über die Konzentration der Sonnenstrahlen für chemische Reaktionen. B. **23**, 1462.
1891. 42. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes zähflüssiger Substanzen. B. **24**, 182—183.
43. Über die Messung der Brechungsexponenten bei höheren Temperaturen mittels des Totalreflektometers. B. **24**, 286—298.
44. Die Brechungsindices des Wassers. B. **24**, 644—649.
45. Notiz über Alkoholate. (Mit H. Biltz.) B. **24**, 649—650.
46. Über die Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen und den Strukturformeln der Alkylenoxyde, des Acetaldehyds und seiner Polymeren, des Trimethylens und des Benzols. B. **24**, 650—656.
47. Über die Beziehungen zwischen den spektrometrischen Konstanten und der chemischen Konstitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols. B. **24**, 656—668.
48. Über die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung. Ph. Ch. **7**, 1—33.
49. Dasselbe. Auszug. B. **24**, 1815—1822.
50. Über die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen. Phys. Chem. **7**, 140—193.
51. Dasselbe. Auszug. B. **24**, 1823—1832.
52. Über das Pyron. B. **24**, 2450—2455.
53. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes zähflüssiger Substanzen. B. **24**, 2455—2457.
54. Über einen heizbaren Vakuumexsiccator. B. **24**, 2457—2459.
55. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. III. B. **24**, 3373—3416.
56. Dasselbe. IV. B. **24**, 3701—3737.
1892. 57. Dasselbe. V. B. **25**, 142—151.
58. Dasselbe. VI. B. **25**, 151—174.
59. Zur Kenntnis des Acetessigäthers. B. **25**, 366—370.
60. Über einen Alkohol des Antipyrins. B. **25**, 395—397.
61. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. VII. B. **25**, 547—551.
62. Dasselbe. VIII. B. **25**, 1788—1796.
63. Dasselbe. IX. B. **25**, 1796—1813.

64. Über die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin. B. **25**, 1869—1875.
65. Über das Trimethylen. B. **25**, 1952—1956.
66. Über Camphen und Camphersäure; eine Antwort an Hrn. Wallach. B. **25**, 2087—2095.
67. Über Dipropargyl und Benzol. B. **25**, 2638—2646.
- 1893.** 68. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. X. B. **26**, 284—292.
69. Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonsäuren.
I. Über die Ester der Methyl-bernsteinsäure (Brenzweinsäure).
(Mit R. Braunschweig.) J. pr. [2] **47**, 274—300.
70. Dasselbe. Auszug. B. **26**, 337—345.
71. Die Spektrochemie des Stickstoffs. B. **26**, 806—809.
72. Die Ester der Camphersäure. B. **26**, 1097—1099.
73. Über einige Eigenschaften und die Konstitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen. B. **26**, 2508—2520.
- 1894.** 74. Berichtigung zu Nr. 73. B. **27**, 805.
75. Neue Beiträge zur Frage nach der Konstitution des Benzols. J. pr. [2] **49**, 201—294.
76. Dasselbe. Auszug. B. **27**, 1065—1083.
77. Berichtigung zu Nr. 75. J. pr. [2] **49**, 503.
78. Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin. B. **27**, 1347.
79. Studien über Tautomerie. J. pr. [2] **50**, 119—221.
80. Dasselbe. Auszug. B. **27**, 2378—2398.
81. Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen. (Mit O. Aschan.) B. **27**, 2398—2404.
- 1895.** 82. Über Esterifizierung und Verseifung. B. **28**, 1913—1914.
83. Spektrochemie des Stickstoffs. I. Ph. Ch. **16**, 193—225.
84. Dasselbe. II. Ph. Ch. **16**, 226—241.
85. Dasselbe. Auszug von I und II. B. **28**, 2388—2393.
86. Dasselbe. III. Ph. Ch. **16**, 497—511.
87. Dasselbe. Auszug von III. B. **28**, 2393—2399.
88. Dasselbe. IV. Ph. Ch. **16**, 512—524.
89. Dasselbe. Auszug von IV. B. **28**, 2399—2406.
90. Über das Wasserstoffhyperoxyd. B. **28**, 2847—2866.
91. Über die Konstitution des Wassers und die Ursachen seiner Dissoziationskraft. Ph. Ch. **18**, 514—518.
92. Dasselbe. Auszug. B. **28**, 2866—2868.
93. Nochmals über Esterifizierung und Verseifung. B. **28**, 2868—2869.
94. Über das Benzolproblem. B. **28**, 2981—2986.
- 1896.** 95. Spektrochemische Untersuchung des α - und β -mesityloxyd-oxalsauren Methyls und Äthyls von Claisen. Vorläufiger Bericht. A. **291**, 137—146.
96. Spektrochemische Untersuchung des α - und β -Formyl-phenyl-essigesters. Vorläufiger Bericht. A. **291**, 217—225.
97. Stereochemisch-spektische Versuche. I. Ph. Ch. **21**, 385—413.
98. Dasselbe. Auszug. B. **29**, 2902—2913.

1897. 99. Spektrometrische Bestimmungen. B. 30, 158—162.
 100. Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser. B. 30, 162—172.
 101. Über acylierte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage. B. 30, 816—821.
 102. Spektrochemie des Stickstoffs. V. Ph. Ch. 22, 373—409.
1898. 103. Dasselbe. VI. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im homogenen flüssigen und gasförmigen Zustande. Ph. Ch. 25, 577—650.
 104. Dasselbe. Auszug. B. 31, 1350—1370.
 105. Dasselbe. VII. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in gelöstem Zustande. Ph. Ch. 26, 47—76.
 106. Dasselbe. Auszug. B. 31, 1465—1477.
 107. Über die Ursachen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel. Ph. Ch. 27, 319—322.
1899. 108. Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins. B. 32, 507—508.
 109. Physikalische Eigenschaften einiger Campherarten und verwandter Körper. B. 32, 1222—1236.
 110. Über Alkyl-diazourethane (sogenannte Nitroso-alkylurethane). B. 32, 2177—2178.
 111. Über die ungesättigten und aromatischen Verbindungen. A. 308, 203—212.
 112. Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Ph. Ch. 30, 1—63.
 113. Dasselbe. Vorläufige Mitteilung. B. 32, 2326—2331.
1900. 114. Antwort an Hrn. Hantzsch. B. 33, 122.
 115. Notiz über Wasserstoffhyperoxyd. B. 33, 1709.
 116. Über tantomere Umwandlungen in Lösungen. Ph. Ch. 34, 31—61.
1902. 117. Über die Konstitution des sogenannten Nitroso-urethans. B. 35, 1148—1152.
 118. Neuere Versuche $\left\{ \begin{array}{l} \text{mit} \\ \text{über} \end{array} \right\}$ Camphocarbonsäure. I. B. 35, 3510—3519.
 119. Dasselbe. II. B. 35, 3619—3633.
 120. Dasselbe. III. B. 35, 4030—4040.
 121. Dasselbe. IV. B. 35, 4113—4119.
1903. 122. Dasselbe. V. B. 36, 668—673.
 123. Dasselbe. VI. B. 36, 1305—1313.
 124. Dasselbe. VII. B. 36, 1722—1732.
 125. Bemerkungen zu der Abhandlung von Rupe, über den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen. A. 328, 256—259.
 126. Über das optische Verhalten und die Konstitution der Nitroso-alkylurethane und des Anthranils. B. 36, 3634—3645.
 127. Neuere Versuche über Camphocarbonsäure. VIII. B. 36, 4272—4294.
 128. Berichtigung zu meiner Mitteilung über das optische Verhalten und die Konstitution der Nitroso-alkylurethane und des Anthranils. B. 36, 4294—4295.

- 1904.** 129. Metallorganische Synthesen der Acylcampher. B. **37**, 746—761.
 130. Chemische und physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylcampher. B. **37**, 761—773.
 131. Über einen Schüttel- und Rühr-Apparat. B. **37**, 918—924.
 132. Über Alkoholate. B. **37**, 2066—2068.
 133. Über neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen. B. **37**, 2069—2080.
 134. Untersuchungen in der Camphergruppe. I. B. **37**, 2156—2163.
 135. Dasselbe. II. B. **37**, 2163—2178.
 136. Über das physiologische Verhalten einiger Campherderivate. B. **37**, 2178—2183.
 137. Physiko-chemische Untersuchungen der Camphocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I. (Mit H. Schröder.) B. **37**, 2512—2524.
 138. Dasselbe. II. (Mit H. Schröder.) B. **37**, 3943—3958.
 139. Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I. (Mit H. Schröder.) Aus d. Verhandl. d. Naturhist.-medizin. Vereins in Heidelberg. Neue Folge. Bd. **8**, Heft 1. Ph. Ch. **50**, 1—42.
- 1905.** 140. Dasselbe. II. (Mit H. Schröder.) Aus Verh. usw., Bd. **8**, Heft 2. Ph. Ch. **51**, 1—18.
 141. Dasselbe. III. (Mit H. Schröder.) Aus Verh. usw., Bd. **8**, Heft 2. Ph. Ch. **51**, 513—541.
 142. Über Natracetessigester und Bildung analoger Salze in Lösungen. (Mit H. Schröder.) B. **38**, 220—226.
 143. Bemerkungen zu der Abhandlung von Hans Rupe und Gunnar Frisell über Cinnamal-campher und seine Reduktionsprodukte. B. **38**, 760—761.
 144. Über die desmotrope Form der Körper vom Typus des Acetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien (Mit H. Schröder.) B. **38**, 1868—1873.
 145. The Development of Spectro-Chemistry. Vortrag. Proc. Roy. Inst of Great Britain **18**, 122—137.
- 1907.** 146. The Optical Influence of Contiguity of Unsaturated Groups. Soc. **91**, 115—122.
 147. Die optischen Wirkungen an einander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. I. B. **40**, 878—902.
 148. Dasselbe. II. B. **40**, 1153—1162.
 149. Bemerkungen zu Otto Schmidts Beiträgen zur Spektrochemie des Stickstoffs. Ph. Ch. **59**, 507—512.
- 1908.** 150. Über das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoidgruppen. B. **41**, 3712—3720.
- 1912.** 151. Spektrochemie des Stickstoffs. VIII.¹⁾
 152. Dasselbe. IX.¹⁾

¹⁾ Aus dem Nachlasse. Erscheint demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

B. Bücher und Broschüren.

1897. Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie von C. Schorlemmer, fortgesetzt von Jul. Wilh. Brühl. 3. verb. Auflage. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Ossian Aschan. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.
1896. Lehrbuch der organischen Chemie von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, fortgesetzt von Jul. Wilh. Brühl. Dritter Teil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.
1898. Dasselbe. Vierter Teil.¹⁾
1899. Dasselbe. Fünfter Teil.²⁾ } Mit E. Hjelt und O. Aschan.
1901. Dasselbe. Sechster Teil.³⁾ }
 Dasselbe. Siebenter Teil. Mit E. Hjelt, O. Aschan, O. Cohnheim, O. Emmerling und E. Vahlen.
1905. Die Entwicklung der Spektrochemie⁴⁾. Berlin, Verlag von Julius Springer.

¹⁾ Erschien auch als Sonder-Abdruck unter dem Titel: Chemie der fünfgliedrigen heterocyclischen Systeme mit Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Stickstoff-Atomen. 1898.

²⁾ Erschien auch als Sonder-Abdruck unter dem Titel: Chemie der sechsgliedrigen heterocyclischen Systeme. 1899.

³⁾ Die erste Hälfte erschien auch als Sonder-Abdruck unter dem Titel: Die Pflanzen-Alkaloide. 1900.

⁴⁾ Deutsche Übersetzung des Vortrags, den Brühl vor der Royal Institution zu London am 26. Mai 1905 gehalten hatte. Vergl. Nr. 145 unter A.