

RUDOLF NIETZKI.

Rudolf Nietzki wurde am 9. März 1847 zu Heilsberg in Ostpreußen, wo Kopernikus mehrere Jahre gelebt hat, geboren, und wo sein Vater Rektor und Prediger war.

Pastor Nietzki war ein hochgebildeter Mann mit vielseitigen Kenntnissen und Interessen, so war er z. B. ein guter Botaniker, und von ihm hat sein Sohn die Freude an der scientia amabilis geerbt, so daß er schon in jungen Jahren seine heimische Flora gut kannte. Später ging dieser nach Zinten (1854) dort besuchte der Knabe die Bürgerschule und kam dann aufs Gymnasium in Königsberg. Doch, wie er uns oft und gern erzählte, der ausschließlich klassisch-philologische Betrieb eines preußischen Gymnasiums in jenen Tagen behagte dem zukünftigen Naturforscher garnicht, weshalb er zur Realschule „umsattelte“. Er besuchte diese bis Unterprima und begann darauf seine Lehrzeit als Apotheker in Zinten, später in Kreuzburg, und bestand i. J. 1865 das Examen als Apothekergehilfe.

Es ist recht charakteristisch, daß auch dieser bedeutende Experimentator, wie so manche unter den hervorragenden Chemikern der früheren Zeit, aus der Apotheker-Laufbahn hervorging. Er erhielt nun eine Stelle in einer Apotheke in Hirschberg in Schlesien, wo er Ehrlich kennen lernte, der damals dort Primaner war, und der nachmals berühmte Biologe und Bakteriologe hat sich später häufig Rat bei dem großen Farbenchemiker geholt.

Im Frühling 1870 bestand Nietzki das Staatsexamen für Apotheker; gleich darauf brach der Krieg aus, und der junge Apotheker zog mit einer Sanitätsabteilung ins Feld. Große Lorbeeren waren ihm nicht beschieden, denn er wurde mit seiner ganzen Abteilung bei Metz von Franktireurs gefangen und konnte den Rest der Kriegszeit in gezwungener Muße zuerst in Amiens, dann in Calais zubringen, wo es damals, nach seinen Erzählungen, bedeutend gemütlicher zugeht als in den Gefangenenlagern der Gegenwart. Nach Friedensschluß trat er 1871 in Berlin als Privatassistent von A. W. Hofmann in dessen Laboratorium ein, arbeitete dort seine Doktorarbeit aus und promovierte im März 1874 in Göttingen.

Obgleich der große Berliner Meister seine Privatassistenten tüchtig zum Arbeiten einspannte, fand Nietzki damals doch noch Zeit, seine ersten kleinen selbständigen Untersuchungen auszuführen und zu veröffentlichen. Es ist gewiß kein Zufall, daß der gute Pflanzenkenner und -sammler seine ersten Arbeitsgebiete im Reiche der Pflanzenchemie fand; er macht uns mit einem Glykoside aus den Blüten von *Cichorium intybus* bekannt¹⁾, er findet in dem flüchtigen Öle aus der Wurzel von *Spirea ulmaria* den Salicylsäure-methylester²⁾ und untersucht das Dillöl aus *Anethum graveolens*³⁾. Diese Arbeiten bildeten den Inhalt von Nietzki's Doktordissertation, deren Titel lautet: Ueber die ätherischen Öle aus den Wurzeln von *Spirea ulmaria* und den Früchten von *Anethum graveolens*.

Während der nächsten zwei Jahre treffen wir den Dr. phil. Nietzki in der Schwefelsäure- und Sodafabrik von Matthes & Weber in Duisburg als Analytiker, doch mochte eine derartige Tätigkeit seinem Forschergeiste keineswegs zusagen, und so war er froh, im Jahre 1876 eine Stelle als Assistent am chemischen Laboratorium der Universität Leyden bei Franchimont und van Bemmelen zu erhalten. Die drei Jahre, die er in Holland verlebte, bedeuteten für ihn eine sehr glückliche Zeit, hatte er doch neben seinen Obliegenheiten als Vorlesungs- und Unterrichtsassistent Muße genug, sich mit eigenen Untersuchungen zu beschäftigen, und er begann nun gleich mit großem Erfolge jene Arbeiten, welche für sein ganzes Schaffensgebiet von so schwerwiegender Bedeutung werden sollten, die Untersuchungen über die Chinone und das Anilinschwarz. Zu Cassel auf der Naturforscherversammlung 1878 wurde er mit Caro bekannt, der ihn Fritz Kalle empfahl, und dieser bot ihm sogleich eine Stelle im wissenschaftlichen Laboratorium von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. an, die er im folgenden Jahre antrat.

Diese Casseler Versammlung bedeutet wohl einen wichtigen Markstein im Leben unseres Forschers, denn wenn er sich auch schon vorher mit Untersuchungen über Anilinschwarz beschäftigt hatte, so war ihm nun das grosse Glück beschieden, in die noch jugendliche Farbstoffchemie hineingezogen zu werden und in der Folgezeit in hervorragender Weise selbst darin tätig zu sein, so daß er ihren ganzen Entwicklungsgang verfolgen und miterleben konnte. Die Zeit, die er im wissenschaftlichen Laboratorium der im Jahre 1863 von den Brüdern F. u. W. Kalle gegründeten Fabrik zubrachte, war deshalb für Nietzki eine Epoche von größter Bedeutung, gab sie ihm doch Gelegenheit,

1) Ar. 208, 32 [1876]. 2) Dissert., Göttingen 1874. 3) Ar. 204, 317 [1874].

eine Reihe von schönen wissenschaftlichen Untersuchungen auszuführen, und brachte ihn gleichzeitig in die für den Farbstoffchemiker unbedingt nötige enge Berührung mit der Technik. 1883 gab er die Stelle bei Kalle & Co. auf und arbeitete dann noch einige Zeit in dem Laboratorium von Dr. Schmidt in Wiesbaden. — Am 4. Dezember 1880 verheiratete er sich mit Minna Bickerle; aus dieser sehr glücklichen Ehe stammt eine Tochter, Frau verwitwete Hauptmann Horn.

Im Frühjahr 1884 kam Nietzki nach Basel, um in der Fabrik von Geigy & Co. ein von ihm erfundenes Verfahren zur Herstellung von Safranin einzurichten. Da er viel freie Zeit hatte, bat er Prof. Piccard¹⁾, ihn im chemischen Laboratorium der Universität, im Bernoullianum, arbeiten zu lassen. Auf dessen Rat habilitierte er sich und wurde am 30. Juni desselben Jahres zum Privatdozenten ernannt, im nächsten Jahre wurde er Assistent an der chemischen Anstalt.

Die äußern Arbeitsbedingungen, welche Nietzki hier vorfand, werden die heutige Generation von Chemikern, welche an große, schöne Arbeitsräume oder an behaglich, ja luxuriös eingerichtete Privatlaboratorien gewöhnt ist, höchst seltsam anmuten. Die chemische Abteilung des Bernoullianums — dies Gebäude beherbergte gleichzeitig auch noch die physikalische und meteorologisch-astronomische Abteilung — war eigentlich gar nicht für Chemiker, sondern bloß für Mediziner eingerichtet, welchen im ersten Stock ein heller Saal mit kleinen Arbeitsplätzen zur Verfügung stand. Im Erdgeschoß befand sich noch ein kellerartiger gewölbter Raum mit schweren Steintischen, der für metallurgische Arbeiten bestimmt war, welche niemals ausgeführt worden sind. Hier brachte Nietzki seine Schüler unter, allerdings musste er bald auch den Mediziner-Saal zu Hilfe nehmen. Nietzkis Privatlaboratorium war ein kleiner Raum, das „Loch“ genannt, der höchst primitiv eingerichtet war. (Der große Basler Historiker Jacob Burckhardt sagt einmal: „Man kann auch in kleinen Küchen gut kochen!“) Der Arbeitstisch bestand aus einigen Brettern, die über zwei Böcke gelegt waren. Ein Abzug war vorhanden, der aber niemals oder nur „negativ“ zog, deswegen stand der Verbrennungsofen darin. Mit übeln oder schädlichen Gerüchen nahm man es damals noch nicht so genau. Mußte mit Chlor oder Schwefelwasserstoff gearbeitet werden, so ging man eben in den kleinen Hof des Gebäudes. An den Fenstern des tiefliegenden Raumes sammelten sich häufig die wißbegierigen Schüler einer benachbarten Knabenschule und beobachteten mit Interesse

¹⁾ Julius Piccard, von 1869 bis 1902 Professor der Chemie und Vorsteher der chemischen Anstalt an der Universität Basel. Bekannt durch Arbeiten über Chrysin, Cantharidin u. a.

die Arbeiten der Alchimisten; aber eine von Nietzki genial erdachte Einrichtung, die es ermöglichte, im gegebenen Augenblicke eine Portion kautisches Ammoniak durch eine verborgene Glasröhre hinauszuspritzen, befreite die Insassen des Privatlaboratoriums bald von den unerbetenen jugendlichen Kritikern. Konzentrierte rauchende Salpetersäure gab es damals im Institute noch nicht. Die rohe Salpetersäure mußte kiloweise beim Drogisten geholt werden, und als Nietzki und E. Hagenbach die Nitrierung des Diacetyl-*m*-phenylendiamins anfangen, mußte die Säure so oft über Schwefelsäure destilliert werden, bis sie die nötige Stärke besaß. Zu diesen Nitrierungsarbeiten waren häufig auch größere Mengen Harnstoff notwendig; offenbar war dieser damals noch nicht im Handel zu haben, denn er mußte im Institute selbst hergestellt werden. An einem gewissen Orte stand eine riesige Emaille-schale, die sich durch freiwillige Beiträge rasch mit dem nötigen Ausgangsmaterial füllte. Da die Schale in den kleinen Abzügen nicht Platz fand, so wurde das Eindampfen mitten im Saale besorgt, was zu sehr lebhaften, aber durchaus nutzlosen Protesten von Seiten der Studierenden führte. Auch Hydroxylamin war noch nicht im Handel zu haben, sondern mußte aus Knallquecksilber hergestellt werden, und man kann sich wohl denken, zu welcher vielseitigem Unfuge dieses von der fröhlichen Studentenschar benutzt wurde.

Seine beiden ersten Schüler, welche im Sommer-Semester 1884 zu ihm kamen waren O. Goll und Th. Benckiser, mit letzterem, der schon in Wiesbaden sein Schüler und Mitarbeiter gewesen war, führte er sogleich jene berühmten Untersuchungen über die polychinoiden Verbindungen des Benzols aus, welche für alle Zeiten als ein Muster experimenteller Arbeiten gelten werden.

Rasch füllten sich jetzt die Räume der chemischen Abteilung des Bernoullianums mit Chemie-Studenten aus allen Ländern, welche der stets wachsende Ruf des neuen Basler Dozenten heranzog, und bald war auch ein Teil der für die Mediziner bestimmten Arbeitsplätze von ihnen besetzt. Nun hob ein fröhliches Schaffen an, und in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschien in jenen Jahren eine ununterbrochene Reihe ausgezeichneter Arbeiten aus dem Basler Laboratorium. Es gab damals noch keine Anleitung zum präparativen Arbeiten in der organischen Chemie. Nietzki aber sah alsbald die Notwendigkeit eines präparativen Kursus ein, der vor der Doktorarbeit durchzumachen war und entwarf einen Lehrgang zur Darstellung von Präparaten, nach welchem seine Schüler arbeiteten; leider wurde dieses Manuskript nie dem Drucke übergeben. In Anerkennung seiner erfolgreichen Tätigkeit wurde Nietzki schon im Oktober 1887 zum außerordentlichen Professor ernannt. Im Frühling 1895 erhielt er einen Ruf

an das Technologische Gewerbemuseum in Wien; er zog es aber vor, in den ihm liebgewordenen kleinen Basler Verhältnissen zu bleiben, und die Behörden ernannten ihn daraufhin zum ordentlichen Honorarprofessor. Allerdings, seine bisherige, abhängige Assistentenstelle unter Professor Piccard konnte er unter diesen Umständen unmöglich beibehalten, und da seines Bleibens im Bernoullianum nicht länger mehr sein konnte, so gründete er sich kurz entschlossen auf eigene Kosten ein eigenes Laboratorium, das er im dritten Stocke eines Fabrikgebäudes, in der Eisfabrik des Herrn Ingenieur E. Bürgin, einrichtete, in Klein-Basel, dicht am rechten Ufer des Rheines. Alle seine Schüler, 19 Mann hoch, zogen mit ihm. Das neue Institut bekam die Bezeichnung: »Laboratorium für organische Chemie an der Universität Basel von Prof. Nietzki« und erhielt vom Staate eine Subvention. Da die Zahl der Studierenden sich auch dort rasch in erfreulicher Weise mehrte, so konnte sich Nietzki schon im Wintersemester 1896/97 im zweiten Stocke des Gebäudes ein geräumiges, hübsches Privatlaboratorium einrichten, nebst einem Laboratorium für den Unterrichtsassistenten, einem kleinen Hörsaal und einem Sammlungszimmer. Das Laboratorium war im ganzen durchaus nicht so übel, geräumig und mit dem Nötigsten versehen; im Sommer konnte es darin, da kein besonderer Raum für die Verbrennungsöfen vorhanden war, recht warm werden, dafür entschädigte im Winter die sonnige Lage mit dem einzig schönen Blick auf den Rhein, die mittlere Brücke und das malerische Bild auf die sich über dem grünen Strome aufbauende alte Stadt.

Als Prof. Piccard als Vorsteher der chemischen Anstalt zurücktrat, wurde Nietzki am 31. Januar 1903 zum Inhaber des gesetzlichen Lehrstuhles für Chemie ernannt; er bezog das Privatlaboratorium im Bernoullianum, während das Laboratorium in der »Eisfabrik« vom Staate übernommen wurde und unter der Bezeichnung: »II. Chemisches Laboratorium der Universität« unter Leitung seines Kollegen Rupe stand. 1905 erteilte die Basler Regierung dem Baudepartement den Auftrag, die Pläne zu einem Neubau der chemischen Anstalt auszuarbeiten. Zusammen mit seinen Kollegen Fichter und Rupe und zwei Ingenieuren des Baudepartements führte Nietzki im Herbst d. J. eine interessante und lehrreiche Reise zum Studium der chemischen Laboratorien von München, Erlangen, Würzburg und Berlin aus. Während der nächsten Jahre wurde eifrig an den Plänen für das neue Institut gearbeitet und beraten; die nötigen Mittel für den Bau konnten, dank der Mitwirkung der stets opferwilligen Basler Bevölkerung, der Akademischen Gesellschaft und der Chemischen Fabriken bereitgestellt werden, und mit Beginn des Sommersemesters 1910 wurde das schöne neue, zweckmäßig und behaglich eingerichtete

Universitätslaboratorium bezogen. Nun hatte Nietzki das Ziel erreicht, das er so lange erstrebt hatte; aber ein tragisches Schicksal wollte es, daß er sich dessen nicht lange mehr erfreuen durfte. Mit immer größerer Deutlichkeit machten sich die Anfänge eines schweren Leidens bemerkbar, das ihn zwang, im März 1911 um seine Entlassung einzukommen. Noch einmal versammelten sich im März 1912 alle seine Kollegen, Schüler und Freunde aus Basel zu einer großen Abschiedsfeier um ihn, dann siedelte er nach der schönen Schwarzwaldstadt, nach Freiburg, über. Der Krieg griff auch mit rauher Hand in sein Familienleben ein, denn im Frühjahr 1916 verlor er seinen Schwiegersohn, Hauptmann Horn, der als Führer eines Zeppelins den Heldentod fand. Dieser Schlag traf Nietzki sehr schwer; das unheilbare Leiden machte jetzt rasche Fortschritte, bis er am 28. September 1917 in Neckargemünd in einer Heilanstalt verschied.

Im Nachfolgenden soll versucht werden, einen kurzen Überblick über Nietzkis Arbeiten zu geben, allerdings soll damit durchaus nicht eine vollkommen erschöpfende Darstellung seines Lebenswerkes gebracht, sondern es mögen nur die Hauptetappen darin gekennzeichnet werden. Nietzkis Arbeiten bewegen sich fast ausschließlich auf dem Gebiete der Benzolchemie, sie lassen sich in zwei Gruppen teilen, in die Untersuchungen über Chinone und in die über Farbstoffe.

Chinone. Über Chinone fing Nietzki schon in Leyden zu arbeiten an, und die dort erhaltenen Ergebnisse bilden den Inhalt der einzigen, von ihm in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlichten Abhandlung¹⁾. Er beschreibt hier jene bequeme Darstellungsweise für Chinon durch Behandeln von Anilin mit Chromsäure, die jetzt seinen Namen trägt, ebenso die leichte Darstellung des Hydrochinons, wobei die bei der Oxydation des Anilins erhaltene Lösung einfach mit schwefliger Säure gesättigt wird. Darauf gründet sich auch eine Gehaltsbestimmung des Chinons vermittels Titration mit schwefliger Säure, die später von Willstätter und Dorogi²⁾ durch Titration mit Jodkalium und Thiosulfat verbessert wurde. In dieser historisch wichtigen Abhandlung beschäftigt sich Nietzki noch mit der Zusammensetzung und der Natur des Chinhydrons, für welches er die Wöhlersche Formel bestätigen konnte, ferner mit den Additionsprodukten der Phenole an Chinon. Eines der wichtigsten Resultate dieser Arbeit besteht in der Entdeckung der Nitransilsäure, welche für Nietzki später von so weittragender Bedeutung sein sollte; schließlich

¹⁾ A. 215, 125 [1882].

²⁾ B. 42, 2147 [1909].

werden dann noch einige homologe neue Chinone und ihre Nitro-derivate beschrieben.

In Basel beginnt Nietzki sogleich in Gemeinschaft mit Benckiser jene berühmte Untersuchung, die Synthese der polychinoiden Verbindungen. Das Ausgangsmaterial bildete die Nitranilsäure.

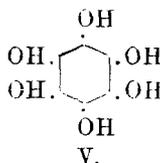
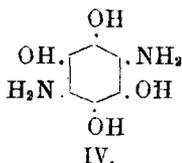
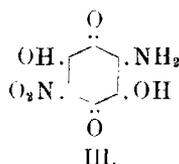
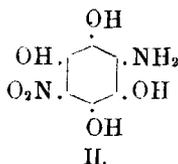
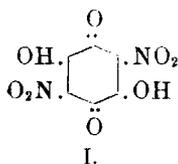
Nietzki hatte sie zuerst erhalten bei der Behandlung von Hydrochinon mit salpetriger Säure, oder, mit anscheinend besserer Ausbeute, aus Dinitro-hydrochinon mit Salpetersäure in Eisessiglösung¹⁾. Dann aber hat er mit Benckiser die Darstellungsweise bedeutend verbessert, indem er die Nitrierung des Diacetyl-hydrochinons studierte und fand, daß dabei Nitranilsäure in guter Ausbeute entsteht. Schon im Jahre 1882, in Leyden, beobachtete er die Bildung eines neuen Körpers, der ein violettschimmerndes Chlorhydrat bildet, als er Nitranilsäure mit Zinn und Salzsäure reduzierte; er hielt ihn damals schon für ein Diamino-tetraoxy-benzol. Hier setzt nun die große Arbeit von Nietzki und Benckiser ein, die erste Abhandlung darüber in den »Berichten« zeigt das Einlaufdatum vom 24. Februar 1885²⁾. Nitranilsäure (I) wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt und lieferte, durch partielle Reaktion Nitro-amino-tetraoxy-benzol (II) (braunviolette Nadeln). Löst man die Verbindung in Kalilauge und läßt sie an der Luft stehen, so wird sie oxydiert zu dem Nitro-amino-dioxy-chinon (III), Reduktion mit Zinnchlorür verwandelt in das Nitro-amino-tetraoxy-benzol zurück. Interessant ist, daß der Körper III beim Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung das Na-Salz einer sehr explosiven Substanz gibt; die Autoren nehmen an, daß zuerst 2 Hydroxyle zu Chinongruppen oxydiert werden, während die Aminogruppe diazotiert wird. Die Konstitution dieses Körpers ist nicht sicher festgestellt worden; besonders explosiv sind seine Salze, das Silbersalz: »explodiert beim Erhitzen sowie durch Schlag oder Druck fast noch heftiger als das Knallsilber«

Wenn Nitro-amino-tetraoxy-benzol mit saurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Zinn, oder wenn direkt Nitranilsäure (das K Salz) mit Stannochloridlösung und dann mit Zinn reduziert wurde, entstand das Chlorhydrat des Diamino-tetraoxy-benzols (IV) (farblose, lange Nadeln). Die freie Base ist sehr unbeständig; Luftsauerstoff, Oxydationsmittel aller Art verwandeln sie in Diimido-dioxy-chinon (ein *para*-Chinon, obgleich hier vielleicht ein *o*-Chinon vorliegt). Wurde aber das Chlorhydrat unter Eiskühlung mit Salpetersäure vom

¹⁾ A. 215, 138 [1882].

²⁾ B. 18, 499 [1885]. Die übrigen Abhandlungen in den Berichten: 18, 1883; 19, 293, 772 [1886]; 20, 1617 [1887]; 22, 916 [1889]; 23, 3136 [1890].

spez. Gew. 1.4 behandelt, so entstand ein stickstofffreier, weiße Nadeln bildender Körper von merkwürdigen Eigenschaften, der, aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert, die seltsame Formel: $C_6H_{16}O_{11}$ bei der Analyse ergab. Die neue Substanz ließ sich mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren, und da konnte nun eine in grauweißen Nadelchen krystallisierende Verbindung erhalten werden, die sich sehr leicht unter Verfärbung weiter oxydierte; sie besaß die Zusammensetzung: C. O. H. Nietzki und Benckiser vermuteten sogleich, daß sie das langgesuchte *Hexaoxy-benzol* in Händen hatten von der Formel $C_6(OH)_6$ (V.) Ein Hexaacetylderivat konnte leicht dargestellt werden.



Damit beginnt das zweifellos interessanteste Kapitel im Leben unseres Forschers, denn es enthält die Arbeiten, welche die Geschichte des Hexaoxy-benzols zum Abschluß brachten. Mit der Geschichte des Hexaoxy-benzols verhält es sich folgendermaßen: Ungefähr gleichzeitig fanden Wöhler und Berzelius¹⁾ und L. Gmelin²⁾, daß bei der Darstellung des metallischen Kaliums durch Erhitzen von Pottasche mit Kohle schwarze oder graue Dämpfe entstehen, welche sich zu grauschwarzen Flocken oder kompakten Massen verdichten können. Liebig³⁾ und später Brodie⁴⁾ zeigten dann, daß dieselbe Substanz entsteht, wenn man über geschmolzenes Kalium Kohlenoxyd leitet, und Gmelin⁵⁾ stellte dann aus diesen schwarzen Rückständen von der Kaliumbereitung durch Behandeln mit schwefelsäure-haltigem Alkohol ein gelbes Kaliumsalz dar, das er krokonsaures Kalium nannte (von *κροκός*, safrangelb). Liebig⁶⁾, der sich ebenfalls für diesen Körper interessierte, fand bei der Analyse, daß das neutrale Salz

1) Wöhler u. Berzelius, Pogg. Ann. 4, 31 [1825].

2) Gmelin, Pogg. Ann. 4, 35 [1825].

3) Liebig, A. 11, 182.

4) Brodie, A. 113, 358 [1860]

5) Gmelin, l. c. 37. A. 11, 182.

6) Liebig, l. c. 182.

keinen Wasserstoff enthält. In grösserer Menge stellte Heller¹⁾ dann das Kohlenoxyd-Kalium dar; dieser Forscher studierte vor allem zuerst die Produkte genauer, welche bei der wiederholten und abwechselnden Behandlung des Kohlenoxydkaliums mit reinem, mit wässrigem Alkohol, mit Wasser allein oder unter Zusatz von Säuren entstehen. Von Wöhler und Berzelius waren schon bei dieser Art der Behandlung, wie oben bemerkt, die Krokonsäure und daneben eine andere Säure, welche tief rot gefärbt ist, aufgefunden worden. Gmelin stellte fest, daß dies rote Pulver beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung an der Luft in krokonsaures Kalium übergeht. Will²⁾ analysierte diesen Körper, der von Heller den Namen rhodizonsaures Kalium erhielt, und beschrieb ausführlich seine Eigenschaften; später kam dann die genaue Untersuchung dieser Substanzen von Lerch³⁾.

Diese Arbeiten von Prof. Dr. Jos. Ud. Lerch, veröffentlicht 1862, stellen zweifellos die genaueste Untersuchung dieses Gebietes vor Nietzki's Zeit dar. Nietzki und Benckiser erwähnen auch, daß diese Arbeit ihr Interesse in hohem Grade in Anspruch nahm, weil sie daraus ersehen hätten, daß Lerch ihr Hexaoxy-benzol, ihr Tetraoxy-chinon und den seltsamen Körper $C_6H_{16}O_{14}$ schon 23 Jahre früher als sie in Händen hatte. Nietzki sagte mir öfters, wenn er über die Geschichte des Kohlenoxydkaliums sprach, er habe diesen Arbeiten Lerch's stets aufrichtige Bewunderung zollen müssen, da mit sehr einfachen Mitteln hier Vortreffliches geleistet worden sei. In der zweiten Abhandlung von Nietzki und Benckiser wird mitgeteilt, wie sie, nach der Lektüre der Originalarbeit Lerch's, in die Lage gesetzt worden seien, »die große Ausdauer und Geschicklichkeit, welche dieser Chemiker bei der Behandlung des schwierigen Materials bewiesen hat, richtig zu würdigen.« Und weiter »durch unsere Untersuchungen können wir den experimentellen Teil der Lerch'schen Arbeit größtenteils bestätigen, obwohl uns die inzwischen gefundenen Tatsachen zwingen, die betreffenden Körper von einem anderen Gesichtspunkte aus zu betrachten!«

Lerch hatte durch Behandeln von frisch bereitetem Kohlenoxyd-kalium mit verdünnter Salzsäure eine in weißen Nadeln krystallisierende »Säure« von der Formel $C_nH_nO_n$ erhalten, er nannte sie: »Trihydroxycarboxylsäure«

1) Heller, A. 24, 1. Über Rhodizonsäure und Krokonsäure, Prag 1837.

2) Will, A. 118, 177 [1861].

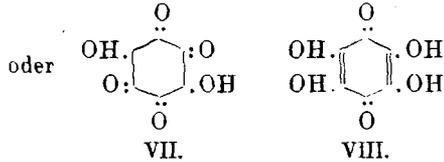
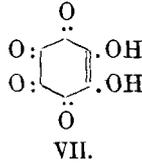
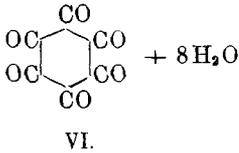
3) Lerch, A. 124, 20 [1862]. Wiener Akademieberichte Kl. XLV (II) [1862] 25.

Nietzki und Benckiser unternahmen jetzt selbst die mühsame Arbeit, Kohlenoxydkalium nach den Angaben von Liebig und von Brodie darzustellen; sie beschreiben das Verfahren genau, zeigen, daß frisch bereitetes Produkt ganz ungefährlich ist, daß es aber beim Liegen an der Luft höchst explosive Eigenschaften annimmt. Als sie ihr Präparat nach Lerch mit verdünnter Salzsäure behandelten, erhielten sie die Trihydrocarboxylsäure jenes Forschers, die in allen Eigenschaften sich als identisch erwies mit Hexaoxy-benzol. Da Kohlenoxydkalium beim Eintragen in Essigsäure-anhydrid Hexaacetyl hexaoxy-benzol lieferte, so war damit entschieden, daß Kohlenoxydkalium das Kaliumsalz des Hexaoxy-benzols ist.

Schon Lerch erhielt, als er Salpetersäure auf Hexaoxy-benzol einwirken ließ, einen farblosen Körper, dem er die Formel $C_{10}H_6O_{23}$ erteilte, doch stimmen seine Analysen ebenso gut auf die Formel $C_6H_{16}O_{14}$; das ist also jene geheimnisvolle Substanz, welche Nietzki und Benckiser aus dem Chlorhydrate des Diamino-tetraoxybenzols mit Salpetersäure dargestellt hatten. Der gleiche Körper bildete sich in der Tat, wie Lerch richtig beobachtet hatte, aus Hexaoxy-benzol durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure; läßt man aber Zinnchlorür und Salzsäure darauf einwirken, so wird Hexaoxy-benzol zurückgebildet. Die Formel dieses Körpers läßt sich zerlegen in C_6O_6 und $8H_2O$, er ist das Hydrat des Trichinoyls (VI). Nietzki und Benckiser führten für die Nomenklatur der polychinoiden Verbindungen die Bezeichnung: »Chinoyl« für die Gruppe: $CO.CO$. ein, sie benützen den alten Namen, den einst Woskresensky dem von ihm entdeckten Chinon zuerteilt hatte.

Trichinoyl ließ sich leicht mit schwelliger Säure zu einer neuen Substanz reduzieren, die ein in-prächtigen, violett schimmernden Nadela krystallisierendes Natriumsalz gab, zum Dioxy-dichinoyl (VII). Dieser interessante Körper ist schon von Berzelius und Wöhler beobachtet worden, Heller aber stellte ihn zuerst rein dar und gab eine genaue Beschreibung von ihm; wegen der schön rosenroten Farbe seiner Salze gab er ihm den Namen Rhodizonsäure (von *ῥοδίον* = rotfärben). Die genauen Analysen wurden später von Will und von Lerch ausgeführt. Heller hatte das Kaliumsalz aus Kohlenoxykalium durch anhaltendes Waschen mit Alkohol und Wasser dargestellt, Lerch erhielt es, als er Kohlenoxydkalium mit säurehaltigem Weingeist bei Luftzutritt versetzte. Dabei entstand zuerst eine Säure, die er »Bihydro-carboxylsäure« nannte, schwarze, metallglänzende Krystalle; wurde dieser Körper mit Kalilauge behandelt, so erhielt man das rote Salz der »Carboxylsäure«, aus der mit Salzsäure Rhodizonsäure ausgefällt werden konnte.

Was nun zunächst Lerchs »Bihydro-carboxylsäure« betrifft, so gelang es Nietzki und Benckiser, diese Substanz (welche sie des Vergleiches halber auch aus Kohlenoxydkalium bereiteten) mit Tetraoxy-chinon (VIII) genau zu identifizieren. In diese Verbindung geht nämlich Hexaoxy-benzol über, wenn es in Sodalösung unter Luftzutritt gekocht wird: $C_6(OH)_6 + O = H_2O + C_6(OH)_4O_2$.



Dies Tetraoxy-chinon ist eine starke, zweibasische Säure; 2 Hydroxylgruppen zeigen, wie Nietzki und Benckiser annehmen, unter dem Einfluß der Chinogruppe ein besonderes Verhalten (wie die beiden Chloratome im Chloranil). Salpetersäure oxydiert zu Trichinoyl (VI), mit alkoholischer Kalilauge aber, unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes, entsteht das dunkelgrüne Kaliumsalz des Dioxo-dichinoyls (VII), desselben Körpers, der auch durch Reduktion von Trichinoyl mit schwefliger Säure dargestellt werden kann. Damit war die Identität von Carboxylsäure, Dioxo-dichinoyl und Rhodizonsäure bewiesen. Besonders das Bariumsalz dieser Säure zeichnet sich durch seine schöne rote Farbe aus, »es gleicht in frisch gefälltem Zustand einem Eosinlack«¹⁾. Die freie Säure ist sehr unbeständig; sie geht beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen teilweise unter partieller Reduktion in Tetraoxy-chinon (VIII) über; dampft man aber eine alkalische Lösung langsam an der Luft ein, oder läßt man eine solche einfach stehen, so erhält man, was schon von Lerch beobachtet wurde, reichliche Mengen von krokonsaurem Salz.

Die synthetische Darstellung der, wie schon oben angeführt wurde, von Gmelin 1825 aus Kohlenoxydkalium erhaltenen Krokonsäure (später wurde sie noch von Will²⁾ und von Lerch³⁾ aufgefunden), sowie die Untersuchungen über ihre Konstitution bilden eines der anziehendsten Kapitel in der großen Arbeit von Nietzki und Benckiser.

¹⁾ B. 18, 514 [1885]. ²⁾ A. 118, 177 [1861]. ³⁾ A. 124, 35 [1862].

Zuerst begegnete ihr Nietzki¹⁾, als er Trichinoyl mit Wasser kochte oder trocken auf 100° erwärmte, wobei jedesmal Kohlendioxyd abgespalten wurde; mit Kalilauge konnte in beiden Fällen das so sehr charakteristische safrangelbe Kaliumsalz leicht gewonnen werden. »Die außerordentlich klare Beschreibung, welche Gmelin in seinem Handbuche von dem Krokonsäuresalz gibt, stimmte auf die Eigenschaften unseres Kaliumsalzes so genau, daß wir an der Identität beider Körper kaum noch zweifelten«²⁾. In der Folge konnte Krokonsäure (X) erhalten werden: aus Hexaoxy-benzol, Tetraoxy-chinon und Dioxy-dichinoyl (Rhodizonsäure) durch Oxydation ihrer alkalischen Lösungen an der Luft, ferner bei der Oxydation der alkalischen Lösungen von Diamino-tetraoxy-benzol (IV), Diamino-dioxy-chinon und Nitro-amino-tetraoxy-benzol (III). Diimino-dioxy-chinon war von Nietzki und Benckiser durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamino-tetraoxy-benzol dargestellt worden; sie geben dem Körper die Formel IX, obgleich er vielleicht ein *o*-Chinon ist. Zur Darstellung von Krokonsäure in größeren Mengen wurde salzsaures Diamino-tetraoxy-benzol oder auch Tetraamino-hydrochinon (X)³⁾ mit Kaliumcarbonat und frisch gefälltem Mangansuperoxyd gekocht⁴⁾.

Welches ist nun die Konstitution dieser merkwürdigen Substanz? Krokonsäure ist eine starke zweibasische Säure. Beim Erwärmen mit Anilin bildet sich ein Dianilid, als man sie mit Hydroxylamin zusammenbrachte — V. Meyer⁵⁾ hatte kurz vorher diese wichtige Reaktion auf Ketogruppen entdeckt — wurde merkwürdigerweise ein Pentoxim (XII) erhalten⁶⁾. Da aber die Krokonsäure 2 Hydroxyle enthalten muß, so ist anzunehmen, daß Hydroxylamin hier oxydierend wirkte und die beiden C.OH-Gruppen in C:O-Gruppen verwandelte, wie nach V. Meyer⁷⁾ Anthranol durch Hydroxylamin zu Anthrachinon oxydiert wird. Die wichtigste Umwandlung aber, welche Krokonsäure erfährt, besteht in der Oxydation zu Leukonsäure.

Schon Gmelin beobachtete, daß die gelbe Lösung der Krokonsäuresalze durch Salpetersäure oder Chlor entfärbt wird, Will⁸⁾ und später Lerch⁹⁾ untersuchten diese Reaktion ausführlicher, von Will erhielt die hier entstehende Substanz den Namen »Leukonsäure«, während der letztere sie als Oxy-krokonsäure bezeichnete; beide Forscher aber konnten sie nicht in reiner, krystallisierter Form erhalten.

¹⁾ B. 18, 509 [1885]. ²⁾ B. 18, 509 [1885]. ³⁾ B. 20, 2117 [1887].

⁴⁾ B. 19, 294 [1886]. ⁵⁾ V. Meyer, B. 15, 1164, 1324, 1525 [1882].

⁶⁾ B. 19, 303 [1886]. ⁷⁾ V. Meyer, J. pr. [2] 29, 494.

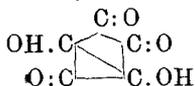
⁸⁾ A. 118, 182 [1861]. ⁹⁾ A. 124, 40 [1862].

Nietzki und Benckiser¹⁾ gelang es dagegen leicht, krystallisierte²⁾ Leukonsäure darzustellen, als sie Krokonsäure mit kalter, verdünnter Salpetersäure behandelten. Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, verwandeln sie rasch in Krokonsäure, ebenso wirkt längeres Kochen ihrer wäßrigen Lösung. Will sowohl als Lerch haben Salze der Leukonsäure beschrieben; das sind aber, wie jetzt gezeigt werden konnte, keine Derivate der Leukonsäure mehr, aber aus ihnen läßt sich auch keine Krokonsäure erhalten.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Leukonsäure entsteht, je nach den Versuchsbedingungen, ein Pentoxim oder ein Tetroxim; das Pentoxim (XII) erwies sich als identisch mit dem Pentoxim aus Krokonsäure. Da die Analyse der wasserfreien Leukonsäure die Formel C_5O_5 ergab, die Krokonsäure aber die Zusammensetzung $[(CO)_2 \cdot (C.OH)_2]$ besitzt, so ergeben sich daraus die Formeln X und XI für diese beiden Verbindungen.

»So lange man nun aber in den bisher bekanten Chinonen eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome annimmt, kann man sich auch die fünf Kohlenstoffatome der Krokonsäure kaum anders als in ringförmiger Gruppierung denken, denn diese Säure zeigt den scharf ausgeprägten Charakter der hydroxylierten Chinone«³⁾.

Die Stellung der Hydroxylgruppen in der Krokonsäureformel wurde als nicht ganz sicher bewiesen angenommen, denn Nietzki gab ihr in einer späteren Abhandlung⁴⁾ auch die Formel:



»Was nun vorerst die Bildung der Krokonsäure aus den mehrfach substituierten Benzolderivaten betrifft, so ist dieselbe wohl eine der merkwürdigsten Reaktionen, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.«

Sicher war, daß bei der Oxydation des Hexaoxy-benzols zu Krokonsäure als Zwischenprodukt Rhodizonsäure auftritt⁵⁾; diese letztere geht leicht bei weiterer Oxydation in Krokonsäure über. Während Nietzki sich bemühte, diese Aufspaltung eines Benzolringes zu einem Fünfringe aufzuklären — eine Reaktion, die für die Zeit von mehr als 30 Jahren in der Tat etwas Seltsames und Einzigartiges

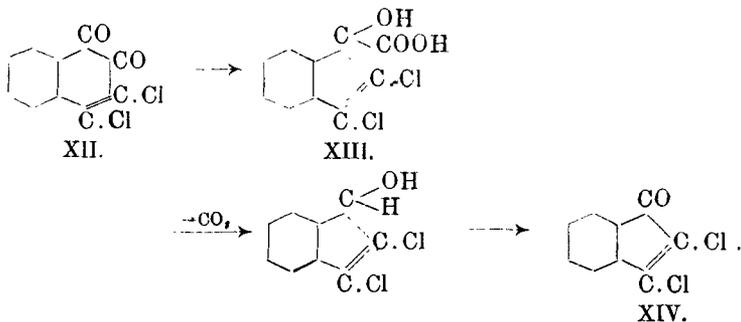
¹⁾ B. 19, 301 [1886].

²⁾ Die Säure krystallisiert aus Salpetersäure mit 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° abgibt.

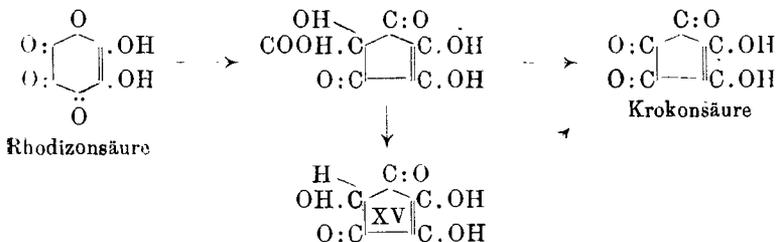
³⁾ B. 19, 306 [1886]. ⁴⁾ B. 20, 1618 [1887].

⁵⁾ Beim Kochen des Trichinoyls mit Wasser und Eindampfen der Lösung mit Alkali.

Zincke begann damals gerade seine meisterhaften, bahnbrechenden Untersuchungen über die Aufspaltung und den Abbau des Naphthalinringes, wobei die gechlorten Naphthochinone als Zwischenprodukte auftreten; in jener mit Fröhlich ausgeführten Arbeit wurde eine interessante Umwandlung beschrieben, welche das Dichlor- β -naphthochinon (XII) unter dem Einfluß von Alkalien erleidet. Dabei entsteht zunächst eine Oxy-carbonsäure (XIII), welche bei der Oxydation mit Chromsäure unter CO_2 -Verlust in ein Keton übergeht (XIV):



Zincke sprach schließlich die Vermutung aus, daß bei dem Übergang der Rhodizonsäure in Krokonsäure ein analoges Zwischenprodukt, eine Oxysäure, auftrete, welche bei der Oxydation Kohlendioxyd und Wasser abspaltet und in Krokonsäure übergeht. Legt man nun der Rhodizonsäure die schon oben gegebene Formel zugrunde (VII), eine Konstitutionsformel, welche einige Jahre später in einer Diskussion zwischen Nef¹⁾ und Nietzki²⁾ als die wahrscheinlichste von letzterem betrachtet wurde, so haben wir:



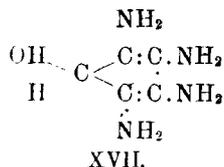
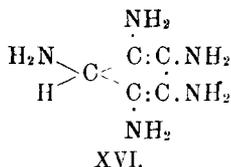
In der Tat war es Nietzki gelungen, beim Erwärmen von rhodizonsaurem Natrium unter Luftabschluß (in einer Wasserstoff-Atmosphäre) mit überschüssigem Alkali eine Substanz zu erhalten, welche ein orangegelbes Bariumsalz lieferte, nämlich das Krokon-

¹⁾ Nef, J. pr. [2] 42, 61.

²⁾ Nietzki, B. 23, 3136 [1890].

säurehydrür. Lerch¹⁾ scheint diesen Körper bereits gekannt zu haben; er erhielt ihn durch Erhitzen von krokonsaurem Kalium mit Jodwasserstoff. Auf demselben Wege gelangten auch Nietzki und Benckiser²⁾ zu diesem Hydrür von der Formel $C_5H_4O_3$; es ist zweifellos das Zwischenprodukt zwischen jener unbeständigen Oxy-säure und der Krokonsäure, denn das Hydroderivat (XV) geht leicht durch Oxydation in diese über. Auch eine andere, schon einmal von Lerch³⁾ durch Behandeln einer wäßrigen Krokonsäurelösung mit Schwefelwasserstoff dargestellte und von ihm »Hydrothio-krokonsäure« genannte Verbindung wurde bei dieser Gelegenheit untersucht. Es scheint, daß jener Autor keine reine Substanz in Händen hatte. Der Experimentierkunst von Nietzki und Benckiser⁴⁾ gelang es, die Darstellungsmethode zu verbessern und das Bariumsalz des sehr wenig beständigen Körpers in analysenreinem Zustande zu erhalten. Die freie Säure wurde nicht dargestellt, sie muß aber die Zusammensetzung $C_5H_2SO_4$ besitzen; sie ist also eine Krokonsäure, in welcher 1 Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und muß deshalb als »Thio-krokonsäure« bezeichnet werden.

Leukonsäure gibt mit Hydroxylamin neben dem Pentoxim auch noch ein Tetroxim, wie von Nietzki und Benckiser⁵⁾ und Nietzki und Rosemann⁶⁾ gefunden wurde; schließlich gelang es auch den letztgenannten, durch vorsichtige Reduktion aus dem Pentoxim ein Pentamin darzustellen, das »Pentamin opentol«, wie sie es nannten, oder 1.2.3.4.5-Pentamino-cyclo-pentadien-1.3 (XVI), während das Tetroxim bei der Reduktion »Tetramino-oxy-pentol« oder 2.3.4.5-Tetramino-1-oxy-cyclo-pentadien-1.3 (XVII) lie-



ferte. Die damals noch ganz neue, von Hinsberg⁷⁾ im Jahre 1883 aufgefundene Chinoxalin-Reaktion sollte nun auch auf das Pentamin Anwendung finden, doch konnte nur mit 2 Mol. Diacetyl ein faßbares Einwirkungsprodukt erhalten werden. Auch mit Krokonsäure reagiert das Pentamin, und Nietzki und Rosenmund nehmen in dem orangefarbenen Kondensationsprodukt die Formel eines Azins an.

¹⁾ l. c. 36. ²⁾ B. 19, 298 [1886]. ³⁾ l. c. 39.

⁴⁾ B. 19, 299 [1886]. ⁵⁾ B. 19, 293 [1886]. ⁶⁾ B. 22, 916 [1889].

⁷⁾ B. 16, 1531 [1883]; 17, 318 [1884].

Diese schönen Arbeiten Nietzkis über die polychinoiden Verbindungen, gleich ausgezeichnet durch elegante experimentelle Methoden wie durch weitblickende theoretische Schlüsse, dürfen wir jetzt mit vollem Recht unter die klassischen Arbeiten auf dem Gebiete der Benzolchemie zählen.

Sie haben auch dem Autor stets Freude und Genugtuung bereitet; er hat sich mit seinen Schülern häufig in der Folgezeit mit diesen Substanzen beschäftigt¹⁾, und noch seine letzte, in Gemeinschaft mit Kesselrink ausgeführte Arbeit, die einzige, die er neben einer anderen kleinen, das Gebiet des Chinons berührenden Untersuchung²⁾ im neuen chemischen Laboratorium ausgeführt hat, betrifft eine Verbesserung der Methode zur Darstellung von Nitransilensäure.

Farbstoffe. Im engsten Zusammenhange mit den Arbeiten über die Chinone stehen die Untersuchungen über Anilinschwarz, welchem Nietzki einē ganze Reihe von Veröffentlichungen gewidmet hat. Schon seine erste Publikation in den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«³⁾ aus Leyden handelt über Anilinschwarz. Das große Verdienst Nietzkis auf diesem Gebiete beruht kurz auf Folgendem: Er hat als erster die Zusammensetzung des Anilinschwarzes durch viele, sehr sorgfältige und genaue Analysen richtig ermittelt; er gelangte zu einer Formel $(C_6H_5N)_8$, welche dann viel später von Willstätter und Dorogi in ihrer schönen Arbeit vom Jahre 1909⁴⁾ noch insofern verändert wurde, als sie zeigen konnten, daß das C_6 durch ein C_8 und H_5 durch $H_{4.5} = (C_8H_{4.5}N)_8$ ersetzt werden muß. Das Chlorhydrat des Bichromat-Schwarz hat die Formel: $C_{48}H_{26}N_8, 3HCl$, worauf Nietzkis Analysen ebenfalls stimmen. Ferner hat Nietzki als erster erkannt, daß Anilinschwarz das Zwischenprodukt bei der Darstellung des Chinons aus Anilin ist⁵⁾, weil das Schwarz bei weiterer Oxydation in Chinon übergeht. Und schließlich konnte er in einer sehr schönen, noch in Leyden ausgeführten Arbeit zeigen, daß Anilinschwarz bei der Reduktion *p*-Phenylendiamin und *p,p'*-Diamino-diphenylamin liefert⁶⁾, und diese Entdeckung gab ja den Schlüssel zu der späteren, vollständigen, richtigen Formulierung der Konstitution dieses wichtigen Farbstoffes durch Willstätter und Dorogi bezw. Green⁷⁾. (Nach Green besitzt Anilinschwarz⁸⁾ die Formel $C_{68}H_{45}N_{11}$).

¹⁾ Auf die vielen Arbeiten über Chinone soll hier zunächst nicht weiter eingegangen werden.

²⁾ B. 43, 3457 [1911]. ³⁾ B. 9, 616 [1876]. ⁴⁾ B. 42, 2147 [1909].

⁵⁾ A. 215, 125 [1882]. ⁶⁾ B. 11, 1903 [1878].

⁷⁾ Journ. Soc. Dyers and Color. 29, 3 [1913].

⁸⁾ Diese Formel gilt für das sogen. »unvergrünliche« Schwarz.

Übergehend zu Nietzkis Anteil an der Entwicklung der Chemie der Teerfarbstoffe, gedenken wir zunächst seiner Erfolge auf dem Gebiete der Azofarben. 1879, in der Fabrik von Kalle & Co. in Biebrich a. Rh., fand er das Biebricher Scharlach (die Disulfoder auch Monosulfosäure des Benzolazobenzolazo- β -naphthols), eine Entdeckung von großer Tragweite, da hier zum ersten Male der große Wert einer Tetrazoverbindung erkannt wurde. Denn es war damit ein Farbstoff dargestellt worden, der ein leuchtendes, ungemein kräftiges, der Cochenille ähnliches Rot erzeugte; in der Tat war damit ein Gebiet von größerer Ausdehnung erschlossen worden. Schon Peter Griess hatte eine Azobenzoesäure durch Kuppelung von Diazobenzoesäure mit β -Naphthol dargestellt; später wurden noch mehrere solcher Farbstoffe gefunden, doch erlangten sie alle keine technische Bedeutung, bis Nietzki die Salicylsäure als Kuppelungskomponente einführte. Mit dem Einwirkungsprodukte von diazotiertem *m*-Nitrilanilin auf Salicylsäure, dem Alizarinengelb GG, war ein großer technischer Erfolg verbunden, da dieser Farbstoff auf Chrombeize ein sehr echtes Gelb erzeugte, ähnlich dem mit Kreuzbeeren erhaltenen (inbezug auf die Nuance), gleich wertvoll für Wollfärberei wie für Kattundruckerei. Natürlich schlossen sich an diese Erfindung weitere, analoge Farbstoffe an, so das Beizengelb aus β -Diazonaphthalin-sulfosäure und Salicylsäure, dem übrigens der Patentschutz versagt wurde. Die ungeheure Bedeutung, welche seitdem die Salicylsäure für die Chemie der Azofarben erlangte, sei hier bloß angedeutet. Das große Verdienst Nietzkis ist das, daß er zuerst auf die Fähigkeit dieser Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, hingewiesen hat. Eine sehr bemerkenswerte Arbeit betrifft dann noch die Bildung des ersten blauen Azofarbstoffes¹⁾. Nietzki war es gelungen, was andere schon vergeblich vor ihm versucht hatten, *p*-Nitro-acetanilid vermittelst Eisen und Essigsäure zum Acetyl-*p*-phenylendiamin zu reduzieren; dieses wurde diazotiert und mit β -Naphthol-disulfosäure gekuppelt, durch Verseifung entacetyliert, nochmals diazotiert und wiederum mit derselben Sulfosäure gekuppelt. Dabei entstand ein Tetrazofarbstoff, der Wolle und Seidé tief indigoblau anfärbte, leider aber war er sehr lichtunecht.

Wohl die wichtigsten Arbeiten Nietzkis auf dem Gebiete der Farbstoffe beziehen sich auf die Safranine, denen er zehn Abhandlungen gewidmet hat. Als er 1877 seine Untersuchungen begann, war die Chemie dieser Farbstoffe noch sehr wenig geklärt und ihre Konstitution noch vollkommen dunkel, obgleich sie schon seit Ende der 60er Jahre fabrikmässig dargestellt und in den Färbereien ge-

¹⁾ B. 17, 343 [1884].

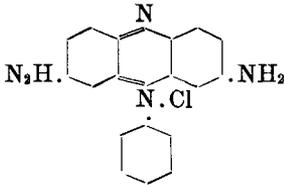
braucht wurden. Es ist nicht möglich, hier im einzelnen auf Nietzkis Arbeiten und auf die interessante Geschichte des Safranins einzugehen; es mögen deshalb bloß die wichtigsten Punkte hervorgehoben werden. Eine der interessantesten Beobachtungen Nietzkis, welche sich später für die Aufklärung der Konstitution des Safranins als sehr fruchtbar erwies¹⁾, besteht darin, daß er fand, daß diese Farbstoffe sich durch gemeinsame Oxydation eines Gemisches gleicher Moleküle *p,p'*-Diamino-diphenylamin und eines primären Monamins bilden, »das Safranin enthält somit ohne Zweifel eine Gruppe: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, an welche der Rest eines primären Monamins irgendwo angelagert ist«. Der dritte Benzolkern war nach seiner Ansicht mit dem mittleren Stickstoffatom verbunden, so daß im Phenosafranin ein Derivat des Triphenylamins vorliege; die durch Reduktion entstehende Leukobase hielt er für ein Triamino-triphenylamin, und er dachte an einen nahen Zusammenhang der Safranine mit den Rosanilinen. Sehr wichtig ist ferner noch, daß er in dieser Abhandlung zeigen konnte, daß das blaue Zwischenprodukt bei der Safranin-Darstellung, das »Indamin«, ein einfacher Abkömmling des von Witt 1879 entdeckten Toluylenblaus ist; beide Formeln lassen sich auf *p,p'*-Diamino-diphenylamin zurückführen.

Nachdem dann später durch die schönen Arbeiten von Bernthsen und Schweizer²⁾ und von Witt³⁾ festgestellt worden war, daß das mit den Safraninen in enger Beziehung stehende Toluylenrot — dargestellt durch Oxydation eines Gemenges von *p*-Phenylendiamin mit *m*-Toluylendiamin — als Diamino-methyl-phenazin aufgefaßt werden mußte, da krystallisierten allmählich zwei Formeln für das Phenosafranin aus, denn der Farbstoff mußte ein Azoniumderivat des entmethylierten Toluylenrotes sein. Von Bernthsen wurde die symmetrische Formel XVIII., von Witt die unsymmetrische XIX. aufgestellt. Nietzki übte in mehreren Abhandlungen Kritik an der Bernthsenschen Formel und entschied sich für die unsymmetrische; auf Grund weiterer eigener Arbeiten aber bekannte er sich schließlich zu der jetzt allgemein angenommenen ersten Formel, die er selbst experimentell beweisen konnte⁴⁾. Seinem Schüler Kehrman gelang dann später, was Nietzki nicht möglich war, die Entfernung der beiden Aminogruppen aus dem Phenosafranin, womit die Stammsubstanz der ganzen Reihe,

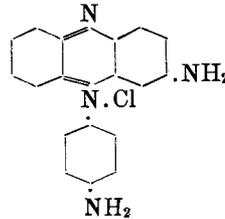
1) B. 16, 465 [1883]. 2) A. 236, 332 [1886]. B. 19, 2604 [1886].

3) B. 12, 933 [1879]. 4) B. 29, 1442 [1896].

das Phenyl-phenazoniumchlorid, erhalten wurde. Nietzki und Otto konnten bloß eine NH_2 -Gruppe eliminieren und fanden damit das Aposafranin¹⁾.

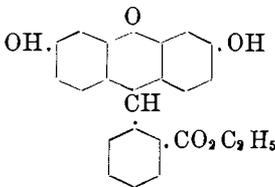


XVIII.

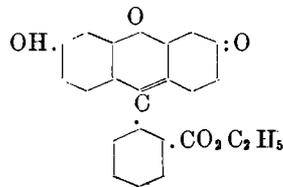


XIX.

Eine der letzten bedeutenden Arbeiten Nietzkis betrifft die Konstitution der Phthaleine. Diese Untersuchungen bezweckten Beiträge zur Aufklärung einer Frage zu bringen, welche damals gerade anfang, allgemeines Interesse zu beanspruchen, nämlich ob den Phthaleinen, besonders ihren gefärbten Derivaten, die Lacton- oder die Chinon-Carboxyl-Formel zukomme. In Gemeinschaft mit seinem Privatassistenten Paul Schröter²⁾ stellte Nietzki den zweifellos benzoiden Fluoresceinester (XX.) dar; daraus entstand durch Oxydation ein chinoider Fluoresceincarboxylester (XXI.), der beim Bromieren in den schon bekannten Eosinester (Erythrin)



XX.



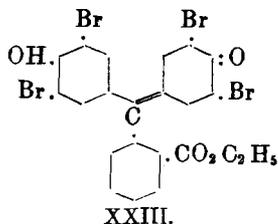
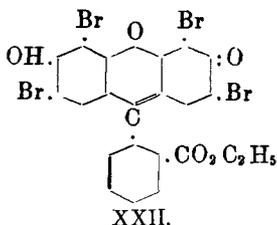
XXI.

übergang (XXII). Dies zeigte, daß den Eosin-Farbstoffen ganz allgemein die chinoiden Carboxyl-Formel zukommt. Die Alkylierung des Fluoresceinkaliums lieferte neben einem gefärbten chinoiden einen farblosen, jedenfalls die Lactonformel besitzenden Diäthyläther. Zwei Jahre später gelang ihm, in Gemeinschaft mit Ed. Burckhardt³⁾, die Darstellung des ersten chinoiden Phenol phthalein-Derivates, des Tetrabrom-phenolphthalein-äthylesters, durch Bromieren des bereits von Herzig beschriebenen Phenolphthalinesters und nach-

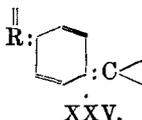
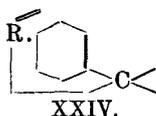
¹⁾ B. 19, 3017 [1886]; 21, 1590 [1888]. ²⁾ B. 28, 44 [1895].

³⁾ B. 30, 175 [1897].

herige Oxydation (XXIII). Der Körper erwies sich als ein ziemlich



starker Farbstoff; er erzeugt auf Wolle und Seide ein fast reines Blau, und diese Färbungen lassen sich erhalten, wenn man den Stoff in die saure, farblose Lösung der Substanz bringt, nach Nietzki ein Beweis für die chemische Färbetheorie¹⁾. In der ersten Abhandlung mit Schröter findet sich der neuerdings oft zitierte Satz, worin Nietzki sagt, daß die Formel XXIV, welche der Gräbeschen Superoxydformel der Chinone entspricht, nach seiner Meinung nicht verschieden sei von derjenigen, welche sich von der Fittigschen Ketoformel ableitet; die letztere Formel (XXV.) habe bloß den Vorzug der bequemerem Schreibweise und habe sich wohl namentlich aus diesem Grunde rasch eingebürgert.



Zusammen mit Slaboszewicz²⁾ klärte Nietzki die Konstitution der fast gleichzeitig von Caro und von Witt entdeckten Fluorindine auf; denn vermittelt einer sehr eleganten Synthese wurde das Phenofluorindin aus *sym.* Dinitro-dichlor-benzol und 2 Mol. o-Phenylendiamin dargestellt; damit war die schon von O. Fischer und Hepp aufgestellte Konstitutionsformel bewiesen. Von weiteren Arbeiten über Farbstoffe seien hier noch folgende erwähnt: Über das Methyl-chinazarin, einzige Untersuchung auf dem Gebiete der Anthracenchemie³⁾. Die Aufklärung über die Konstitution des Gallocyanins mit Bossi⁴⁾. Die Konstitution des von Weselsky entdeckten Resorufins mit Dietze und Mäckler⁵⁾. Über beizenfärbende Thionin-Farbstoffe⁶⁾.

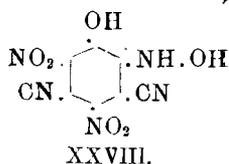
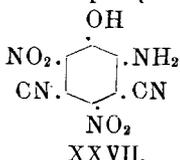
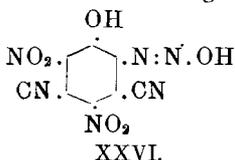
¹⁾ Dieser Tetrabrom-phenol-phthaleinester ist kürzlich in unserem Laboratorium von Hrn. stud. phil. E. Iselin wieder dargestellt worden. Die Angaben von Nietzki und Burckhardt über seine färberischen Eigenschaften konnten vollkommen bestätigt werden. H. R.

²⁾ B. 34, 3727 [1902]. ³⁾ B. 10, 2012 [1877]. ⁴⁾ B. 25, 2994 [1892].

⁵⁾ B. 22, 3020 [1889]. ⁶⁾ B. 27, R. 441, 559 [1895]; 28, R. 402 [1896].

Anderer Arbeiten. Um die beiden Hauptarbeitsgebiete Nietzkis über Chinone und Teerfarbstoffe schlingt sich ein ganzer Blütenkranz prächtiger Arbeiten aus den verschiedensten Gebieten der Benzolchemie. Sie alle hier zu besprechen, würde viel zu weit führen, deshalb seien nur einige der interessantesten herausgehoben. Nietzki hat im Laufe der Jahre mit verschiedenen Mitarbeitern alle theoretisch möglichen Tetramino-benzole dargestellt. Schon 1887 erhielt er mit Ed. Hagenbach¹⁾ das symmetrische Derivat durch Reduktion des Dinitro-*m*-phenylendiamins. Derselbe Körper wurde später von ihm und Schedler direkt synthetisch aus Dinitro-dichlorbenzol gewonnen²⁾. Mit L. Schmidt wurde 1889 das benachbarte³⁾ und mit Hans Hagenbach 1897 das unsymmetrische Tetramino-benzol dargestellt⁴⁾, das letztere durch vorsichtige Reduktion von Pikramid. Mit Göttig und mit Goll fand er die Azonaphthaline⁵⁾ und später mit Zehnter das Toluolazonaphthalin⁶⁾. Die Synthese einer sehr komplizierten Substanz, einer Azoammonium-Verbindung, wird zusammen mit A. Raillard beschrieben⁷⁾.

Unter seinen späteren Arbeiten dürfte wohl eine der bedeutendsten die über die Isopurpursäure sein. Diese merkwürdige, von Hlasiwetz 1859 bei der Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankalium aufgefunden Substanz ist früher schon mehrfach untersucht worden, ohne daß es gelang, ihre Konstitution aufzuklären. Nietzki und Hans Hagenbach begannen 1898 die Bearbeitung dieses schwierigen Körpers; dabei wurde die wichtige Beobachtung gemacht, daß die bei der Zersetzung des isopurpursäuren Kaliums mit Salzsäure auftretende salpetrige Säure eine, offenbar schon vorher vorhandene Aminogruppe, diazotierte. Das gab nun die Grundlage für die in Gemeinschaft mit Petri⁸⁾ fortgesetzte Arbeit; denn, ausgehend von der vermutlichen Diazoverbindung, der die Formel XXVI erteilt wurde, konnte die Substanz schrittweise über eine Reihe von Zwischenprodukten bis in die Triamino-oxy-isophthalsäure übergeführt werden. Daraus ergab sich für Isopurpursäure die Formel XXVII,



¹⁾ B. 20, 334 [1887]. ²⁾ B. 30, 1666 [1897]. ³⁾ B. 22, 1648 [1889].

⁴⁾ B. 30, 539 [1897].

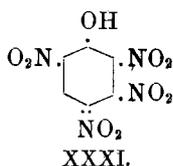
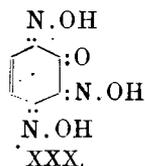
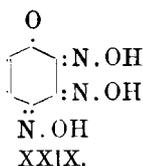
⁵⁾ B. 18, 297 [1885]; 20, 612 [1887]; 19, 128 [1885].

⁶⁾ B. 26, 143 [1893]. ⁷⁾ B. 31, 1460 [1898]. ⁸⁾ B. 33, 1788 [1900].

in welcher später von Borsche¹⁾ auf Grund eigener Untersuchungen, die NH₂-Gruppe durch die NH.OH-Gruppe ersetzt wurde (Formel XXVIII).

Von weiteren Arbeiten seien folgende erwähnt: Nietzki und Steinmann: Purpurogallin²⁾. Nietzki und Benckiser: Über *o*-Nitranilin-sulfosäure und *o*-Nitranilin³⁾, Nietzki und Braunschweig: Einwirkung von Alkalien auf *o*-Nitrophenylhydrazin⁴⁾. Nietzki und Hellbach: Darstellung der *m*-Nitranilin-sulfosäure, eine technisch sehr wichtige Arbeit⁵⁾. Nietzki und Knapp: Einwirkung von Untersalpetersäure auf die Schaeffersche β -Naphthol-2.6-disulfosäure⁶⁾. Über Cedriret⁷⁾.

In sein altes Arbeitsgebiet kam Nietzki, als er zusammen mit Blumenthal⁸⁾ die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitroso-resorcin studierte. Schon Goldschmidt⁹⁾ hatte früher aus dieser Verbindung mit Hydroxylamin ein Tetroxim erhalten, das Nietzki und Schmid zum benachbarten Tetraamino-benzol reduzierten. Zufällig fanden nun Nietzki und Blumenthal, daß, wenn nur 1½ Mol. Hydroxylaminsalz genommen werden, ein Trioxim, ein »Dichinoyl-trioxim« entsteht, welches die Formel XXIX oder XXX haben kann. Bei der Reduktion lieferte es ein Triaminophenol, die Oxydation mit Salpetersäure aber führte zu einem Tetranitrophenol, für das Nietzki die Formel XXXI bevorzugt, ohne sie allerdings sicher beweisen zu können. Der Körper ist sehr explosiv und ein kräftiger Farbstoff (intensives Rotgelb auf Wolle



und Seide), »er übertrifft das Färbevermögen von Pikrinsäure wohl um das Doppelte«.

Nietzki hat auch eine kleine Arbeit aus dem Gebiete der anorganischen Chemie ausgeführt; während seiner Tätigkeit in der Schwefelsäure- und Sodafabrik von Matthes & Weber in Duisburg veröffentlichte er in Dingers polytechnischem Journal, Bd. 219, (1876) eine Studie über die Darstellung von Thallium.

1) B. 37, 4396 [1904].

4) B. 20, 1277 [1887].

7) B. 18, 294 [1885].

2) B. 27, 3381 [1894].

5) B. 29, 2448 [1896].

8) B. 30, 187 [1897].

3) B. 11, 1278 [1878].

6) B. 30, 181 [1897].

9) B. 20, 1610 [1882].

Ein sehr wertvolles Ergebnis von Nietzkis wissenschaftlicher Laufbahn ist sein bekanntes Lehrbuch: Die Chemie der organischen Farbstoffe. Nietzki schrieb für Ladenburgs »Handwörterbuch der Chemie« das Kapitel: Organische Farbstoffe, und die Sonderabdrücke davon erschienen 1885 im Buchhandel. Der Erfolg war ein großer, und, wie der Verfasser oft betonte, ein für ihn überraschender und unerwarteter. Und doch ist das wohl verständlich; denn zum ersten Male war in diesem noch kleinen Werkchen gezeigt worden, daß Farbstoffchemie nicht reine Empirie bedeutet, sondern daß sie im Laufe von zwei Jahrzehnten ein wundervoller Zweig der wissenschaftlichen Chemie geworden war; zum ersten Male war es gelungen, die Teerfarbstoffe in einheitliche, natürliche chemische Gruppen einzuteilen. Den Schwerpunkt dieser Klassifizierung aber erkennen wir in der Tatsache, daß allen Farbstoffen in ganz konsequenter Weise bestimmte chromophore Gruppen zu Grunde gelegt werden; denn Nietzki stellte sich hier vollständig auf die von seinem Freunde Witt 1876 entwickelte Theorie über das Wesen der Farbstoffe. Dieser Sonderabdruck war rasch vergriffen, Nietzki entschloß sich, das Werk in erweiterter Form herauszugeben. Die erste Auflage erschien dann Oktober 1888, und man findet darin eine neue, für die Geschichte der Teerfarben bedeutungsvolle Tatsache: zum ersten Male werden die Konstitutionsformeln der Triphenyl-methan-Farbstoffe unter Zugrundelegung der inzwischen allgemein angenommenen Ketoformel des Chinons geschrieben. Die Auflagen folgten sich rasch, die letzte, fünfte, kam 1906 heraus. Nietzki war gelegentlich genötigt, die Tendenz seines Buches den Kollegen in der Praxis klar zu machen; er sagte ihnen öfters, daß es in erster Linie ein Lehrbuch für Studierende sein solle, aber kein Handbuch der Farbentechnik.

Die großen Vorzüge von seines Verfassers Darstellungsgabe zeigten sich auch an diesem Werke; es ist ein kurz und klar und vor allem ein in gutem Deutsch geschriebenes Lehrbuch, in welchem der Meister das Beste aus seinem eigenen Lebenswerke gibt, deshalb wirkt es auch so sehr anregend. Manche seiner darin gegebenen Definitionen sind jetzt Gemeingut der Wissenschaft geworden, so z. B. seine Charakterisierung der »chromophoren Gruppen« in der Einleitung des Buches:

»Solche Gruppen, welche wohl stets aus mehreren Elementaratomen zusammengesetzt sein müssen, zeigen alle das gemeinsame Verhalten, daß sie Wasserstoff aufzunehmen im Stande sind: sie gehören zu den ungesättigten Radikalen. Durch Aufnahme von Wasserstoff (meistens 2 Atomen) verlieren dieselben die Fähigkeit, Färbungen zu erzeugen.«¹⁾ Das Buch wurde ins Englische, Französische und Russische übersetzt.

¹⁾ Fünfte Auflage (1906), S. 2.

Auch der historischen Seite der Entwicklung der Farbstoffchemie hat Nietzki immer seine Aufmerksamkeit gewidmet, so schrieb er 1895 für die Zeitschrift: *Chemische Industrie* einen Aufsatz: »Die künstlichen Beizenfarbstoffe« und i. J. 1902 einen solchen über: »Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe«¹⁾, eine äußerst wertvolle Arbeit für alle, welche sich für die Geschichte dieses Gebietes interessieren.

Nietzki war vor allem ein Experimentator von seltener Begabung, für den der Versuch allein maßgebend war, dann erst kam die Theorie. Mit einer scharfen Beobachtungsgabe verband er eine oft erstaunliche Sicherheit im Auffinden der richtigen Methoden, die er in glücklicher Weise seinen Substanzen anzupassen verstand. Unerreicht bleibt er z. B. in der Kunst der Reduktion der Nitrokörper, der Diazotierung der Amine und der Nitrierung, und immer wieder gelang es ihm hier, neue Kunstgriffe ausfindig zu machen. Dabei liebte er es, mit den einfachsten Hilfsmitteln zu arbeiten, wozu er in Basel allerdings am Anfange gezwungen war, und er verschmähte komplizierte Apparate, wenn er mit einfachen zum Ziele kommen konnte.

Er legte großen Wert darauf, daß seine Schüler die von ihnen neu gefundenen Substanzen möglichst genau auf ihre Eigenschaften untersuchten und beschrieben; er betonte häufig, daß es gerade die genaue und ausführliche Art war, mit welcher die Chemiker der früheren Zeiten, wie Gmelin, Liebig, Lerch u. a., ihre Verbindungen kennzeichneten, welche ihm bei seinen Arbeiten über Krokonsäure, Hexaoxy-benzol usw. die größten Dienste leistete bei der Identifizierung jener bereits bekannten Körper. Mit seiner jovialen, anregenden, eminent praktischen Art wurde es ihm leicht, seine Schüler im Laboratoriums-Unterrichte zu fesseln und zum selbständigen Arbeiten und Denken zu erziehen, wobei er den Schwerpunkt auf eine gründliche experimentelle Ausbildung legte. Die chemische Großindustrie erkannte sehr bald die gründliche Schulung, welche Nietzkis Studenten erhielten; die meisten seiner gegen 200 Schüler, die er im Laufe der Jahre herangebildet, haben sich ihren Weg in der chemischen Industrie gemacht, mehrere von ihnen finden wir jetzt in den höchsten, leitenden Stellen. Aber Nietzki war nicht nur ein ausgezeichnete Experimentator, er war auch ein scharfer, kritischer Kopf. Das wissen diejenigen genau, welche ihm näher standen; das läßt sich aber auch aus zahlreichen Arbeiten herauslesen, wie z. B. aus denen über die Konstitution des Safranins. Sicherlich war er kein Meister des Wortes, dessen war er sich auch wohl bewußt, und er machte gar kein Hehl daraus,

¹⁾ Ahrens: Sammlung chemisch-technischer Vorträge, Bd. VII. (1902).

daß ihn das Vorlesunghalten wenig befriedigte; der Unterricht im Laboratorium war ihm eben alles und war nach seiner Ansicht für die Ausbildung der Chemiker vollständig genügend. Sobald er aber die Feder zur Hand nahm, erwies er sich als ein Meister des Stiles; es ist ein Genuß, seine Arbeiten zu lesen, die sich durch große Klarheit, Knappheit des Ausdruckes und stilistisches Feingefühl auszeichnen. Das zeigt sich auch bei den humoristisch-satirischen Aufsätzen, die er gelegentlich für die von seinem Freunde O. Witt gegründete Zeitschrift *Prometheus* verfaßte. Nietzki mit seinem durchaus auf das Heitere gerichteten Charakter hatte eine starke, echt humoristische Ader¹⁾, er verehrte Wilhelm Busch, »den letzten deutschen Klassiker«, und kannte ihn beinahe auswendig, ohne in Goethe weniger sattelfest zu sein.

In den ersten Jahren seines Basler Aufenthaltes liebte er es, nach getaner Arbeit mit seinen Studenten zu einem gemütlichen Abendtrunk zu gehen; geradezu klassisch ist seine Schilderung, wie bei einer solchen Gelegenheit, die Konstitution der Krokonsäure gefunden wurde. »Als Benckiser die Verbrennung der Krokonsäure beendet hatte, deren Natur uns noch ganz zweifelhaft war, gingen wir zusammen in die Bayrische Bierhalle, erst stärkten wir uns, dann rechnete Benckiser auf einer Speisekarte die Analyse aus. Als ich mir dann die Zahlen ansah, da kam mir plötzlich der Gedanke: Ja Donn . . . das gibt ja die Zusammensetzung der Gmelinschen Krokonsäure. Da ließ es mir keine Ruhe mehr, ich lief sofort nach Hause und verglich die Angaben von Gmelin mit den Eigenschaften unserer Verbindung, und siehe da, es stimmte.«

Mit E. Nölting, dem Direktor der Chemieschule im benachbarten Mülhausen, dem bekannten Farbstoff-Chemiker, verband ihn eine enge Freundschaft. Sie hatten eine Art von »Kränzchen« zusammen, in dem sie sich alle 14 Tage am Samstag Nachmittag besuchten, wobei dann eifrig Chemie diskutiert wurde. Nietzki, der seinen Freund wegen dessen enormen Wissens den »zweibeinigen Beilstein« nannte, holte sich oft bei ihm Rat über Literaturstellen. Bei einer solchen Gelegenheit wurde denn auch in Mülhausen bei einem Abendschoppen im Jahre 1907 von Nietzki, Nölting, Gattermann und Rupe die Gründung der Chemischen Gesellschaft Basel—Freiburg—Mülhausen beschlossen, der kurze Zeit darauf auch Straßburg beitrat. Diese zwang- und statutenlose Vereinigung erfreute sich bis zum Kriege eines

¹⁾ Er war auch Mitarbeiter an dem berühmten Hefte der »Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft«, Nr. 20, 1886, doch kann ich nicht sagen, welche »Abhandlungen von ihm herkommen.

blühenden Gedeihens, vier Mal im Jahre traf man sich zu wissenschaftlichen Sitzungen, welche auch aus den Kreisen der Industrie gerne besucht wurden. (Nietzkis Freund Bernthsen mit Herren aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik, die Herren aus den Höchster Farbwerken usw. usw., sowie Kollegen aus Heidelberg und Karlsruhe, ferner aus Zürich und Bern, waren häufige und stets freudig begrüßte Gäste). Einmal kam man im Sommer an einem schön gelegenen Orte des Schwarzwaldes, der Vogesen oder des Basler Jura mit den Damen zusammen, wobei dann die Wissenschaft mehr oder weniger verbannt wurde zu Gunsten einer heiteren Geselligkeit.

Es darf hier wohl betont werden, daß diese Vereinigung in dem wissenschaftlichen Leben der Chemischen Institute jener Städte einen wichtigen Faktor bedeutete.

Der kleine, unersetzte, etwas starke Mann war in jungen Jahren ein guter Gänger und Bergsteiger, er war längere Zeit Mitglied des Schweizerischen Alpenklubs. Meine erste Bekanntschaft mit ihm geht zurück auf eine höchst vergnügliche Titlisbesteigung im Juni 1886, die er mit seinem Freunde Dr. A. Collin¹⁾ ausführte, und an welcher teilzunehmen er mich jungen »Analysenfuchs« in liebenswürdiger Weise aufforderte.

Vor allem aber war Nietzki ein großer Naturfreund; die allemanische Rheinlandschaft, die wundervolle Umgebung Basels mit den leicht erreichbaren Bergen des Jura und des Schwarzwaldes hatten es dem Sohne des rauhen Nordens so sehr angetan, daß er häufig äußerte, es würde ihm ganz unmöglich sein, wieder im Norden zu leben. Im Sommer und Winter durchstreifte er jeden Sonntag mit Freunden und Kollegen und ihren Familien die Berge, und besondere Freude machte es ihm, die aus Deutschland neu eingetroffenen Kollegen in die Schönheiten der Juralandschaft einzuführen. Mit den Studenten des Laboratoriums zog er im Jahre mehrere Male in die Berge, auch im Winter, und das zu einer Zeit, als solche Winterausflüge noch etwas ganz Seltenes und Ungewöhnliches waren. Mit seinen deutschen Landsleuten teilte er die große Vorliebe für den Süden, für Italien. Seit 1885 zog er jeden Frühling mit seiner Gattin über die Alpen, an die Oberitalienischen Seen oder lieber noch weiter nach dem Süden, an die Riviera; mehrere Male verbrachte man die Osterferien in Rom, Neapel oder Capri, und zweimal wurde Sizilien durchreist. Noch im vorgerückten Alter lernte Nietzki eifrig italienisch und gelangte bald darin zu einer leidlichen Fertigkeit.

Für seine erste Reise nach Sizilien im Frühling 1899 kaufte er sich einen photographischen Apparat, er kam als begeisterter Amateur-

¹⁾ Seit langen Jahren Chefchemiker in der Firma Coats & Co. in Glasgow.

photograph zurück und brachte es dann in der hübschen Kunst — angeregt durch das Beispiel seines Freundes O. N. Witt — zu hoher Vollendung. Daß er ein guter Pflanzenkenner war, ist schon erwähnt worden; er besaß aus seiner Jugendzeit ein schönes Werk über die Flora von Ostpreußen mit feinen, handgemalten Tafeln, im Stil des Basler Labram; das kannte er vollkommen auswendig, und er äußerte oft sein Erstaunen, wie nahe z. B. die Orchideenflora der Umgebung von Basel mit der seiner Heimat übereinstimme. So wurde denn auf den Ausflügen immer eifrig botanisiert.

Nietzkis Name gehört jetzt schon der Geschichte der Wissenschaft an. Er wird in ihr fortleben als einer der bedeutendsten Vertreter der klassischen experimentellen Benzolchemie, als einer jener Pioniere der Farbstoffchemie, welchen wir dem engen Bund von Wissenschaft und Technik verdanken; er lebt für uns weiter als der erfolgreiche Begründer der Basler Chemischen Schule.

Basel, Oktober 1918.

Hans Rupe.
