

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1865. Band II.

1865, 2

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1865.

In Commission bei G. Franz.

176 G

Herr Baron von Liebig legt Namens des auswärtigen Mitgliedes, Herrn Schönbein in Basel, einen Aufsatz vor.

„Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes und des Cyanins“.

- 1) Ueber das Verhalten des Ozons und Wasserstoffsperoxydes zum Cyanin.

Vor einigen Jahren wurde in der Farbenfabrik des Herrn Müller von Basel ein prachtvoll blauer Farbstoff zum Behufe der Seidenfärberei im Grossen dargestellt, welcher unter dem Namen „Cyanin“ in Handel gelangte, seiner geringen Haltbarkeit wegen jedoch bald ausser Gebrauch kam. Man erhielt denselben aus einer Verbindung des Leucolins ($C^{18}H^7N$) oder Lepidins ($C^{20}H^9N$) oder auch beider Basen mit Jodamyl durch Behandlung mit Aetznatronlauge und die Herren Dr. Nadler und Merz in Zürich, welche das reine (kristallisirte) Müller'sche Blau einer Analyse unterworfen, gaben ihm die empirische Formel $C^{56}H^{33}N^2J$.

Charakteristisch für den Farbstoff ist seine ausserordentliche Empfindlichkeit für die Säuren, durch welche dessen geistige Lösung augenblicklich entfärbt, durch Alkalien aber wieder gebläuet wird, auf welches Verhalten ich weiter unten zurückkommen werde. Auf den Wunsch des Herrn Dr. Martius stellte ich vor einiger Zeit mit diesem Chemiker einige Versuche über die Einwirkung des Ozons auf das Cyanin an, aus welchen hervorgieng, dass Letzteres rascher als irgend ein anderer Farbstoff durch das genannte oxydirende Agens gebleicht werde, wie daraus abzunehmen war, dass Streifen weissen Filtrirpapiers, mittelst einer alkoholischen Lösung des Cyanins merklich stark gebläuet,

schon vollkommen farblos erschienen, nachdem sie nur wenige Sekunden lang der Einwirkung einer mässig starken Ozonatmosphäre ausgesetzt gewesen waren, während z. B. durch Indigo- oder Lackmustinktur eben so tief gefärbtes Papier unter den gleichen Umständen zu seiner vollständigen Entbläuung eine viel längere Zeit erforderte.

Dass der durch elektrische Entladungen ozonisirte Sauerstoff wie das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Ozon auf das Cyanin einwirken werde, liess sich zwar mit Sicherheit voraussehen; doch habe ich mich mittelst einer kräftig wirkenden Rhumkorff'schen Vorrichtung durch den Augenschein von der Gleichheit dieser Einwirkung überzeugen wollen. Wurde ein mit Cyaninlösung gebläueter und mit Wasser benetzter (um die Entzündung des Papiers zu verhüten) Papierstreifen seiner Breite nach langsam zwischen den Entladungsspitzen des Inductionsapparates hindurch geschoben, so entstand eine weisse Linie da, wo die überschlagenden Funken das gefärbte Papier getroffen hatten.

Diese vorläufigen Ergebnisse veranlassten mich zur Anstellung weiterer Versuche über den gleichen Gegenstand, welche zur Ermittlung von Thatsachen geführt haben, die nach meinem Dafürhalten ein allgemeines wissenschaftliches Interesse besitzen und überdiess demjenigen Chemiker, der das Müller'sche Blau einer genauen Untersuchung zu unterwerfen beabsichtigen sollte, in mehr als einer Hinsicht als Anhaltspunkte dienen können. Die grosse Lückenhaftigkeit der nachstehenden Arbeit kann Niemand besser fühlen, als ihr Urheber selbst; ich darf aber und will dieselbe mit dem Umstand entschuldigen, dass zur Anstellung so vieler Versuche mir nur wenige Gramme des kostbaren Farbstoffes zu Gebot standen, so dass ich glaube, diese so winzige Menge haushälterisch genug und nicht ohne allen Nutzen für die Wissenschaft verwendet zu haben.

Anstatt der gefärbten Papierstreifen wendete ich Wasser an, welches 5 Proc. konzentrierter alkoholischer Cyaninlösung enthielt und desshalb auf das Tiefste gebläuet war. Diese Flüssigkeit, welche ich der Kürze wegen in der Folge mit dem Namen „Cyaninwasser“ bezeichnen will, brauchte ich, um sie vollkommen zu entbläuen, nur wenige Sekunden lang mit ozonisirtem Sauerstoff zu schütteln, falls nämlich die Menge des angewendeten Cyaninwassers nicht zu gross und das Ozon reichlich genug vorhanden war. Wurde mit Letzterm die Flüssigkeit nicht länger behandelt, als diess ihre Entbläuung erheischte, so erschien sie schwach bräunlich getrübt, um jedoch vollkommen klar und farblos durch das Filtrum zu gehen. Man würde sich nun stark irren, wenn man aus dieser Farblosigkeit schliessen wollte, dass in der Flüssigkeit kein Cyanin mehr enthalten sei, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Ein glänzendes Thalliumstäbchen mit dem frisch gebleichten Cyaninwasser in Berührung gesetzt, verursacht sofort eine noch merklich starke Bläuung der Flüssigkeit; die gleiche Wirkung bringen einige Tropfen wässriger schweflichter Säure hervor, aber nur vorübergehend, indem die Färbung eben so schnell wieder verschwindet als sie zum Vorschein kommt. Die wässrige Lösung der arsenichten Säure bläuet ebenfalls das gebleichte Wasser, welche Färbung aber nur von kurzer Dauer ist; ebenso bläuen nur vorübergehend die Schwefelwasserstoff-, Cyaninwasserstoff- und Pyrogallussäure, während Ferrocyanium, Jodwasserstoff und Jodkalium eine beständige Bläuung bewirken. Auch der Weingeist, Holzgeist, das Aldehyd, Bittermandelöl, Glycerin, Aceton und noch manche andere flüssige Materien organischer Art verursachen die Bläuung des gebleichten Cyaninwassers, falls sie ihm in gehöriger Menge beigemischt werden, wie diess ebenfalls die Alkalien thun. Ich bemerke noch, dass in allen Fällen, wo die hervorgerufene Bläuung eine an-

dauernde ist, sie durch Säuren z. B. durch verdünnte SO_2 , augenblicklich wieder aufgehoben wird mit Ausnahme derjenigen, welche durch Jodwasserstoff und Jodkalium verursacht wird. Durch welches Mittel aber auch das gebleichte Cyaninwasser wieder gebläuet werden mag, so färbt sich dasselbe nicht mehr so tief, als es vor seiner Behandlung mit Ozon gewesen und ich darf hier die weitere Thatsache nicht unerwähnt lassen, dass die durch eine der genannten reducirenden Substanzen z. B. durch HS hervorgerufene Bläuung beim Zufügen eines gelösten Alkalis noch tiefer gefärbt wird. Diese Bläuungsfähigkeit ist jedoch keine andauernde Eigenschaft des gebleichten Wassers; sie verschwindet langsam in vollkommener Dunkelheit, rascher im zerstreuten — und am Schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte, wobei noch zu bemerken ist, dass die durch die oxydirbaren Materien HS, SO_2 , AsO_3 u. s. w. bewerkstelligte Bläuung in eben demselben Grade schwächer wird, in welchem die Stärke der durch Alkalien hervorgerufenen Färbung abnimmt, so dass, wenn Jene aufhören, die Flüssigkeit zu bläuen, auch das Kali, Ammoniak u. s. w. eine solche Färbung nicht mehr verursachen.

Wird das bläuungsunfähig gewordene gebleichte Cyaninwasser der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, so fängt es bald an, sich abermals zu bläuen, um schon nach einer halbstündigen Besonnung tief gefärbt zu erscheinen, gleichgültig ob die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gestanden oder nicht, welche Lichtwirkung merkwürdiger Weise durch die Anwesenheit kleiner Mengen von freien Säuren oder Alkalien verhindert wird. Der unter diesen Umständen gebildete Farbstoff ist im Wasser nicht gelöst, sondern nur fein mechanisch zertheilt, wesshalb derselbe von einem doppelten Filtrum vollständig zurückgehalten wird und die Flüssigkeit nur licht kirschroth gefärbt aber vollkommen klar abläuft, welche Färbung durch Säuren

aufgehoben und durch Alkalien wieder hervorgerufen wird. Hat man das Sonnenlicht hinreichend lang auf das gebleichte Cyaninwasser einwirken lassen, so scheidet sich aus ihm kein weiterer Farbstoff aus, was daran bemerkt wird, dass die kirschrothe Färbung der filtrirten Flüssigkeit bei fortgesetzter Besonnung nicht mehr unverändert bleibt, d. h. nicht mehr violett wird. Kaum dürfte noch die Angabe nöthig sein, dass die freiwillige Bläuung des gebleichten Wassers auch im zerstreuten — obwohl viel langsamer als im unmittelbaren Sonnenlichte stattfindet, in der Dunkelheit aber durchaus nicht erfolgt, wie lange man auch die Flüssigkeit unter diesen Umständen sich selbst überlassen mag. Was den auf dem Filtrum zurückbleibenden Farbstoff betrifft, so löst sich derselbe ähnlich dem Cyanin mit tief blauer Farbe in Weingeist auf, unterscheidet sich aber vom Letztern wesentlich dadurch, dass seine geistige Lösung durch Säuren nicht entbläuet wird. Weiter unten werden wir in einem eigenen Abschnitte noch weitere Eigenschaften dieses durch Luft erzeugten Farbstoffes kennen lernen und es sei hier nur noch so viel über ihn bemerkt, dass er, wenn im Wasser zertheilt und der weitem Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, auch bei Ausschliessung des Sauerstoffes in einen andern Farbstoff sich umwandelt, welcher im Wasser kirschroth sich löst, durch Säure entfärbt und durch Alkalien wieder geröthet wird.

Behandelt man das Cyaninwasser länger als zu seiner Entbläuung nöthig ist, mit ozonisirtem Sauerstoff, so verschwindet schnell die anfänglich eintretende bräunliche Trübung wieder und zeigt die farblos und klar gewordene Flüssigkeit nicht mehr die Eigenschaft, durch reducirende und alkalische Substanzen sich bläuen zu lassen, wohl aber noch die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Lichtes diese Färbung anzunehmen und den vorhin besprochenen blauen Farbstoff zu erzeugen.

Die erwähnten Ergebnisse lassen sich bequem auch mit cyaninhaltigen Papierstreifen erhalten. Lässt man dieselben in ozonisirter Luft nicht länger verweilen, als eben zu ihrer Entbläuung nöthig ist, so zeigen sie ein bräunliches Aussehen und führt man sie in diesem Zustande in Ammoniak-, HS- oder SO_2 -Gas ein, so bläuen sie sich sofort noch deutlichst, um jedoch in letzterm Gas ihre Färbung rasch wieder zu verlieren. Auch wird so gebleichtes Papier da gebläuet, wo man es mit einem Thalliumstäbchen stark drückt oder mit einem Tropfen Bittermandelöl benetzt und kaum brauche ich beizufügen, dass das fragliche Papier dieses Bläuungsvermögen im Lichte schneller als in der Dunkelheit verliere und auch dadurch einbüsse, dass man es länger in der Ozonatmosphäre verweilen lässt, als diess seine Entbläuung erfordert. Immer besitzt aber ein solcher Streifen noch die Eigenschaft, im unmittelbaren Sonnenlichte sich ziemlich rasch, im zerstreuten langsamer zu bläuen.

Noch verdient die Thatsache erwähnt zu werden, dass das mit Ozon gebleichte Cyaninwasser, wenn mit SO_3 schwach angesäuert, den Jodkaliumkleister tief bläuet, mit Pyrogallussäure sich bräunt und die ungesäuerte Flüssigkeit durch einige Tropfen Kali- und Sublimatlösung weisslich getrübt wird, welche Reactionen auf das Vorhandensein kleiner Mengen salpetrichtsaurer Ammoniakessäure hindeuten. Gegen mein Erwarten liess sich in dem gebleichten Cyaninwasser kein Jod nachweisen. Es fragt sich nun, wie es komme, dass das Cyaninwasser durch die anfängliche Einwirkung des Ozons entbläuet und doch noch unzerstörten Farbstoff enthalten könne. Obwohl eine völlig genügende Beantwortung dieser Frage dermalen noch kaum möglich ist, so will ich doch auf einige Punkte aufmerksam machen, welche zum richtigen Verständniss dieser räthselhaft erscheinenden Thatsache führen dürften. Nach meinen frühern Versuchen sind das Thallium, die schweflichte-, arsenichte-, Schwefelwasser-

stoff-, Cyanwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Pyrogallussäure, das Jodkalium, Ferrocyanium u. s. w. Materien, welche nicht nur den freien — sondern auch gebundenen ozonisirten Sauerstoff gierigst aufnehmen, um sich zu TlO_3 , SO_3 , AsO_3 u. s. w. zu oxydiren. Da es nun wieder die gleichen Materien sind, welche das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser zu bläuen vermögen, so kann man kaum anders als annehmen, dass in dieser Flüssigkeit eine aus Cyanin und Ozon bestehende farblose Verbindung enthalten sei, wieder zersetzbar durch die ozongierigen Materien, welche, indem sie sich mit dem ozonisirten Sauerstoff der fraglichen Verbindung vereinigen, den Farbstoff unverändert in Freiheit setzen.

Die weitere Thatsache, dass die durch die ozongierigen Substanzen hervorgerufene Bläuung in einer Anzahl von Fällen wieder verschwindet, beruht ohne Zweifel auf der Eigenschaft des Cyanins, durch freie Säuren entbläuet zu werden; wenn daher die durch SO_2 , AsO_3 u. s. w. anfänglich verursachte Färbung wieder verschwindet, so ist eine solche Wirkung der unter diesen Umständen gebildeten Schwefelsäure, Arsensäure u. s. w. zuzuschreiben.

Dass auch die Alkalien das frisch gebleichte Cyaninwasser wieder zu bläuen vermögen, muss zu der Vermuthung führen, dass bei der anfänglichen Einwirkung des Ozons auf den Farbstoff irgend eine Säure erzeugt werde, welche unmittelbar nach ihrer Bildung mit einem Theile des vorhandenen Cyanins zu einer farblosen Verbindung zusammen trete. Die Thatsache, dass das durch Ozon frisch gebleichte Cyaninwasser bei Anwendung ozongieriger und alkalischer Substanzen sich merklich tiefer bläuet, als diess geschieht, wenn nur die Einen und nicht auch die Andern der Flüssigkeit zugefügt werden, scheint mir ausser Zweifel zu stellen, dass in dem gebleichten Wasser zwei verschiedene farblose Verbindungen enthalten seien, von denen die Eine nur

durch ozongierige-, die Andere nur durch alkalische Materie zerlegt und daraus der Farbstoff abgeschieden werden kann. Da aber auch selbst bei Anwendung beider Arten von Bläuungsmitteln das gebleichte Wasser nicht mehr die Tiefe seiner ursprünglichen Färbung erlangt, so wird hieraus wahrscheinlich, dass durch das Ozon gleich anfänglich ein Theil des Cyanins zerstört und in Folge hievon eine Säure gebildet werde, welche einen andern Theil des vorhandenen Farbstoffes entbläuet.

Es ist übrigens nicht unmöglich, für mich sogar wahrscheinlich, dass im ersten Augenblicke des Zusammentreffens des Cyanins mit dem Ozon nur das Cyaninozonid gebildet werde, dass aber das Ozon eines Theiles dieser Verbindung sofort auf die Elemente eines Theiles des mit ihm (dem Ozon) vergesellschafteten Farbstoffes wirklich oxydirend und daher zerstörend einwirke unter Bildung einer sauren Substanz, welche mit dem unverändert gebliebenen Theile des Pigmentes die farblose und allein durch Alkalien zersetzbare Verbindung eingeht. Nach dieser Ansicht würde somit das ozonhaltige Cyanin, welches wir in dem frisch gebleichten Cyaninwasser antreffen, nur noch ein Rest des anfänglich gebildeten Cyaninozonides sein und liesse sich auch begreifen, wesshalb die gebleichte Flüssigkeit selbst bei Anwendung ozongieriger und alkalischer Materien nicht mehr so tief gebläuet wird, als sie es vor ihrer Behandlung mit Ozon gewesen.

Die Annahme, dass thätiger Sauerstoff als solcher mit einer so leicht oxydirbaren Materie, wie das Cyanin ist, vergesellschaftet sein könne, muss auffallend genug erscheinen; wir kennen indessen bereits einige Verbindungen dieser Art, wie z. B. das sogenannte ozonisirte Terpentinöl, in welchem der thätige Sauerstoff als Antozon vorhanden ist, wie auch das gebläute Guajak als eine Verbindung des Harzes mit Ozon als solchem angesehen werden muss. Und

zwar berechtigt zu dieser Annahme die Thatsache, dass die so gebundenen Sauerstoffmodifikationen sich wieder abtrennen und auf andere Materien übertragen lassen. So z. B. giebt das ozonisirte Terpentinöl den mit ihm vergesellschafteten antozonigen Sauerstoff bereitwilligst an SO_2 ab, um dieselbe zu Schwefelsäure zu oxydiren, oder an die Basis der gelösten Eisenoxydulsalze, um sie in Eisenoxyd überzuführen. Was das blaue ozonhaltige Guajakharz betrifft, so wird es nach meinen Versuchen selbst im festen Zustande, noch leichter aber, wenn in Weingeist gelöst, durch HS , SO_2 , u. s. w. augenblicklich entbläuet, welche Entfärbung auf einer Ozonentziehung beruhet. Die geistige Lösung des ozonisirten Guajaks entfärbt sich aber auch freiwillig; langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreuten — am Schnellsten im unmittelbaren Sonnenlichte. Diese freiwillige Entbläuung beruhet ebenfalls auf einer Ozonentziehung, d. h. auf einer wirklich oxydirenden Wirkung, welche das mit dem Guajak verbundene Ozon, langsamer oder rascher je nach der Stärke der Beleuchtung, auf die oxydirbaren Bestandtheile des Harzes hervorbringt, um Letzteres so zu verändern, dass es mit weiterm Ozon keine blaue Verbindung mehr zu bilden vermag.

Das von mir vermuthete Cyaninozonid wäre somit vergleichbar dem ozonisirten Guajak, zwischen welchen jedoch der bemerkenswerthe Gegensatz bestünde, dass in dem einen Falle durch die Vergesellschaftung des Ozons mit einer blauen Materie eine farblose Verbindung entstünde, während in dem andern Falle das gleiche Ozon mit einer farblosen Substanz eine blaue Verbindung erzeugte, was, wie man leicht einsieht, zur nothwendigen Folge haben musste, dass die eine Verbindung durch Ozonentziehung gebläuet, die Andere entfärbt würde.

Die oben erwähnte Thatsache, dass die beiden in dem durch Ozon frisch gebleichten Cyaninwasser enthaltenen

farblosen Cyaninverbindungen mit einander verschwinden und zwar um so rascher je stärker die Flüssigkeit beleuchtet ist, giebt der Vermuthung Raum, dass sie selbst verändernd auf einander einwirken, um eine neue farblose Materie zu erzeugen, welche in der Dunkelheit unveränderlich ist, unter dem Einflusse des Lichtes aber in einen blauen vom Cyanin verschiedenen Farbstoff sich umsetzt, der seinereits wieder bei fortdauernder Lichteinwirkung in ein rothes Pigment übergeführt wird.

Da mich Herr Martius hoffen liess, er werde demnächst die Einwirkung des Ozons auf das Müller'sche Blau zum Gegenstand einer einlässlichen Untersuchung machen, so dürfen wir erwarten, dass er uns über den nächsten Grund der erwähnten so ungewöhnlichen Erscheinungen wie überhaupt über die mannigfaltigen Vorgänge, welche bei der Wechselwirkung dieser beiden Materien stattfinden, bald in's Klare setzen werde, eine Arbeit, die eine eben so schwierige als umfangreiche sein dürfte.

Wenn voranstehenden Angaben gemäss das freie Cyanin sehr rasch durch das Ozon zerstört wird, so ist diess keineswegs mit dem an kräftige Säuren gebundenen Farbstoff der Fall, dessen vollständige Zerstörung in diesem Zustande verhältnissmässig ziemlich langsam erfolgt, wie daraus abzunehmen ist, dass ein erst durch Cyaninlösung gebläuerter und dann durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure wieder entfärbter Papierstreifen einige Stunden lang der Einwirkung einer Ozonatmosphäre ausgesetzt werden muss, damit er durch Alkalien nicht mehr gebläuet werde, während erwähntermassen ein blos gebläuerter Streifen unter den gleichen Umständen in viel kürzerer Zeit so ausgebleicht ist, dass er sich durch die erwähnten Mittel nicht mehr bläuen lässt.

Trotz der Anwesenheit einer Säure wirkt aber das Ozon doch auf einen Theil des Cyanins unverweilt ein, wie

man diess aus nachstehenden Angaben ersehen kann. Wird ein farbloses Gemisch von zwei Raumtheilen Wassers, durch ein Tausendtel SO_2 angesäuert, und einem Raumtheile concentrirter alkoholischen Cyaninlösung mit stark ozonisirter Luft zusammen geschüttelt, so trübt sich dasselbe sehr stark in Folge der Ausscheidung einer braunen dem Kermes ähnlichen Materie, welche durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit sich trennen und mit Wasser auswaschen lässt. Auf diese Weise von anhaftenden Beimengungen befreit, besitzt der braune Körper die Eigenschaft, durch alle die obenerwähnten ozongierigen und alkalischen Substanzen gebläuet zu werden, welche Färbung durch Säuren augenblicklich wieder zum Verschwinden gebracht wird, was wahrscheinlich macht, dass der bläuende Farbstoff Cyanin sei. Diese Bläuungsfähigkeit der braunen Materie ist jedoch ebenfalls nicht andauernd, sondern verschwindet rasch im unmittelbaren Sonnenlichte; weniger schnell im zerstreuten und noch langsamer in der Dunkelheit. Im Wasser vertheilt und mit ozonisirter Luft geschüttelt verschwindet die braune Substanz sofort und die hierbei erhaltene farblose Flüssigkeit wird weder durch ozongierige noch alkalische Materien gebläuet. Der gleiche braune Körper löst sich leicht in wässrigen HS oder SO_2 mit Farblosigkeit auf, eine Flüssigkeit liefernd, welche durch Alkalien gebläuet wird, um durch Säuren wieder entfärbt zu werden. Alle diese Reaktionen lassen vermuthen, dass die in Rede stehende Materie eine Verbindung von ozon- und säurehaltigem Cyanin enthalte. Was die von ihr abfiltrirte Flüssigkeit betrifft, so wird auch sie durch Alkalien noch auf das Tiefste gebläuet und muss dieselbe längere Zeit mit Ozon behandelt werden, damit sie diese Eigenschaft verliere.

Aehnlich dem freien, wirkt auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in dem Bleisuperoxyd enthalten ist, bleichend auf das Cyaninwasser ein und da in dieser

Hinsicht das Verhalten des genannten Superoxydes ein eigen-
thümliches Interesse gewährt, so dürften einige nähere An-
gaben darüber hier wohl am Orte sein. Ein beinahe bis
zur Undurchsichtigkeit tief gebläuetes Gemisch von 100 Gram-
men Wassers und 5 Grammen konzentrirter Cyaninlösung
mit 1 Gramm Bleisuperoxydes bei gewöhnlicher Temperatur
lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon in wenigen Mi-
nuten und bei Anwendung einer etwas grösseren Menge von
 PbO_2 beinahe augenblicklich des Gänzlichen entbläuet sein,
so dass die durch das Filtrum gehende Flüssigkeit voll-
kommen farblos und klar erscheint. Ueberziehet man die
innere Wandung eines Filtrums mit einer nur dünnen Hülle
in Wasser zertheilten Bleisuperoxydes, so läuft aufgeossenes
Cyaninwasser ohne weiteres Schütteln sofort farblos ab,
weshalb man auf diese Weise grosse Mengen der gefärb-
ten Flüssigkeit bequem entbläuen kann.

Alle die oben erwähnten ozongierigen und alkalischen
Materien, welche das durch Ozon frisch gebleichte Cyanin-
wasser wieder bläuen, bringen die gleiche Wirkung auch
auf das durch PbO_2 entfärbte Wasser hervor und
zwar ebenfalls wieder so, dass die durch die ozongierigen
Substanzen bewirkte Bläuung beim Zufügen von Alkalien
um ein Merkliches tiefer wird. Aber auch diese Bläuungs-
fähigkeit ist von keiner Dauer: sie verschwindet langsam
in der Dunkelheit, rascher im zerstreuten und am Schnell-
sten im unmittelbaren Sonnenlichte, mit welcher Veränder-
ung eine gelbliche Trübung der Flüssigkeit Hand in Hand
geht, die daher in der Sonne sofort, weniger schnell im
zerstreuten Licht und am Langsamsten in der Dunkelheit
eintritt, welche Trübung jedoch wieder verschwindet und
zwar um so schneller, je stärker die Flüssigkeit beleuchtet
ist. Lässt man das wieder klar und farblos gewordene
Wasser noch länger der Einwirkung des Sonnenlichtes aus-
gesetzt, so fängt es bald an, sich wieder zu bläuen in Folge

der Ausscheidung eines Farbstoffes, welchen ein doppeltes Filtrum zurückhält, der in Weingeist löslich ist und nicht durch Säuren entbläuet wird, sich überhaupt ganz so verhält, wie das unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes in dem durch Ozon gebleichten Cyaninwasser entstehende blaue Pigment, aus welchen Thatsachen erhellt, dass das Bleisuperoxyd gleich dem Ozon auf das Cyanin einwirkt.

Ganz anders als PbO_2 oder die Ozonide überhaupt verhalten sich diejenigen Oxyde, welche ich Antozonide nenne, z. B. die Superoxyde des Wasserstoffes, Bariums, Strontiums, Kaliums und Natriums, die bekanntlich auf die Ozonide: Bleisuperoxyd, Uebermangansäure u. s. w. reducierend einwirken, indem Jene selbst einen Theil ihres Sauerstoffgehaltes (ihr Θ) verlieren. Besagte Antozonide bringen nämlich keine merkliche Wirkung auf das Cyanin hervor, wie schon daraus erhellt, dass ihr typisches Vorbild das Wasserstoffsuperoxyd die Färbung des Cyaninwassers unverändert lässt.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass das zweite Sauerstoffäquivalent des genannten Superoxydes unter der Mitwirkung gelöster Eisenoxydulsalze die oxydirende Wirksamkeit des freien Ozons oder der Ozonide erlange, woher es kommt, dass Wasser, welches nur Spuren von HO_2 enthält und auf den Jodkaliumkleister nicht mehr einwirkt, Letztern beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich noch auf das Tiefste bläuet und ein solches HO_2 -haltige und mittelst Indigotinktur noch Deutlichst gebläute Wasser bei Zusatz kleiner Mengen der genannten Eisensalzlösung ziemlich rasch entfärbt wird, weshalb auch der Jodkaliumkleister und die Indigolösung in Verbindung mit einem Eisenoxydulsalze so überaus empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd sind.

Diese Thatsachen liessen mich vermuthen, dass unter Mitwirkung eines solchen Eisensalzes HO_2 gleich dem Ozon

oder Bleisuperoxyd auf das Cyanin einwirken werde und die Ergebnisse meiner darüber angestellten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. HO_2 -haltiges und durch Cyaninlösung tief gebläuetes Wasser entfärbt sich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich, welche farblose Flüssigkeit in jeder Beziehung wie das durch Ozon oder Bleisuperoxyd frisch gebleichte Cyaninwasser sich verhält: sie wird durch ozongierige und alkalische Substanzen wieder gebläuet, verliert diese Eigenschaft rasch im Sonnenlichte, um darin später sich wieder zu bläuen u. s. w.

Durch dieses Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes einerseits und die ausserordentliche Färbekraft des Cyanins andererseits wird dieser Farbstoff zum empfindlichsten Reagens auf HO_2 , welches wir bis jetzt kennen gelernt haben. Was die Stärke des Färbvermögens des Cyanins betrifft, so zeigt nach meinen Versuchen ein Liter Wassers, welches nur ein Zehnmilliontel unseres Farbstoffes enthält, einen noch so merklich starken Stich ins Violette, dass das Verschwinden dieser Färbung vom Auge deutlichst wahrgenommen wird. Vermischt man durch Cyaninlösung noch merklich tief gebläuetes Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung, so verschwindet die Färbung vollkommen und ziemlich rasch, wenn in ihm auch nur winzigste Spuren von HO_2 enthalten waren und kaum brauche ich ausdrücklich zu bemerken, dass besagte Eisensalzlösung für sich allein keine entbläuernde Wirkung auf das Cyaninwasser hervorbringt, was nur dann geschieht, wenn dieselbe noch freie Säure enthält und sollten diess auch nur Spuren sein, welcher Umstand daher wohl zu beachten ist, wenn das Cyanin als Reagens auf HO_2 dienen soll. Mittelst Titirens bereitete ich mir ein Wasser, welches nur ein Viermilliontel Wasserstoffsuperoxydes enthielt und wurde diese Flüssigkeit für das Auge noch deutlich gebläuet, so verschwand beim

Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung die Färbung wenn nicht augenblicklich doch noch ziemlich rasch und vollständig. Und, um noch an einem andern Beispiele die ausserordentliche Empfindlichkeit unseres Reagens auf HO_2 zu zeigen, sei bemerkt, dass reines Wasser nur wenige Augenblicke mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft geschüttelt, schon so viel Wasserstoffsuperoxyd enthält, um mit Hülfe des Cyanins und der Eisenvitriollösung nachgewiesen werden zu können. Dass aber Wasser, welches in der angegebenen Weise auf so geringe Mengen von HO_2 geprüft werden soll, auch nicht die kleinsten Spuren irgend einer freien Säure, nicht einmal von Kohlensäure enthalten darf, versteht sich von selbst, weil dieselben für sich allein schon einiges Cyanin entbläuen würden, wie diess die weiter unten folgenden Angaben deutlich genug zeigen werden.

2) Ueber das Verhalten des gewöhnlichen Sauerstoffes zum Cyanin.

Wie bereits erwähnt worden, kam in der Färberei das Cyanin bald ausser Gebrauch, weil die damit gefärbte Seide ungewöhnlich rasch erblasste und natürlich mehr aus wissenschaftlichen als technischen Gründen musste es mich interessieren, die nächste Ursache dieses schnellen Erbleichens genauer kennen zu lernen, worüber meine Versuche Folgendes gezeigt haben. Werden zwei mittelst der gleichen Cyaninlösung tief gebläute Papierstreifen, deren Einer vorher über Vitriolöl getrocknet, der Andere dagegen stark mit Wasser benetzt worden, gleichzeitig der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt und zwar so, dass der erstere Streifen in einer mit vollkommen trockenem, der Andere in einer mit wasserhaltigem Sauerstoffgas gefüllten Flasche sich befindet, so wird bei kräftiger Besonnung der benetzte

Streifen schon im Laufe von 40—50 Minuten ausgebleicht werden, während in diesem Zeitraume die Färbung des trockenen Streifens im wasserfreien Gase nicht um ein Merkliches sich vermindert und Tage erfordert werden, damit unter diesen Umständen die Färbung des Papiers gänzlich verschwinde. Gleich stark gebläute und mit Wasser benetzte Cyaninstreifen, in einer sauerstoffhaltigen Flasche aufgefangen, deren Boden noch mit Wasser bedeckt ist und die an einem völlig dunkeln Orte sich befindet, zeigen nach wochenlangem Stehen noch keine merkliche Verminderung der Stärke ihrer Färbung, aus welcher Thatsache erhellt, dass beim Erbleichen der mit Cyanin gefärbten Zeuge ausser dem atmosphärischen Sauerstoff auch das Wasser und Licht eine einflussreiche Rolle spielen. Selbstverständlich verhält sich das durch Cyaninlösung gefärbte Wasser wie die feuchten mit der gleichen Flüssigkeit gebläuten Papierstreifen; es lassen sich jedoch am erstern Vorgänge und Erscheinungen wahrnehmen, welche man am Papier nicht beobachten kann, wie diess die nachstehenden Angaben sofort zeigen werden.

Ein Gemisch von 100 Grammen Wassers und 5 Grammen konzentrierter Cyaninlösung in einer zwei Liter grossen sauerstoffhaltigen Flasche unter kräftiger Besonnung lebhaft zusammen geschüttelt, wird schon nach 3 bis 4 Minuten vollkommen gebleicht sein und trotz eines noch vorhandenen schwachen Stiches in's Bläuliche völlig farblos durch das Filtrum gehen. Die so gebleichte Flüssigkeit bläuet sich mit den ozongierigen Materien SO_2 , AsO_3 u. s. w. nicht mehr, wie auch die Alkalien diese Färbung nur in einem äusserst schwachen Grade hervorbringen; unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichtes färbt sie sich aber ziemlich rasch blau, welche Färbung wieder von einem Pigmente herrührt, welches nicht durch das Filtrum geht, sich in Weingeist löst und durch Säuren nicht entbläuet wird,

aus welchen Angaben hervorgehet, dass das durch besonnten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser im Lichte gerade so sich verhält, wie die gleiche durch Ozon oder Bleisuperoxyd entbläute Flüssigkeit, nachdem sie die Fähigkeit verloren hat, durch ozongierige Substanzen u. s. w. gebläuet zu werden.

Nach meinen früheren Versuchen bilden sich bei der langsamen Oxydation vieler unorganischer und organischer Materien in wasserhaltigem gewöhnlichem Sauerstoff nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und auch bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Cyaninwasser findet die Bildung dieses Antozonides statt. Schüttelt man ein Gemisch von 100 Grammen Wassers und 5 Grammen konzentrirter Cyaninlösung so lange aber nicht länger mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff im Sonnenlichte zusammen, bis die Flüssigkeit farblos durch das Filtrum geht, so zeigt dieselbe folgende Reaktionen: etwa 40 Gramme des gebleichten Wassers erst mit einem Tropfen Bleiessigs und dann mit ein wenig Jodkaliumkleister vermischt, färben sich beim Zufügen von Essigsäure noch deutlich blau; die gleiche gebleichte Flüssigkeit mittelst Indigotinktur noch merklich gebläuet, entfärbt sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung ziemlich rasch und natürlich besitzt das gebleichte Wasser auch das Vermögen, unter Mitwirkung der genannten Eisensalzlösung noch einige Cyaninlösung zu entbläuen. Diese und noch einige andere das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reaktionen, welche das durch beleuchteten Sauerstoff gebleichte Cyaninwasser hervorbringt, lassen daher keinen Zweifel darüber walten, dass es HO_2 enthalte, welches sich während der Bleichung der farbstoffhaltigen Flüssigkeit bilden muss.

Wie nun obigen Angaben zufolge die kräftigern Säuren das Cyanin gegen die Einwirkung des Ozons noch merklich schützen, so thun sie diess auch und zwar in einer noch

kräftigern Weise gegen diejenige des beleuchteten Sauerstoffes, wie schon daraus hervorgehet, dass Papierstreifen erst durch Cyaninlösung gebläuet und dann mittelst verdünnter Schwefelsäure wieder entfärbt, viele Stunden lang der Einwirkung des feuchten und besonneten Sauerstoffes ausgesetzt werden müssen, damit sie sich durch Alkalien nicht mehr bläuen lassen. Ebenso kann man durch SO_2 entbläuetes Cyaninwasser lange im Sonnenlichte mit Sauerstoffgas zusammen schütteln, ohne dass es merklich von seinem Vermögen einbüsste, durch Kalilösung u. s. w. gebläuet zu werden, wobei noch die negative Thatsache bemerkenswerth ist, dass in so behandeltem säurehaltigen Cyaninwasser kein Wasserstoffsuperoxyd sich nachweisen lässt.

Eine entgegengesetzte Wirkung bringen die Alkalien auf das Cyanin hervor, welche die Zerstörung des Farbstoffes durch den beleuchteten Sauerstoff in auffallender Weise beschleunigen, wie diess der einfache Versuch zeigt, dass ein durch Cyaninlösung tief gebläuerter Cyaninstreifen, den man durch verdünnte Kalilösung gezogen, in kräftig besonneter Luft schon nach wenigen Minuten so vollkommen ausgebleicht ist, dass er sich durch kein Mittel mehr bläuen lässt, während erwähntermaassen ein gleich stark gefärbter aber kalifreier Streifen unter sonst völlig gleichen Umständen gegen $\frac{3}{4}$ Stunden Zeit zu seiner vollständigen Bleichung erfordert. Noch muss bemerkt werden, dass ein in vollkommener Dunkelheit gehaltener alkalisirter und befeuchteter Cyaninstreifen nicht im Mindesten sich verändert.

Fassen wir die voranstehenden Angaben kurz zusammen, so zeigen sie: 1) dass der beleuchtete wasserfreie Sauerstoff das Cyanin nur langsam zerstöre; 2) dass auch bei Anwesenheit von Wasser der dunkle Sauerstoff ohne merkliche Wirkung auf den Farbstoff sei; 3) dass wasserhaltiger und beleuchteter Sauerstoff das Cyanin rasch entbläue; 4) dass das unter diesen Umständen gebleichte Cyaninwasser

eine farblose Materie gelöst enthalte, aus welcher sich unter Mitwirkung des Lichtes erst ein blauer vom Cyanin verschiedener Farbstoff und aus diesem bei fortdauernder Lichtwirkung ein rothes Pigment hervorgehe; 5) dass bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das cyaninhaltige Wasser noch eine nachweisbare Menge Wasserstoffsperoxydes entstehe; 6) dass die Säuren das Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes merklich stark schützen, aber auch die Bildung des Wasserstoffsperoxydes verhindern, und 7) dass die Alkalien die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff namhaft beschleunigen.

Diese Thatsachen scheinen mir auf folgende Weise gedeutet werden zu können. Die Raschheit, mit welcher obigen Angaben gemäss das Cyanin sowohl durch freies als gebundenes Ozon auch bei völliger Abwesenheit des Lichtes entbläuet wird, zeigt die grosse Neigung des Farbstoffes, ozonisirten Sauerstoff aufzunehmen, während das gleiche Pigment gegen den gewöhnlichen Sauerstoff wie auch gegen dass Antozon des Wasserstoffsperoxydes gleichgültig sich verhält. Tritt nun einerseits das ozongierige Cyanin, andererseits das antozongierige Wasser mit dem neutralen Sauerstoff in Berührung unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Lichtes, so erfolgt, was unter den gleichen Umständen (die Nothwendigkeit der Beleuchtung ausgenommen) auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoff geschieht: es findet die chemische Polarisation oder Spaltung des neutralen Sauerstoffes in Ozon und Antozon statt, von denen ersteres auf das Cyanin sich wirft, während das Antozon mit Wasser zu HO_2 sich vereinigt, wie diess in so vielen (wahrscheinlich in allen) Fällen langsamer Oxydation und namentlich auch bei derjenigen des Phosphors geschieht.

Dieser Betrachtungsweise gemäss würde es nicht der ge-

wöhnliche Sauerstoff als solcher sein, welcher im Sonnenlichte das Cyaninwasser entbläuet, sondern es käme dem unter diesen Umständen auftretenden Ozon diese Bleichwirkung zu, so dass also nach meinem Dafürhalten die gleichen Vorgänge stattfinden, ob das Cyanin der Einwirkung des freien und gebundenen Ozons oder derjenigen des beleuchteten Sauerstoffes ausgesetzt werde. Wenn nun ungleich dem mittelst Ozons oder PbO_2 frisch gebleichten Cyaninwasser der gleichen aber durch besonnten Sauerstoff entfärbten Flüssigkeit die Eigenschaft abgeht, sich mit ozongierigen und alkalischen Materien zu bläuen, so rührt diess, wie ich glaube, von der Verschiedenheit der Umstände her, unter welchen diese Bleichvorgänge stattfinden. Das Ozon und das Bleisuperoryd entfärben das Cyaninwasser auch in der Dunkelheit oder bei schwächster Beleuchtung beinahe augenblicklich, unter welchen Umständen die gebleichte Flüssigkeit ihre Eigenschaft durch HS , SO_2 u. s. w. wie auch durch die Alkalien gebläuet zu werden, einige Zeit beibehält, während diese Fähigkeit im Sonnenlichte rasch verschwindet. Man siehet daher leicht ein, dass die bei der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes auf das Cyaninwasser sich bildenden ozon- und säurehaltigen farblosen Cyaninverbindungen in der gebleichten Flüssigkeit nicht deshalb fehlen, weil sie nicht gebildet werden, sondern weil dieselben unmittelbar nach ihrer Entstehung unter dem Einflusse des Lichtes in diejenige farblose Materie sich umsetzen, aus welcher bei fortdauernder Beleuchtung der wiederholt erwähnte neue blaue Farbstoff hervorgehet.

Was den Schutz betrifft, welchen die Säuren dem Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffes gewähren, so beruhet derselbe nach meinem Dafürhalten auf der chemischen Gebundenheit des Farbstoffes; denn ist das Cyanin z. B. mit Schwefelsäure vergesellschaftet, so muss dadurch sein Bestreben mit Ozon

sich zu verbinden, wo nicht ganz aufgehoben, doch sehr bedeutend geschwächt werden und es kann daher der so gebundene Farbstoff nicht mehr wie der freie polarisirend oder ozonisirend auf den neutralen Sauerstoff einwirken, eben so wenig, als diess z. B. die an Salzsäure gebundenen Camphenöle zu thun vermögen, welche im freien Zustande den beleuchteten Sauerstoff doch so leicht ozonisiren, wie uns hievon das Terpentinöl ein lehrreiches Beispiel liefert. Wir dürfen uns desshalb nicht verwundern, dass auch das an eine Säure gebundene ozongierige Cyanin gleichgültig gegen den beleuchteten Sauerstoff sich verhält und unter diesen Umständen kein Wasserstoffsperoxyd zum Vorschein kommt.

Dass die Alkalien eine entgegengesetzte Wirkung hervorbringen d. h. die Zerstörung des Cyanins im beleuchteten Sauerstoff in so auffallender Weise beschleunigen, dürfte auf demselben Grunde beruhen, wesshalb nicht wenige organische Materien, unter welchen bekanntlich die Pyrogallussäure sich ganz besonders auszeichnet, bei Anwesenheit von Wasser und Alkalien so begierig Sauerstoff aufnehmen und zerstört werden. Der nächste Grund, wesswegen die Alkalien die Oxydation der genannten Substanz so sehr begünstigen, liegt wohl in der grossen Neigung dieser kräftigen Basen, sich mit Säuren zu verbinden, welchen Charakter die aus der Oxydation der Pyrogallussäure hervorgehenden Huminsubstanzen an sich tragen.

Meine frühern Versuche haben nun gezeigt, dass auch unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd gebildet werden, welcher Umstand für mich immer als Beweis gilt, dass der Bildung dieses Antozonides die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes vorausgegangen sei. Ich halte desshalb dafür, dass der polarisirende Einfluss, welchen unter der Mitwirkung des Lichtes das Cyanin und Wasser schon für sich allein auf den

neutralen Sauerstoff ausüben, durch die Anwesenheit der säuregerigen Alkalien noch bedeutend gesteigert werde und eben diess der nächste Grund sei, wesshalb dieselben die Zerstörung, d. h. Oxydation im Sonnenlichte so sehr beschleunigen.

Dass der neutrale Sauerstoff unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Wassers und Lichtes auf manche unorganischen und organischen Materien Oxydationswirkungen hervorbringe gleich denen, welche der ozonisirte Sauerstoff schon in der Dunkelheit zu verursachen mag, ist zweifellose Thatsache und da der in Rede stehende Fall hievon einer der lehrreichsten, weil anschaulichsten Beispiele liefert, so scheint er mir auch ganz besonders geeignet zu sein, bei der Behandlung der chemischen Grundsätze des Bleichens als Vorlesungsversuch zu dienen. Und um augenfälligst auch die beschleunigende Bleichwirkung zu zeigen, welche unter der Mithülfe des Wassers und Lichtes die Alkalien auf manchen organischen Farbstoff und so namentlich auch auf die rohe Leinwand hervorbringen, wüsste ich kein geeigneteres Mittel anzugeben, als einen durch Cyaninlösung gebläueten und mit verdünnter Kalilösung benetzten Papierstreifen, welcher erwähntermaassen in der besonneten atmosphärischen Luft schon im Laufe weniger Minuten sich vollständigst ausbleicht, während derselbe unter sonst gleichen Umständen in völliger Dunkelheit seine Färbung nicht verändert und kalifreies obwohl benetztes Cyaninpapier auch im Sonnenlichte eine ungleich längere Zeit zu seiner Bleichung erfordert.

Wie diess kaum zu bezweifeln ist, werden aber unter den erwähnten Umständen nicht bloss organische Farbstoffe, sondern auch farblose Materien des Pflanzen- und Thierreiches mehr oder weniger rasch durch Oxydation zerstört, wesshalb zu vermuthen steht, dass z. B. bei der auf der Oberfläche der Erde stattfindenden Verwesung organischer

Substanzen ausser dem atmosphärischen Sauerstoff und Wasser auch das Licht eine Rolle spiele und somit, alles Uebrige sonst gleich, die langsame Verbrennung mancher Pflanzen- und Thierstoffe um so rascher erfolge, je stärker die atmosphärische Luft, mit welcher sie in Berührung stehen, von der Sonne beleuchtet ist, was nach meinem Dafürhalten ausser der höhern Temperatur eine der Ursachen ist, wesshalb in den Tropenländern die Pflanzen- und Thierleichen rascher verwesen, als diess in südlichen und nördlichen Gegenden geschieht.

3) Ueber das Verhalten des Chlors zum Cyanin.

Wie in so vielen Fällen das Chlor die chemische Wirksamkeit des freien oder gebundenen Ozons nachahmt und mit Letzterm namentlich ein ausgezeichnetes Bleichvermögen gemein hat, so zeigt sich auch zwischen dem Verhalten dieser beiden Materien zum Cyanin die grösste Aehnlichkeit, wie man aus nachstehenden Angaben ersehen wird.

Durch Cyaninlösung tief gebläute Papierstreifen werden selbst in einer schwachen Chloratmosphäre rasch gebleicht und nach Analogie mit andern organischen Farbstoffen sollte man vermuthen, dass diese Entfärbung die Folge einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins sei. Dem ist aber keineswegs so, wie schon daraus erhellt, dass die frisch durch Chlor gebleichten Streifen beim Einführen in Ammoniak —, HS- oder SO₂-Gas sofort und zwar noch merklich stark sich bläuen (im letztern Gase nur vorübergehend), um durch Säuren augenblicklich wieder entfärbt zu werden, was beweist, dass das gebleichte Papier noch unzerstörtes Cyanin enthält. In einer dunkel gehaltenen Chloratmosphäre können die Cyaninstreifen stundenlang verweilen, ohne dass sie die Fähigkeit verlieren, sich durch Ammoniakgas noch merklich bläuen zu lassen. Setzt man das cyaninhaltige Papier der

Einwirkung des Chlors nicht länger aus, als eben zu seiner völligen Entbläuung nöthig ist, so färbt es sich im Sonnenlichte ziemlich rasch wieder blau, obwohl nicht mehr so tief, als dasselbe vor seiner Behandlung mit Chlor gewesen. Diese und noch andere Wirkungen, welche der Salzbildner auf das Cyanin hervorbringt, lassen sich ebenfalls besser erkennen, wenn man anstatt des gefärbten Papiers durch Cyaninlösung tiefgebläuertes Wasser anwendet. Tröpfelt man in diese Flüssigkeit so lange salzsäurefreies Chlorwasser, bis sie völlig farblos und klar geworden, so bläuet sich dieselbe augenblicklich wieder durch alle die oben erwähnten ozongierigen Materien: Thallium, HS, SO₂, AsO₃ u. s. w. wie auch die Alkalien diese Wirkung hervorbringen und zwar ebenfalls wieder so, dass die erst durch ozongierige Substanzen hervorgerufene Bläuung beim Zufügen von gelöstem Kali u. s. w. merklich tiefer wird. Aber auch diese Bläuungsfähigkeit des gebleichten Wassers verschwindet wieder am Langsamsten in der Dunkelheit, rascher im zerstreuten und am Schnellsten im unmittelbaren Sonnenlicht und ist wie bei dem durch Bleisuperoxyd entbläuerten Cyaninwasser diese Veränderung der Flüssigkeit mit einer gelblichten Trübung verknüpft, welche je nach der Stärke der Beleuchtung rascher oder langsamer wieder verschwindet. Hat aber auch das gebleichte Wasser aufgehört, durch die erwähnten Mittel gebläuet zu werden, so besitzt es immer noch die Eigenschaft, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich zu bläuen, welche Färbung von dem gleichen Farbstoffe herrührt, der sich unter denselben Umständen in dem durch Ozon, Bleisuperoxyd und besonnetem Sauerstoff gebleichten Cyaninwasser bildet.

Wie die Säuren das Cyanin gegen die zerstörende Einwirkung des Ozons noch merklich schützen, so auch gegen diejenige des Chlores und zwar noch kräftiger, wie aus der Thatsache erhellt, dass zwei mit Cyaninlösung gefärbte

Papierstreifen, deren Einer vorher durch verdünnte Schwefelsäure entbläuet worden, der Einwirkung der gleichen Chloratmosphäre ausgesetzt, ungleich lange Zeiten darin verweilen müssen, damit der in ihnen enthaltene Farbstoff zerstört werde, und zwar der angesäuerte Streifen die längere Zeit, wobei es sich von selbst versteht, dass die vollständige Zerstörung des Cyanins daran erkannt wird, dass die in Ammoniakgas eingeführten Streifen sich nicht mehr bläuen.

Tröpfelt man in tiefgebläuetes und durch verdünnte Schwefelsäure entfärbtes Cyaninwasser wässriges Chlor ein, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, welcher durch Zufügen weitem Chlorwassers heller wird, um rasch gänzlich zu verschwinden und hat man von Letzterm der Flüssigkeit nicht mehr zugesetzt, als zur Füllung des braunen Körpers nöthig ist, so läuft sie farblos durch das Filtrum, um sich mit Alkalien noch auf das Tiefste zu bläuen, welche Färbung durch Säuren augenblicklich wieder aufgehoben wird zum Beweise, dass darin noch unzerstörtes Cyanin enthalten ist. Was den auf dem Filter zurückgebliebenen braunen Körper betrifft, so verhält er sich wie die gleichgefärbte Substanz, welche durch Ozon aus dem mittelst Schwefelsäure entbläueten Cyaninwasser gefällt wird.

Wie man aus diesen Angaben ersieht, gleicht in seinem Verhalten das durch Chlor gebleichte Cyaninwasser dem durch Ozon oder Bleisuperoxyd Entbläueten so vollkommen, dass man kaum umhin kann anzunehmen, das Chlor bringe bei seiner Einwirkung auf das wässrige Cyanin die gleichen farblosen durch ozongierige und alkalische Substanzen zersetzbare Cyaninverbindungen hervor, welche das Ozon oder Bleisuperoxyd mit dem Cyaninwasser erzeugt.

Bei meiner Ansicht über die Natur des Chlores kann es mir nicht auffallen, dass dasselbe gleich dem Ozon oder Bleisuperoxyd wie auf so manche andere Materie so auch auf das wässrige Cyanin einwirke. Chlor ist für mich

ozonisirte Salzsäure (Marius-superoxyd) wie PbO_2 , ozonisirtes Bleioxyd, und wie Letzteres beim Zusammentreffen mit dem Cyanin ozonisirten Sauerstoff an den Farbstoff abtritt, so auch das Chlor, welches durch den Verlust seines Ozons zu Salzsäure reducirt wird, die ihrerseits einen Theil des vorhandenen Cyanins zu entbläuen vermag. Von der Einfachheit des Chlores ausgehend, muss man annehmen, dass bei seiner Einwirkung auf den Farbstoff Wasser zersetzt werde und der aus dieser innigen Verbindung stammende Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, welche Annahme ich aus einer Reihe thatsächlicher Gründe für höchst unwahrscheinlich halten muss.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch das Brom ähnlich dem Chlor zum Cyanin sich verhalte, z. B. die mit diesem Farbstoffe gebläueten Papierstreifen rasch bleiche, welche Entfärbung ebenfalls nicht auf einer gänzlichen Zerstörung des Cyanins beruhet, weil solche Streifen durch Schwefelwasserstoff — oder Ammoniakgas wieder gebläuet werden und zwar so, dass die durch HS hervorgerufene Färbung durch Ammoniakwirkung tiefer wird. Eben so werden die Cyaninstreifen durch die Dämpfe der Untersalpetersäure schnell gebleicht, um in Ammoniakgas sich wieder zu bläuen, welche Färbung beim Einführen der Streifen in Schwefelwasserstoffgas sich augenfälligst verstärkt, wesshalb man wohl vermuthen darf, dass mutatis mutandis die Untersalpetersäure wie das Ozon, Bleisuperoxyd, Chlor und Brom auf das Cyanin einwirke, welche Gleichheit des Verhaltens für mich nichts überraschendes haben kann, da nach meiner Ansicht alle diese Materien ozonisirten Sauerstoff enthalten.

4) Ueber das Verhalten der schweflichten Säure
zum Cyanin.

Wohl bekannt ist die kräftige Bleichwirkung, welche diese Säure auf viele organischen Pigmente und namentlich auf die blauen und rothen Blütenfarbstoffe hervorbringt wie auch die Thatsache, dass dieselben hierbei nicht zerstört, sondern dadurch gebleicht werden, dass sie mit SO_2 farblose Verbindungen eingehen; woher es kommt, dass die gebleichten Blumen sich wieder färben, sobald man durch geeignete Mittel die darin gebundene schweflichte Säure entweder austreibt (durch verdünnte stärkere Säure), oder zu SO_3 oxydirt (durch Ozon, beleuchteten Sauerstoff, ozonirtes Terpentinöl, Chlor u. s. w.), oder endlich zersetzt (durch Schwefelwasserstoffgas), wie diess von mir schon vor Jahren gezeigt worden ist.

Da obigen Angaben gemäss alle löslichen Säuren das Cyanin entbläuen, ohne es zu zerstören, so darf man sich nicht wundern, dass auch der schweflichten Säure dieses Entfärbungsvermögen zukommt; sie zeigt indessen unserm Farbstoffe gegenüber einige Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, welche um so eher bekannt zu sein verdienen, als sie die allgemeine auf die erwähnten Pflanzenpigmente bezügliche Wirksamkeit der genannten Säure auf das Anschaulichste vor Augen führen. Ein mittelst konzentrierter Cyaninlösung tief gebläuerter und nicht völlig trockener Papierstreifen wird beim Einführen in SO_2 -Gas rasch und auf das Vollständigste gebleicht; bringt man aber das weiss gewordene Papier wieder in die freie Luft, so bläuet es sich sofort auf das Tiefste, um, in das genannte Gas zurückgebracht, eben so schnell sich wieder zu bleichen, so dass man denselben Papierstreifen im Laufe einer Minute eine Anzahl von Malen weiss und blau sehen kann.

Die Ursache dieser freiwilligen Bläuung des gebleichten Papiers liegt einfach in der Lockerheit der farblosen Verbindung, welche die schweflichte Säure mit dem Cyanin eingehet und die so lose ist, dass die Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Farbstoff sich losreisst und in die umgebende Luft sich verflüchtigt, ähnlich der Kohlensäure und dem Ammoniak, welche feuchtes Lakmus- und Curcumapapier zwar röthen und bräunen, aber das trocken gewordene Papier beziehungsweise den Farbstoff wieder verlassen, so dass die Papiere von selbst wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen.

Anders verhält sich die Sache, wenn man das Cyaninpapier auch nur kurze Zeit der Einwirkung eines von der Sonne beschienenen Gemenges von SO_2 - und O-Gas aussetzt, unter welchen Umständen der Cyaninstreifen zwar auch rasch gebleicht wird, aber bald die Fähigkeit verliert, in der freien Luft von selbst sich wieder zu bläuen, welche Färbung jedoch augenblicklich durch Ammoniak u. s. w. zum Vorschein gebracht wird, damit sie in dem besonneten Gasgemenge abermals verschwinde, um nur durch Alkalien wieder hervorgerufen werden zu können u. s. f. Das zerstreute Licht wirkt zwar wie der unmittelbare Sonnenschein, selbstverständlich aber viel langsamer, während in vollkommener Dunkelheit das Cyaninpapier Tage lang in dem besagten Gasgemenge verweilen kann, ohne die Fähigkeit zu verlieren, in freier Luft sich wieder rasch zu bläuen.

Der Grund, wesshalb das dunkle Gasgemenge anders als das beleuchtete sich verhält, ist in dem Einflusse zu suchen, welchen bei Gegenwart von Wasser das Licht auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes ausübt. Wenn nämlich der dunkle wasserhaltige Sauerstoff entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam oxydirend auf SO_2 einwirkt, thut diess der Beleuchtete verhältnissmässig rasch, wesshalb in dem besonneten Gasgemenge bald

so viel Schwefelsäure sich bildet, um mit dem im Papier vorhandenen Cyanin ebenfalls eine farblose Verbindung einzugehen, aus welcher begreiflicher Weise der Farbstoff nur durch Ammoniak oder andere Alkalien wieder in Freiheit gesetzt werden kann.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, eignet sich das Cyanin wie wohl kein anderer organischer Farbstoff zu Vorlesungsversuchen, durch welche sowohl die gewöhnliche Bleichwirkung der schweflichten Säure auf Pflanzenpigmente als auch der Einfluss des Lichtes auf die chemische Wirksamkeit des Sauerstoffes in anschaulicher Weise gezeigt werden soll.

5) Ueber das Cyanin als empfindlichstes Reagens auf Säuren und alkalische Basen.

Es ist gleich zu Anfang dieser Mittheilungen bemerkt worden, dass die grosse Empfindlichkeit des Cyanins für die löslichen Säuren, durch welche seine alkoholische Lösung augenblicklich entbläuet wird, eine charakteristische Eigenschaft dieses Farbstoffes sei. Da nun nicht nur die kräftigern, sondern selbst die schwächsten Säuren, wie z. B. die Kohlen-, Boron-, Gallus-, Benzoësäure u. s. w. das durch Cyaninlösung gebläute Wasser zu entfärben vermögen und erwähntermassen der Farbstoff ein ganz ausserordentliches Färbungsvermögen besitzt, so lassen sich auch mit dessen Hülfe noch so winzige im Wasser vorhandene Spuren freier Säuren entdecken, dass dieselben durch kein anderes chemisches Mittel mehr nachgewiesen werden könnten.

Ausgekochtes destillirtes Wasser, durch Cyaninlösung noch deutlich gebläuet und von der Luft vollständig abgeschlossen, verändert seine Färbung nicht, bläst man aber durch eine Röhre nur wenig Lungenluft in die gebläute Flüssigkeit ein, so entfärbt sie sich, wenn auch nicht augen-

blicklich doch ziemlich rasch in Folge der kleinen Menge eingeführter Kohlensäure und ich füge bei, dass durch längeres Einblasen ausgeathmeter Luft oder Einführen reiner Kohlensäure schon merklich tief gebläuetes Wasser sich vollständig entfärben lässt, um selbstverständlich durch Alkalien wieder gebläuet zu werden. Alles Wasser, welches mit der (kohlendurehaltigen) atmosphärischen Luft auch nur kurze Zeit in Berührung gekommen ist, besitzt daher die Eigenschaft, noch einige Cyaninlösung zu entbläuen und natürlich hievon mehr oder weniger, rascher oder langsamer, je nach der grössern oder kleinern Menge der vorhandenen Kohlensäure. Man muss desshalb selbst das ganz frisch destillirte Wasser einige Zeit aufsieden lassen, wenn es nicht mehr entbläued auf zugefügte Cyaninlösung einwirken soll, weil schon während der Destillation das Wasser aus der von Aussen zutretenden Luft kleine Mengen von Kohlensäure aufnimmt.

Aus diesen Angaben folgt von selbst, dass Wasser durch einen Kohlensäuregehalt, welcher weder durch Kalk- noch Barytwasser sich mehr nachweisen liesse, doch noch merklich entbläued auf die ihm zugefügte Cyaninlösung einzuwirken vermöge und beifügen will ich noch, das Wasser, welches nur ein Milliontel freier Schwefelsäure enthält, eine Menge von Cyaninlösung entfärbt, durch welche ein gleicher Raumtheil säurefreien Wassers noch deutlichst gebläuet würde.

Da umgekehrt die Alkalien das durch Säuren entfärbte Cyaninwasser wieder bläuen, so lässt sich diese Flüssigkeit auch als höchst empfindliches Reagens auf die freien alkalischen Basen benützen. Werden zu einem halben Liter Wassers, das nur ein Milliontel kaustisches Kali enthält, einige Tropfen einer farblosen an Schwefelsäure möglichst armen und an Cyanin reichen Flüssigkeit (siehe weiter unten) gefügt, so färbt sich das Wasser in kurzer Zeit noch

Deutlichst violett und in gleicher Weise lassen sich natürlich noch winzigste Mengen der übrigen freien alkalischen Basen erkennen.

Dass das Thalliumoxydul gegen das durch Säuren entfärbte Cyaninwasser wie die Alkalien sich verhalte, bedarf kaum der ausdrücklichen Angabe und eben so versteht es sich von selbst, dass Wasser so arm an diesem basischen Oxyde, dass Letzteres weder durch Jodkalium noch irgend ein anderes chemisches Reagens angezeigt wird, beim Zufügen einiger Tropfen der farblosen Cyaninlösung doch noch ziemlich stark sich bläuet.

Die Löslichkeit des Bleioxydes in Wasser ist bekanntlich so schwach, dass sie früher vielfach bezweifelt wurde, aber selbst Wasser, so arm an dieser Basis, dass sie weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch sonst ein Reagens sich nachweisen lässt, wird durch die farblose Cyaninlösung noch ziemlich stark gebläuet, wie man sich hievon leicht an solchem Wasser überzeugen kann, welches man bei abgeschlossener Luft einige Zeit mit gepulvertem Massicot hat zusammen stehen lassen. Ebenso wird das mit Bittererde geschüttelte und abfiltrirte Wasser durch die säurehaltige Cyaninlösung noch deutlichst gebläuet. Noch muss ich einiger das destillirte Wasser betreffender Thatsachen erwähnen, von denen ich glaube, dass sie allgemein bekannt zu sein verdienen. Weiter oben schon ist bemerkt, dass das in einer gewöhnlichen Blase frisch destillirte Wasser noch in einem merklichen Grade einige Cyaninlösung zu entbläuen vermöge (100 Gramme Wassers etwa zwei Tropfen der konzentrirten alkoholischen Farbstofflösung), um sich beim Zufügen gelöster Alkalien wieder zu bläuen, und eben so ist erwähnt worden, dass das gleiche Wasser durch Aufkochen dieses Entfärbungsvermögen wieder verliere. Auffallend ist nun die weitere Thatsache, dass das ausgekochte und in luftdicht verschlossenen Gefässen wieder abgekühlte destil-

lirte Wasser die Eigenschaft besitzt, sich beim Vermischen mit einigen Tropfen der säurehaltigen Cyaninlösung zwar schwach aber noch deutlichst zu bläuen, was auf das Vorhandensein schwacher Spuren einer alkalischen Materie in solchem Wasser hindeutet, wie schon daraus zu schliessen ist, dass kleinste Mengen freier Kohlensäure hinreichen, um dieses Bläuungsvermögen wieder aufzuheben. Da nun mit demselben Wasser, wie oft man es auch in einer Blase destilliren mag, immer die gleichen Ergebnisse erhalten werden, d. h. das frische Destillat einige Cyaninlösung zu entbläuen und wenn aufgeköcht die säurehaltige Farbstofflösung zu bläuen vermag, so kann man kaum umhin, an das Ammoniak als Ursache des erwähnten Bläuungsvermögens zu denken. Allerdings vermag das ausgekochte Wasser mit Kali- und Sublimatlösung sich nicht mehr weisslich zu trüben, an welcher Reaction doch noch so äusserst kleine Mengen Ammoniakes im Wasser sich erkennen lassen; destillirt man aber in einer Retorte einige Liter solchen Wassers, mit einer kleinen Menge SO_3 angesäuert, bis auf etwa 40 Grammen ab, so trübt sich dieser Rest bei Anwendung des vorhin erwähnten Reagens wenn auch schwach doch noch deutlich, was zu Gunsten der Annahme sprechen dürfte, dass das aufgeköchte destillirte Wasser sein Bläuungsvermögen Spuren vorhandenen Ammoniakes verdanke.

Die Richtigkeit dieser Vermuthung scheint mir aber auch aus folgenden Thatsachen hervorzugehen. Lässt man durch destillirtes Wasser, dem ein zweitausendtel Salmiakgeistes zugemischt worden und welches deshalb durch die farblose Cyaninlösung noch tief gebläuet wird, einen Strom von Kohlensäure gehen, so tritt bald ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit weder durch die farblose Cyaninlösung gebläuet wird, noch die blaue Lösung des Farbstoffes zu entbläuen vermag, wo also die entgegengesetzten Wirkungen von Alkali und Säure einander genau aufheben. Führt man

nun noch weitere Kohlensäure in das ammoniakhaltige Wasser ein, so erlangt es bald in einem noch merklichen Grade das Vermögen, einige Cyaninlösung zu entbläuen und lässt man solches Wasser nur kurze Zeit aufsieden und in einem verschlossenen Gefäss abkühlen, so hat es die Eigenschaft wieder erlangt, durch die farblose Cyaninlösung noch merklich gebläuet zu werden, welche Eigenschaft durch abermaliges Einführen kleiner Mengen von Kohlensäure selbstverständlich wieder verschwindet.

Dass durch eine solche kurze Erhitzung des Wassers nicht alles Ammoniak aus ihm verjagt wird, zeigt die noch merklich starke milchige Trübung, welche das vorhin erwähnte Reagens in der Flüssigkeit verursacht und es ist bemerkenswerth, dass das fragliche Wasser einige Zeit im Sieden erhalten werden muss, damit es die Ammoniakreaction nicht mehr hervorbringe. Lässt sich aber auch kein Ammoniak mehr in der Flüssigkeit nachweisen, so wird sie von der farblosen Cyaninlösung doch noch merklich gebläuet und zwar etwas stärker als das reine aufgekochte destillirte Wasser; wie lange man aber auch jenes Wasser aufsieden lassen mag, immer wird es durch die farblose Cyaninlösung noch eben so sichtlich gebläuet, als das aufgekochte destillirte Wasser. Die beschriebenen Veränderungen der Wirkungsweise des mit Ammoniak versetzten Wassers hängen offenbar mit seinem bald grössern bald kleinern Kohlensäuregehalt zusammen. Beim Einleiten dieser Säure in die besagte Flüssigkeit entsteht Ammonium bicarbonat und bald wird auch ein Ueberschuss von Säure in dem Wasser vorhanden sein, so dass die Gesamtmenge dieser Kohlensäure hinreicht, nicht nur den Farbstoff, welcher durch das in der Flüssigkeit vorhandenen Ammoniumoxyd aus der schwefelsauren Cyaninlösung abgeschieden wird, entfärbt zu halten, sondern auch noch einige säurefreie Farbstofflösung zu entbläuen. Beim Erhitzen solchen Wassers geht der grössere

Theil der vorhandenen Kohlensäure nebst einigem Ammoniak weg und es vermag nun die Flüssigkeit durch den ihr verbliebenen Ammoniakgehalt aus der schwefelsauren Cyaninlösung mehr Farbstoff frei zu machen, als die Kohlensäure zu entbläuen vermag, welche durch SO_2 aus den noch vorhandenen Spuren von Ammoniumcarbonat entbunden wird, woher es kommt, dass solches Wasser mit der farblosen Cyaninlösung sich noch sichtlich bläuet.

Unterwirft man destillirtes und mit einiger Schwefelsäure versetztes Wasser in einer gewöhnlichen Blase einer abermaligen Destillation, so zeigt die übergehende Flüssigkeit nicht nur kein Bläuungsvermögen, sondern vermag im Gegentheil wie das gewöhnliche frisch destillirte Wasser noch einige Cyaninlösung zu entbläuen; hat man aber jenes Wasser nur kurz aufsieden und in einem verschlossenen Gefäss abkühlen lassen, so besitzt es wieder die Eigenschaft, sich mit der farblosen Cyaninlösung deutlich zu bläuen, aus welchen Thatsachen man schliessen möchte, dass das Wasser während seiner Destillation immer sowohl durch Kohlensäure als auch durch Spuren von Ammoniak verunreinigt werde und es daher schwierig wo nicht unmöglich sein dürfte, vollkommen chemisch reines Wasser mittelst der gewöhnlichen Destillation zu gewinnen.

Schliesslich noch einige Worte über die beiden Cyaninlösungen, welche mir bei den oben erwähnten Versuchen gedient haben. Die blaue Versuchsflüssigkeit wurde erhalten durch Auflösen eines Theiles krystallisirten Cyanins in hundert Theilen Weingeistes, was eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläute Lösung bildet. Die farblose Flüssigkeit bestand aus einem Gemisch von einem Raumtheile der alkoholischen Farbstofflösung und zwei Raumtheilen Wassers, welches ein Tausendtel Schwefelsäure enthielt.

6) Ueber einige das Cyanin betreffenden optischen und capillaren Erscheinungen.

Mittelst Cyaninlösung gebläuetes und durch irgend eine Säure wieder entfärbtes Wasser besitzt die merkwürdige Eigenschaft, bei seiner Erhitzung sich zu bläuen, um beim Abkühlen wieder farblos zu werden. Damit jedoch dieser Farbenwechsel möglichst augenfällig sei, muss zu dem säurehaltigen Wasser eben so viel Cyaninlösung gefügt werden, als sich hievon entbläuen lässt. Nach meinen Erfahrungen eignen sich zu diesem Versuche am besten die schwächern Säuren z. B. Kohlen- und Gallussäure, sehr gut aber auch die Butter- und Baldriansäure.

Bläst man in merklich stark gebläuetes Cyaninwasser so lange Lungenluft ein, bis es völlig entfärbt ist, so bläuet sich die Flüssigkeit beim Erhitzen deutlichst, um jedoch beim Abkühlen wieder farblos zu werden und lässt man solches Wasser nur kurze Zeit aufsieden, so bleibt es auch nach eingetretener Erkältung blau, weil unter diesen Umständen ein Theil der entfärbenden Kohlensäure verjagt worden. Fügt man einen oder zwei Tropfen Butter- oder Baldriansäure zu fünfzig Grammen Wassers und giesst man zu der angesäuerten Flüssigkeit so lange Cyaninlösung als diese noch vollständig entbläuet wird, so nimmt das farblose Gemisch schon vor seinem Siedpunkt eine tief lasurblaue Färbung an, welche bei gehöriger Abkühlung wieder verschwindet, um bei wiederholter Erwärmung sich abermals zu bläuen. Solches Cyaninhaltige und durch Kohlen-, Gallus-, Butter- oder Baldriansäure entfärbte Wasser in ein aus Schnee und starker Salzsäure gemachtes Kältegemisch gestellt, erstarrt bald zu einem farblosen Eise, welches bei weiterer Abkühlung anfängt, sich zu färben und bei 25—30° unter Null tief lasurblau erscheint. Lässt man dasselbe in

freier Luft sich allmählig wieder erwärmen, so wird es zusehends heller, um bei einigen Graden unter Null seine Färbung gänzlich zu verlieren und natürlich liefert das Eis beim Schmelzen ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche in der Hitze sich wieder lasurblau färbt, wobei ich noch bemerken will, dass die Anwesenheit von Kochsalz, Jod- oder Bromkalium die Bildung von blauem Eise verhindert. Wendet man anstatt der erwähnten schwächern die stärkern Säuren z. B. SO_3 zur Entfärbung des Cyaninwassers an, so bläuet es sich beim Erhitzen nur schwach, wie es auch kein blaues Eis zu bilden vermag. Woher es komme, dass das durch Buttersäure u. s. w. entbläute Cyaninwasser nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen farblos erscheint, ist schwer zu sagen. Was die Bläuung durch Erwärmung betrifft, so möchte man geneigt sein zu vermuthen, es liege die nächste Ursache hievon darin, dass die farblose Verbindung des Cyanins mit der Säure bei erhöhter Temperatur mehr oder weniger vollständig zerlegt, d. h. die Letztere vom Farbstoffe getrennt werde, welcher Vermuthung auch noch die Thatsache Raum zu geben scheint, dass der fragliche Farbenwechsel um so stärker ausfällt, je schwächer die Säure ist, welche man zur Entbläuung des Cyaninwassers anwendet, alles Uebrige sonst gleich. Man könnte daher das durch schwächere Säuren entbläute Cyaninwasser mit der wässrigen Jodstärke vergleichen, welche nahe beim Siedpunkte des Wassers sich entbläuet, weil unter diesen Umständen die lockere chemische Verbindung der Stärke mit dem Jod aufgehoben wird, um bei erfolglicher Abkühlung sich wieder zu bilden, wesshalb auch die ursprüngliche blaue Färbung wieder zum Vorschein kommt.

Dass aber das durch schwächere Säuren entfärbte Cyaninwasser auch durch starke Abkühlung gebläuet wird, scheint mir eine schwieriger, deutbare Thatsache zu sein;

denn es lässt sich doch wohl kaum annehmen, dass durch Erkältung eben so wie durch Erwärmung die Innigkeit der Verbindung zwischen Farbstoff und Säure vermindert werde und es lässt sich diess um so schwerer begreifen, als das bei dem Gefrierpunkte der besagten Flüssigkeit anfänglich sich bildende Eis noch farblos ist und erst bei weiter gehender Abkühlung sich bläuet und zwar um so tiefer, je niedriger die Temperatur wird. Da sowohl zur chemischen Verbindung als Trennung verschiedenartiger Materien ein gewisser Grad von Beweglichkeit ihrer Massentheilchen erforderlich ist, so kann man sich nicht recht vorstellen, wie in dem starren Eise der Farbstoff von der Säure sich abtrennen oder umgekehrt, wie in einem solchen Eise bei einer noch nicht zum Schmelzen desselben gehenden Temperaturerhöhung, die in der Kälte von einander getrennten Bestandtheile sich wieder vereinigen sollen.¹⁾

Da es auch für einfach geltende Körper gibt, deren Färbung mit der Temperatur sich verändert (wie diess z. B. der Schwefel und das Brom in so auffallender Weise thun, welche bei steigender Erwärmung dunkler, beim Abkühlen immer heller werden, so dass meinen frühern Versuchen gemäss bei 50° unter Null der Schwefel völlig farblos und das Brom ein nur schwach bräunlich gefärbtes Eis ist, das sicherlich bei einer noch niedrigeren Temperatur ebenfalls farblos wäre), so kann in diesen Fällen von einer

1) Die grosse Neigung des Cyanins zur Krystallisation ist vielleicht für eine künftige Erklärung des fraglichen so sonderbaren Farbenwechsels ein zu beachtender Umstand. Nach meinen Beobachtungen setzen sich aus der am Schlusse der voranstehenden Mittheilung erwähnten SO₃-haltigen Cyaninlösung nach und nach mikroskopische Kryställchen des Farbstoffes ab, was zeigt, dass derselbe wohl in Folge seiner starken Neigung zur Krystallisation, selbst von der mit ihm vergesellschafteten Schwefelsäure sich abzutrennen vermag.

vorübergehenden Zersetzung als der Ursache des Farbenwechsels natürlich nicht die Rede sein. Eben so sind viele zusammengesetzte Materien bekannt, deren Färbung mit der Temperatur wechselt und von denen wir gewiss wissen, dass sie hierbei keine Zersetzung erleiden, wie uns hiefür die Untersalpetersäure, das Quecksilberoxyd und noch viele andere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen die augenfälligsten Beispiele liefern. Die genannte Säure stellt bei 50° unter Null ein farbloses Eis und das rothe Quecksilberoxyd ein blasgelbes Pulver dar, welches bei noch niedrigerer Temperatur ohne Zweifel weiss wäre. Es könnte daher möglicher Weise die durch Erwärmung und Abkühlung verursachte Bläuung des durch schwächere Säuren entfärbten Cyaninwassers von eigentlichen Zersetzungs Vorgängen unabhängig sein und auf einer uns noch völlig unbekanntem Ursache beruhen.

Trotz der sonst so grossen Fortschritte, welche in neuern Zeiten die Optik auf mehreren ihrer Gebiete gemacht hat, sind leider bis jetzt keine Lichterscheinungen noch so wenig begriffen, als die sogenannten Absorptionsfarben. Warum das Gold gelb, das Kupfer roth, das Silber weiss sei; warum der Schwefel bei niedriger Temperatur farblos, bei höherer gelb oder dunkelroth aussehe; warum farblose Elemente gefärbte Verbindungen und gefärbte Stoffe farblose Materien bilden können, darüber wie noch über manche andern verwandten Erscheinungen wissen wir dormalen noch so viel als Nichts. Es sind Thatsachen, über welche wir eben dieser Unwissenheit halber uns nur verwundern können und doch liegt sicherlich das Verständniss dieser Lichterscheinungen noch innerhalb des Bereiches möglichen Wissens. Und wer siehet es nicht ein, dass ein solches Verständniss für die theoretische Chemie ganz insbesondere wünschenswerth und von der grössten Wichtigkeit wäre; denn so viel wissen wir denn doch schon, dass

zwischen Licht und Stoff mannigfaltigste Wechselwirkungen stattfinden, welche einmal auch nur ihrer nächsten Ursache nach begriffen, nicht fehlen können, unsere Einsicht in das Wesen der Materie namhaft zu erweitern und namentlich auch feinste chemische Vorgänge uns zu enthüllen, welche im Innern der Stoffe Platz greifen.

Was eigentlich schon früher hätte erwähnt werden sollen, will ich noch nachträglich bemerken, dass nemlich die durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wie durch Alkalien, so auch durch eine Anzahl organischer flüssiger Substanzen wieder gebläuet wird z. B. durch Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Aldehyd, Bittermandelöl, Aceton, kurz durch alle Flüssigkeiten, welche das Cyanin mit blauer Farbe aufzulösen vermögen. Lässt man einen oder zwei Tropfen der durch irgend eine Säure entfärbten Farbstofflösung in einige Gramme Weingeistes, Holzgeistes, Acetons u. s. w. fallen, so färbt sich das Gemisch blau und zwar um so tiefer, je reicher die besagte Lösung an Cyanin und je ärmer an Säure ist und unter sonst gleichen Umständen verursacht diejenige Cyaninlösung die stärkere Bläuung, welche die schwächere Säure enthält. Worauf diese bläuende Wirkung der Alkohole u. s. w. beruhet, vermag ich nicht zu sagen, vielleicht darauf, dass dieselben eine Art von Verbindung mit den Säuren eingehen und dadurch die entbläuende Einwirkung der Letztern auf das Cyanin schwächen.

Vor einigen Jahren ist von mir auf die Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass verschiedenartige im gleichen Wasser gelöste Materien mit verschiedener Geschwindigkeit durch capillares Papier wandern und dadurch Trennungen der miteinander vermischten Körper bewerkstelliget werden. In dieser Beziehung bietet die durch Schwefel-, Phosphor-, Salpeter- und Salzsäure entbläuete Cyaninlösung einige erwähnenswerthen Erscheinungen dar und ich will hier bemerken, dass die im Nachstehenden beschriebenen

Versuche mit einem Gemisch angestellt wurden aus einem Raumtheil konzentrierter Cyaninlösung und zwei Raumtheilen Wassers bestehend, welches ein Tausendtel Schwefelsäure enthielt. Hängt man über diesem farblosen Gemisch einen Streifen weissen Filtrirpapiers in der Weise auf, dass sein unteres Ende in die Flüssigkeit taucht, so wird man bald an dem über die Cyaninlösung ragenden Theile des Streifens drei capillar benetzte Zonen bemerken, von denen die oberste farblos erscheint, und keine Spur von Farbstoff oder Säure, sondern nur weingeisthaltiges Wasser enthält, die mittlere tiefblau, welche Färbung von freiem Cyanin herrührt und die untere Zone ebenfalls farblos, welche aber cyaninhaltig ist, wie daran zu sehen, dass sie mit irgend einer alkalischen Lösung bedupft, tief gebläuet wird. Nach einem halbstündigen Hängen ist der Streifen ungefähr einen Zoll hoch capillar benetzt und sind die erwähnten drei Zonen an Höhe nahezu gleich. Dieser Versuch lässt sich noch auf die einfachere Art anstellen, dass man auf ein wagrecht liegendes Stück Filtrirpapieres einen Tropfen der farblosen Cyaninlösung fallen lässt, welcher sich rasch ausbreitend schon nach wenigen Sekunden drei konzentrische Ringe bildet, von welchen der innere und äussere farblos sind, der mittlere dagegen tief gebläuet erscheint. Diese Thatsachen zeigen, dass durch die Capillarität des Papiers nicht nur eine Trennung des weingeisthaltigen Wassers von den darin gelösten Substanzen, sondern eine solche auch, wenigstens theilweise von Säure und Farbstoff bewerkstelliget wird. Mit dieser Capillaritätswirkung hängt die Eigenschaft unserer farblosen Versuchsflüssigkeit zusammen, blaue Schriftzüge zu liefern, wenn man mit derselben weisses Papier beschreibt und zwar wird, wie sich diess übrigens von selbst versteht, eine solche Schrift um so rascher sich bläuen, je grösser die Capillarität des beschriebenen Papiers ist. Auf Glas oder Porzellan bleibt die Schrift farblos.

7) Einige nähere Angaben über das Photocyanin.

Es ist in einer der voranstehenden Mittheilungen bemerkt, dass der blaue Farbstoff, welcher unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in dem durch Ozon, Bleisuperoxyd, beleuchteten Sauerstoff und Chlor gebleichten Cyaninwasser gebildet wird, von dem Müller'schen Blau schon dadurch sich unterscheidet, dass seine alkoholische Lösung durch Säuren nicht entbläuet werde. So weit die Kleinheit des mir zu Gebot stehenden Materiales es gestattete, habe ich damit eine Reihe von Versuchen in der Absicht angestellt, noch weitere Eigenschaften des fraglichen Farbstoffes kennen zu lernen, welche Arbeit zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat, bei deren Angabe ich der Kürze und seiner Abkunft wie auch merkwürdigen Entstehungsweise halber das fragliche Pigment „*Photocyanin*“ nennen will, dem Chemiker, welcher später die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ermitteln wird, es überlassend, den Namen beizubehalten oder abzuändern. Kann es sich doch vorerst nur um die Feststellung des Photocyanins als einer eigenthümlichen Verbindung handeln.

Ungleich dem Cyanin wird dessen Abkömmling durch Ozon verhältnissmässig nur langsam gebleicht, wie daraus zu ersehen, dass mit alkoholischer Photocyaninlösung gebläute Papierstreifen in eine Ozonatmosphäre, die schon in wenigen Sekunden viel tiefer gefärbte Cyaninstreifen bleicht, 25—30 Minuten verweilen müssen, bis sie völlig weiss geworden und ich will gleich beifügen, dass so gebleichtes Papier durch kein Mittel wieder gebläuet werden kann, was die völlige Zerstörung des Farbstoffes beurkundet. Man würde sich jedoch stark irren, wollte man aus diesem langsamen Bleichen auf eine grössere Beständigkeit des Photocyanins schliessen, welches nach meinen Beobachtungen im

Lichte sogar noch rascher als das Cyanin selbst sich ausbleicht, wesshalb von seiner Anwendung in der Färberei wohl keine Rede sein kann trotz der Schönheit und reinen Bläue des Farbstoffes. Der Grund dieser Zerstörbarkeit liegt ohne Zweifel in der grossen Leichtigkeit, mit der das Photocyanin unter dem Einflusse des Sonnenlichtes auch bei Abwesenheit von Sauerstoff in anderartige Materien sich umsetzt, unter welchen sich erwähntermassen ein Farbstoff befindet, der mit kirschrother Farbe im Wasser sich löst und durch Säuren entfärbt wird.

Wie man aus nachstehenden Angaben ersehen wird, ist das Verhalten des Photocyanins zum Chlor ein höchst merkwürdiges und meines Wissens bis jetzt einzig in seiner Art. Tröpfelt man zu der geistigen Lösung des Farbstoffes nicht mehr Chlorwasser, als eben zu ihrer vollständigen Entbläueung nöthig ist, so zeigt sie nur noch einen schwachen Stich ins Violette, lässt sich aber sofort wieder bläuen durch alle die chemischen Mittel, welche diese Wirkung auch auf das durch Ozon, Bleisuperoxyd und Chlor frisch gebleichte Cyaninwasser hervorbringen. Fügt man der durch Chlor entbläueten Photocyaninlösung wässrigen Schwefelwasserstoff, schweflichte Säure, Pyrogallussäure, Jodkalium u. s. w. zu, so entbläuet sich die Flüssigkeit augenblicklich, ohne dass diese Färbung durch Säuren wieder aufgehoben würde, wie auch die Alkalien die gebleichte Farbstofflösung durch violett hindurch gehend wieder blau färben. Ebenso bläuen alle die von mir untersuchten metallischen Elemente die durch Chlor entfärbte Photocyaninlösung mehr oder minder rasch je nach der Natur und dem Grade der Zertheilung des angewendeten Metalles. Uebergiesst man ein reines Thalliumstäbchen mit der gebleichten Lösung, so fängt sie sofort an erst violett und bald blau sich zu färben; in gleicher Weise wirken fein zertheiltes Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Wismuth, wie auch die edlen Metalle: Quecksilber,

Silber, Gold, Platin, Iridium und Palladium, unter welchen durch Wirksamkeit vor Allen der Platinmohr sich auszeichnet, der die gebleichte Flüssigkeit augenblicklich bläuet und ich füge bei, dass ihm in dieser Beziehung das gelöste Zinnchlorür gleichkommt. Kaum dürfte noch nöthig sein zu bemerken, dass durch Photocyaninlösung erst gebläuet und dann in einer Chloratmosphäre gebleichte Papierstreifen beim Einführen in HS- oder SO₂-Gas sich augenblicklich wieder bläuen.

Unsere durch Chlor gebleichte Farbstofflösung bläuet sich aber auch ohne Anwendung eines chemischen Mittels: langsam in vollkommener Dunkelheit, ziemlich rasch in starkem zerstreuten und sehr schnell in dem unmittelbaren Sonnenlichte. Fügt man zu tief blauer Photocyaninlösung nicht mehr Chlorwasser als eben zu ihrer vollständigen Entbläuung erforderlich ist, so wird diese Flüssigkeit beinahe in demselben Augenblicke, wo das unmittelbare Sonnenlicht auf sie fällt, anfangen sich sichtlich zu färben, um schon nach 20—25 Sekunden tief gebläuet zu erscheinen, so dass es kaum eine andere Substanz geben dürfte, welche diesen Grad von Empfindlichkeit gegen das Licht zeigt. Eine gleiche Bläuung ebenfalls durch Violett hindurch gehend tritt auch ohne alle Mitwirkung des Lichtes ein, wenn die gebleichte Photocyaninlösung bis zu ihrem Siedpunkte erhitzt und kurz auf dieser Temperatur erhalten wird. Wodurch aber auch immer diese Flüssigkeit wieder gebläuet werden mag, so wird sie durch Chlor wieder entfärbt, um bei Anwendung der vorhin erwähnten Mittel sich abermals zu bläuen, was in hohem Grade wahrscheinlich, wo nicht gewiss macht, dass die unter so verschiedenen Umständen auftretende Bläuung von einer Ausscheidung unveränderten Photocyanins herrühre.

Alle die in dieser Mittheilung angeführten Thatsachen scheinen mir zu der Annahme zu berechtigen, dass die an-

fänglich durch das Chlor bewirkte Entbläuung des Photocyanins auf die Bildung einer farblosen Verbindung zweier Materien miteinander beruhe, in welcher der Salzbildner noch in einem beweglichen Zustande sich befindet, d. h. auf andere chlogierige Substanzen übertragbar ist. Da nun sämtliche Materien, welche die gebleichte Farbstofflösung zu bläuen vermögen, auch die Fähigkeit miteinander theilen, mehr oder minder begierig Chlor aufzunehmen, so erkläre ich mir die durch sie bewerkstelligte Färbung durch die Annahme, dass dieselben der farblosen Photocyaninverbindung Chlor entziehen und dadurch den gebundenen Farbstoff unverändert wieder freimachen.

Was die durch das Sonnenlicht verursachte Wiederbläuung der gebleichten Flüssigkeit betrifft, so liegt nach meinem Dafürhalten der Grund hievon in dem bekannten Einflusse, welchen das Licht auf das freie Chlor und Wasser ausübt und der darin besteht, beide Materien zur Umsetzung in Salzsäure und Sauerstoff zu bestimmen. Da nun die durch chlogierige Substanzen bewirkte Bläuung zu dem Schlusse führen muss, dass das Chlor in der farblosen Photocyaninverbindung noch als solches, d. h. in einem übertragbaren Zustand enthalten sei, so darf man wohl annehmen, dass so beumständetes und unter den erregenden Einfluss des Lichtes gestelltes Chlor wie das Freie zum Wasser sich verhalten also mit Letzterm ebenfalls in Salzsäure und Sauerstoff sich umsetzen könne, durch welchen Vorgang selbstverständlicher Weise das Photocyanin in Freiheit gesetzt werden müsste. Dass aber der unter diesen Umständen freiwerdende Sauerstoff (stamme derselbe nach meiner Ansicht von der oxydirten Salzsäure oder nach der herrschenden Lehre vom Wasser her) auf einen Theil des vorhandenen Farbstoffes zerstörend einwirke, ist schon an und für sich sehr wahrscheinlich, zu welcher Vermuthung aber noch insbesondere die Thatsache berechtigt, dass die

durch Chlor erst gebleichte und durch das Sonnenlicht wieder gebläute Photocyaninlösung nicht mehr ganz die Tiefe ihrer ursprünglichen Färbung zeigt und bei der gleichen Lösung, die mehrere Male hintereinander durch Chlorwasser entbläuet und durch das Sonnenlicht wieder gebläuet worden, die folgende Färbung immer um ein Merkliches schwächer ausfällt, als die unmittelbar vorangegangenen, so dass durch ein fünf- oder sechsmaliges Bleichen und Wiederbläuen die Flüssigkeit so verändert wird, dass sie kein Photocyanin mehr enthält, d. h. durch Licht oder irgend ein Anderes der erwähnten Mittel sich nicht mehr bläuen lässt, in welchem Zustande sie eine schwach kirschrothe Färbung zeigt. Die durch Erhitzung der frisch durch Chlor gebleichten Photocyaninlösung wieder hervorgerufene Bläue erkläre ich mir durch die Annahme, dass auch unter diesen Umständen das bewegliche mit dem Farbstoffe verbundene Chlor bestimmt werde, mit Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen, welcher Letztere ebenfalls oxydirend auf einen Theil des vorhandenen Farbstoffes einwirken dürfte.

Wie sich diess zum voraus erwarten liess, verhält sich ähnlich dem Chlor auch das Brom zum Photocyanin, wie schon aus der Thatsache erhellt, dass die mit der geistigen Farbstofflösung gebläueten Papierstreifen selbst in einer schwachen Bromatmosphäre sich rasch bleichen, um in HS- oder SO₂-Gas eingeführt, wieder sofort gebläuet zu werden und eben so wird die durch schwaches Bromwasser entfärbte Photocyaninlösung vom Thallium, Jodkalium, Zinnchlorür u. s. w. wieder gebläuet. Auch durch Jodwasser lässt sich die Farbstofflösung entbläuen und durch SO₂ wieder färben, welche Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass das Brom und Jod mit dem Photocyanin Verbindungen einzugehen vermögen, ähnlich denen, welche das Chlor mit dem Farbstoffe hervorbringt.

Schliesslich noch einige nähere Angaben über die von mir befolgte Methode der Darstellung des Photocyanins, welches mir zur Anstellung der oben beschriebenen Versuche diente. Ein Gemisch von hundert Theilen Wassers und zehn Theilen konzentrierter alkoholischer Cyaninlösung (1 Proc. Farbstoff enthaltend) wurden mit drei bis vier Theilen Bleisuperoxydes bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammengeschüttelt, bis die Flüssigkeit vollkommen entbläuet war, was schon im Laufe weniger Sekunden erfolgte. Die abfiltrirte völlig farblose und klare Flüssigkeit wurde der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt, unter welchen Umständen sie sofort anfieng, sich gelblich zu trüben, um bei fortdauernder Lichteinwirkung bald wieder klar zu werden und sich dann zu bläuen. Hatte die Färbung der Flüssigkeit eine merklich starke Tiefe erlangt (was bei kräftiger Besonnung schon nach 25—30 Minuten der Fall ist), so wurde sie auf ein doppeltes Filtrum gebracht, um das ausgeschiedene Photocyanin zurück zu halten. Das klare und licht kirschroth gefärbte Filtrat liess man abermals bis zur tiefen Färbung besonnen, welche von weiter ausgeschiedenem Farbstoff herrührt, den man wieder durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit trennte. Wurden diese Operationen fünf- oder sechsmal wiederholt, so schied sich bei weiterer Besonnung kein Photocyanin mehr aus der Flüssigkeit aus und zeigt diese nun eine zwar nicht tiefe aber doch noch ziemlich lebhaft kirschrothe Färbung, welche durch Säuren aufgehoben und durch Alkalien wieder hergestellt wurde. Das wiederholte Besonnen und Filtriren hatte zum Zwecke, das gebildete Photocyanin möglichst dem um- oder zersetzenden Einflusse des Lichtes zu entziehen, durch welchen Kunstgriff man eine grössere Menge des Farbstoffes gewinnt, als erhalten würde, wenn man das durch Bleisuperoxyd gebleichte Cyaninwasser ununterbrochen der Einwirkung des Sonnen-

lichtes so lange ausgesetzt sein liesse, bis aus der Flüssigkeit kein Photocyanin mehr ausgeschieden würde. Zum Schlusse muss ich noch der bemerkenswerthen Thatsache erwähnen, dass die Anwesenheit kleiner Mengen freier Säuren und Alkalien wie in dem durch Ozon, so auch in dem durch Bleisuperoxyd, beleuchteten Sauerstoff oder Chlor gebleichten Wasser die Bildung des Photocyanins verhindert.

Wie lückenhaft nun auch die voranstehenden Angaben über das Cyanin und Photocyanin noch sein mögen, so lassen sie uns doch schon die beiden Farbstoffe als höchst merkwürdige Körper erscheinen, welche wohl verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf sich zu ziehen. Ich wenigstens kann mich der Ansicht nicht erwehren, dass weitere Untersuchungen dieser Materien zu Ergebnissen führen werden, welche für die theoretische Chemie von nicht geringer Bedeutung sein müssen. Die ungewöhnliche Entstehungsweise des Photocyanins und die Fähigkeit dieses sonst so leicht zerstörbaren Farbstoffes, mit dem Chlor eine farblose Verbindung einzugehen, aus welcher derselbe unverändert sich wieder abscheiden lässt, sind Thatsachen, welche, von allem Uebrigen abgesehen, allein schon die wissenschaftliche Neugierde des chemischen Forschers auf das Stärkste reizen und ihn zu weitren Untersuchungen so merkwürdig eigenthümlicher Verhältnisse anspornen müssen.

Herr Kuhn übergibt der Klasse die Abhandlung des Hrn. K. Fritsch in Wien:

„Die Eisverhältnisse der Donau in Oesterreich ob und unter der Enns und Ungarn, in den Jahren 18^{51/52} bis 18^{60/61}“, (Wien 1864. 4^o) und berichtet darüber in Folgendem.

Die Grundlagen für die vorliegende mühevollen Arbeit,