

höheren Gehaltes an freien Wasserstoffionen dagegen ungünstiger beurteilt werden als das von uns untersuchte Neradol D.

Die höhere Beständigkeit der im Neradol ND und im Ordoval G vorliegenden Sulfonsäuren gegen Wasserstoffionen bedeutet unter allen Umständen einen günstigen Fortschritt. Liegt es doch auf der Hand, daß bei einer in technischen Präparaten kaum vermeidbaren Schwankung der Konzentration freier Wasserstoffionen unter deren Einfluß nachträglich eine desto weitergehende Zersetzung der gebildeten Sulfonsäure stattfinden muß, je höher die Wasserstoffionenkonzentration des Präparates einerseits, und je unbeständiger die vorliegende Sulfonsäure gegen Wasserstoffionen andererseits ist.

Trotzdem sich die Wissenschaft über die Theorie des Gerbereiprozesses²²⁾ noch nicht ganz im klaren ist, so muß selbst vom rein chemischen Standpunkte aus gesagt werden, daß uns künstliche Gerbstoffe, wie auch Stiasny²³⁾ gezeigt hat, nachgerade unentbehrlich sind. Der Weg aber, den E. Fischer²⁴⁾ bei seinem Aufbau künstlicher Gerbstoffe, von ihm Depside genannt, auch auf diesem Gebiet mit großem Erfolg betreten hat, wird uns zweifelsohne Produkte liefern, die mit den pflanzlichen Naturprodukten bezüglich gerbender und einiger anderer weniger bemerkenswerter Eigenschaften nicht nur Ähnlichkeit haben, sondern die mit den vegetabilischen Gerbstoffen wesensgleich sein werden. Mit solchen synthetischen Kunststoffen werden wir allerdings eine der Loh- bzw. Extraktgerbung am nächsten stehende Lederbildung erreichen.

Die Wichtigkeit der Abwesenheit freier Schwefelsäure, besonders in solchen Ledern, die wie Militärschuhzeug sehr lange lagern müssen, bevor sie in Gebrauch genommen werden, ist allgemein bekannt.

Die von uns bei früheren Untersuchungen ausgeführten quantitativen Bestimmungen der freien Schwefelsäure nach den Angaben und Verbesserungen der Methode von Balland und Maljean²⁵⁾ führten stets zu übereinstimmenden Ergebnissen. Inzwischen wurde nun eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der freien Schwefelsäure von Strunk und Matthes²⁶⁾ veröffentlicht, nach der wir neuerdings arbeiten. Die Unzulänglichkeit der übrigen zahlreichen Methoden²⁷⁾ ist hinreichend bekannt.

Da alle schwefelhaltigen Gerbstoffe bei der Oxydation Schwefelsäure liefern, aber nicht alle schwefelhaltigen Gerbstoffe einwandfrei nachgewiesen werden können, ist den in Tafel I aufgeführten Werten für freie Schwefelsäure nur bedingter Wert beizumessen²⁸⁾.

Es möge nun aber auch noch die Frage aufgeworfen werden, ob die bisher üblichen Methoden der Bestimmung der freien Schwefelsäure auch nur grundsätzlich richtig sind. Von den Bedenken, betreffend den einwandfreien Nachweis künstlicher schwefelhaltiger Verbindungen ganz abgesehen, glauben wir dies verneinen zu müssen, solange nicht durch umfassende Versuche das Gegenteil bewiesen wird. So sind uns z. B. keine Angaben oder gar experimentelle Grundlagen darüber bekannt, in welcher Form die aus einer wässrigen Lösung freier Schwefelsäure in Leder übergegangene Schwefelsäure sich dort vorfindet. Zweifellos kann die aufgenommene Schwefelsäure ebensowohl eine chemische Bindung mit organischen Substanzen eingehen, wie es denkbar ist, daß sie durch einfache Adsorption von den Molekülen gewisser Lederbestandteile festge-

²²⁾ H. R. Procter, Collegium 1916, 421—423, Chrom- und Aldehydgerbung.

²³⁾ B. Kohnstein, Chem.-Ztg. 38, 518 [1914]. — W. Faktion, Chem. techn. Repertorium, 1916, Nr. 111, 463. Über das Wesen der Gerbung. Angew. Chem. 31, I, 102 [1918]. — Joh. v. Schröder, Zur Kenntnis d. Gerbeproz., Dresden 1909, Sonderausgabe aus den Kolloidchem. Beiheften.

²⁴⁾ E. Fischer, Ber. 45, 915, 2709 [1912]. Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe; Ber. 41, 2875 [1908]; 42, 215 1915 [1909]; Liebigs Ann. 372, 32 [1910]; Chem.-Ztg. Repert. 1908, 563; 1909, 102, 234.

²⁵⁾ Compt. rend. 119, 913. Grasser, Handbuch für gerberei-chemische Laboratorien 1914, 338. — Paebler-Sluyter, Collegium 1901, 132, vgl. auch Veröffentlich., Heft 62, H. Strunk, S. 13—14; Jalade, S. 18.

²⁶⁾ Angew. Chem. 31, I, 61—62 [1918].

²⁷⁾ Meunier, Collegium 1906, 15, 296. — Rehbein, Ledertechn. Rundschau 5, 97 [1913]; Collegium 1913, 300. — Jean, Chem.-Ztg. 1893 S. 317 u. 1895 S. 26. — Kohnstein, Collegium 1911, 314.

²⁸⁾ Vgl. Strunk, Veröffentlichungen des Militär-Sanitäts-Wesens 1914, Heft 62, 1; 1918, Heft 72, 1. Die erstere Arbeit Strunks in Heft 62 war bei Abfassung der vorstehenden Abhandlung leider übersehen worden, worauf uns Herr Dr. Strunk auf die Einsendung unseres Manuskriptes hin vor Erscheinen von Heft 72 aufmerksam gemacht hat.

halten wird und so den allgemeinen, bei Kolloiden beobachteten Gesetzmäßigkeiten folgt. Dabei muß es als durchaus möglich erscheinen, daß die neu entstandenen schwefelsäurehaltigen Kolloide reversiblen oder irreversiblen Charakter haben, so daß beim Auslaugen mit Wasser im ersten Fall Solbildung der schwefelsäurehaltigen Kolloidkomplexe eintreten, im zweiten Fall dies nicht erfolgen würde. Schließlich bleibt noch dahingestellt, inwieweit diese reversiblen Kolloide durch das Wasser bis zur Abspaltung freier Schwefelsäure hydrolysiert werden. Tatsache ist z. B., daß es uns bei einem mit Neradol gegerbten Leder nicht gelungen ist, durch Dialyse gegen wässrige Kongoldlösung nach der Vorschrift von Paebler²⁹⁾ Wasserstoffionen nachzuweisen.

Hiernach halten wir die Prüfung von Leder auf solche Stoffe, welche seine Haltbarkeit bei langem Lagern zu beeinträchtigen geeignet sind, für weit komplizierter, als im allgemeinen angenommen wird. Nur sehr eingehende Forschungen dürften hier zum Ziele führen. [A. 157.]

Aus dem Briefwechsel Liebig's an Heinrich Rose¹⁾.

Mitgeteilt von Prof. R. HENNEBERG, Berlin.

(Eingeg. 19./11. 1918.)

Die beiden folgenden Briefe Liebig's an den Berliner Chemiker Heinrich Rose dürften als besonders charakteristisch für die impulsive Mitteilungsart Liebig's und zugleich für seine vornehme Gesinnung in den Kreisen der deutscher Chemiker auch heute noch ein besonderes Interesse erwecken.

Über die in dem ersten Briefe behandelten analytischen Fragen ist in der Liebigbiographie von Jacob Volhard (Leipzig 1909, Joh. A. Barth, zweiter Band, S. 276—280) im Abschnitt Cyanverbindungen alles Nähere mitgeteilt worden. Der Hinweis auf diese Stelle dürfte somit hier genügen.

Von weit allgemeinerem Interesse erscheint der zweite Brief, in dem sich Liebig gegen den Vorwurf der Geldmacherei verteidigt, als habe er mit seinem in Wasser unlöslichen „Patentdünger“, den er aus löslichen, an sich bereits als Düngemittel wirkenden Stoffen auf Grund einer irrigen Theorie hergestellt hatte, in erster Linie sich große Einkünfte verschaffen wollen. In dem Kapitel „Der Patentdünger“ hat Volhard (Bd. I, S. 32—47) diese für Liebig an wissenschaftlichen Enttäuschungen wie an persönlichen erheblichen Ausgaben reiche Zeit geschildert. Liebig hat jedenfalls mit seinem Patentdünger auf einem Grundstück bei Gießen, der jetzigen Liebigshöhe, keine sehr glänzenden Erträge erzielen können, und die Mißerfolge anderer Landwirte haben zeitweise sogar den Liebig'schen Lehren starker Abbruch bei den Praktikern getan.

Gießen, 6. Dec. 1841.

Meinen herzlichsten Dank für Deinen gut gemeinten Brief, worin Du mich ja schrecklich zurückweist, ich bin gar nicht so heftig, als Ihr alle glaubt, und denke nicht daran, irgend etwas außerordentliches persönlich zu nehmen und die Leute herunterzumachen, die nicht meiner Meinung sind. Wer Euch nur dieses Zeug in den Kopf setzt?

Der Zweck meines heutigen ist hauptsächlich, um Dich zu fragen, ob ein Zeugnis von mir an Dr. Hagen gegeben (er wünscht es) ihm in Deiner Bewerbung nicht eher schadet als nützt, ich bin so verrufen in der großen Stadt Berlin, daß ich wirklich fürchten muß, einen Freund zu verlieren, wenn ich ihn lobe. Sage mir also umgehend, was ich tun soll, damit ich nicht noch länger verschiebe, Dr. Hagen zu antworten.

Du erhältst im Laufe dieser Woche einen und in der nächsten einen zweiten Aufsatz über Tierphysiologie, in welchen ich das Gebiet derselben, soweit es chemisch ist, umzukippen hoffe.

Von Herzen

Dein

Just. Liebig.

²⁹⁾ Collegium Nr. 572 S. 404.

¹⁾ Die Briefe verdanke ich der Enkelin Rose's, Baronin v. d. Bussche, geb. Karsten; für Literaturnachweise bin ich Herrn Prof. H. Großmann zu Dank verpflichtet.

Ich habe eine Reihe von Versuchen über Cyankalium angestellt in der Absicht, um einige Anwendungen in der chemischen Mineralanalyse zu machen. Dieser Körper ist eine der mächtigsten Reduktionsmittel, nach dem Kalium das stärkste, was ich kenne, ja es kann in den meisten Fällen das Kalium oder Natrium ersetzen. Wenn man Eisenoxid, Bleioxid, Kobalt-, Nickel-, Antimon-, Zinn-oxid mit Cyankalium zusammenschmelzt, so erhält man die schönsten Reguli unter einer Schlacke, welche reines cyansaures Kali ist, ebenso wird Schwefelantimon, Schwefelzinn sowohl vor dem Löthrohr als in Tiegeln mit der unglaublichsten Leichtigkeit reduziert. Die wichtigste Anwendung davon habe ich zur Trennung des Kobalts und Nickels davon gemacht, ich darf Dir nun sagen, daß eine Auflösung von Cyannickel in Cyankalium auf die vollständigste durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, während keine Spur von Cyankobalt aus einer Auflösung in Cyankalium durch Säuren niedergeschlagen wird. Wenn man eine Mischung hat von Kobalt und Nickel, schlägt sie durch Cyankalium nieder und setzt einen Überschuß zu, so daß der Niederschlag sich wieder auflöst, so hat man in der Lösung Cyannickel-Kalium, und Kobaltoyanidkalium (das Gmelinsche Salz); durch Zusatz einer Säure fällt daraus Cyannickel und gleichzeitig Kobaltoyanid-Nickel nieder, wird der Niederschlag nach dem Anwaschen mit Ätzkali gekocht, so löst sich aller Kobalt als Kobaltoyanidkalium auf, während reines kobaltfreies Nickeloxyd zurückbleibt. Zur Trennung des Chromoxyds vom Eisen sättige ich die Auflösung mit Schwefelwasserstoff (um gewiß zu sein, daß alles Fe als Oxydul darin ist), schlage mit Cyankalium nieder, setze einen Überschuß zu und erhitze, wo sich alles Eisen als Blutkugelsalz löst, während Chromoxyd zurückbleibt.

Das zu diesen Versuchen angewandte Cyankalium erhält man am schönsten auf folgende Art:

Man erhitzt eine Mischung von gleichen Atomgewichten trockenem Ferrocyankalium und kohlensaurem Kali (8 Teile Ferrocyankalium auf 3 Teile kohlensaures Kali) in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen, gibt wenn die Masse ruhig fließt, stärkeres Feuer, zuletzt Rotglühhitze, bis sie im Tiegel nicht mehr schwarz, sondern bis auf den Boden hin flüssig und durchsichtig wie Wasser ist. Man gießt sie dann in ein silbernes Gefäß ab, wo sie blendendweiß und eisenfrei krystallisiert. Auf dem Boden des Tiegels findet sich fest anhängend ein Schwamm von reinem geschmeidigen Eisen. Dieses Cyankalium enthält auf

5 Atome Cyankalium
1 „ cyansaures Kali.

Das cyansaure Kali läßt sich schlechterdings nicht vermeiden, selbst wenn man Kohle zu der ursprünglichen Mischung tut, was daher kommt, daß das Cyankalium ein stärkeres Reduktionsmittel ist als Kohle.

Dein Dich liebender

Just.

Gießen, den 12. Febr. 1848.

Mein teurer Heinrich. Eine charitable Seele hat mir hinterbracht, daß Du Dich in einer Gesellschaft über zwei Dinge, die man mit meinem Namen in Verbindung gebracht, auf eine für mich nicht sehr schmeichelhafte Weise ausgesprochen hast. Dies ist die Veranlassung des heutigen Briefes. Die zwei Dinge sind zwei Spekulationen, die ich gemacht haben soll, eine Mineraleidung- und eine Chinoidinspekulation. Es liegt mir zwar wenig daran, was der große Haufe über mich spricht, aber auf die gute Meinung meiner Freunde weiß ich den gehörigen Wert zu legen. Ich erkläre Dir hiermit, daß ich weder mit einer Mineraleidung-Gesellschaft-Fabrik, noch mit einem Chinoidinkauf-Verkauf oder Handel als Teilhaber oder Unternehmer in Beziehung stehe. Ich leugne aber nicht, daß ich mich selbst törichter Weise in den Ruf eines wissenschaftlichen Geldmachers gebracht habe, was ich mein Lebenlang zu bereuen Ursache habe. Der vormalige Lordmayor in Liverpool schlug mir vor einigen Jahren vor, mich mit ihm in einem Düngergeschäft zu beteiligen, und er schwatzte mir so viel von den Millionen vor, die für mich dabei abfallen würden, daß meine ganze Habeucht damals rege wurde. Die Idee, ein großes Problem in der Agrikultur praktisch zu lösen und dabei ungeheuer reich zu werden, führte mich zu einigen Versuchen, deren wichtigstes Resultat die Entdeckung sehr schwer löslicher Verbindungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk war. Damit war aber das ganze Interesse an dieser Geschichte

für mich erschöpft. Ich gab die Vorschriften, die ich für die besten hielt, forderte die Landwirte Englands auf, sie zu prüfen, aber ich bekümmerte mich nicht weiter darum. Als ein wirklicher Vertrag oder Verband zur Sprache kam, trat ich zurück, ich habe keinen roten Heller für meine Bemühungen empfangen noch jemals zu empfangen. Ich möchte wohl gern ungeheuer reich sein, aber der Gelderwerb setzt keine Fiber meines Wesens in Bewegung. Es verhält sich damit wie mit meiner Liebhaberei zum Käse, den ich in der Idee außerordentlich gern esse, und wenn ich ihn habe, so esse ich ihn nicht.

Was das Chinoidin betrifft, so habe ich mir nur eine große Unklugheit vorzuwerfen. Ich hielt die Bekanntmachung meines Aufsatzes darüber zurück, um einem Eleven von mir namens Bulwik²⁾ in London, der mit der Entdeckung der gleichen Zusammensetzung mit dem Chinin durch meinen Assistenten Dr. Hofmann bekannt geworden war, Gelegenheit zu geben, sich damit vor dem bevorstehenden Untergange zu retten. In Gemeinschaft mit anderen hat er diese Sache zum Nachteil meiner ausgebeutet; ich gebe Dir aber mein Wort, daß ich für diesen Dienst keinen Heller empfangen noch zu empfangen habe, daß ich kein Chinoidin für meine Rechnung gekauft oder verkauft habe. Alles, was hierüber geschwätzt wird, ist ganz dummes Zeug.

Was die Mineralwasseranalyse betrifft, die man mir auch als Gelderwerb zum Vorwurf macht, so kann Dir Dr. Bensch oder irgend einer meiner früheren oder jetzigen Assistenten sagen, daß diese Assistenten das ganze Honorar dafür unverkürzt empfangen. Im übrigen, lieber Heinrich, hätte ich gedacht, daß Du mich genau genug zu beurteilen wüßtest, um Geschwätzen dieser Art, statt einzustimmen, zu begegnen. Ich habe in den 365 Tagen, aus denen das Jahr besteht, gar viele dumme, einfältige und verwerfliche Gedanken, aber den Menschen soll man nur nach seinen Handlungen beurteilen und diese nur, wenn man sie wirklich kennt. Im übrigen bleibe ich wie immer

Dein Dich aufrichtig liebender

Dr. Just. Liebig.
(A. 188.)

Entgegnung auf die Berichtigung von Schwalbe zum Ansatz von Heuser und Haug

„Über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh.“¹⁾

Infolge der politischen Verhältnisse komme ich erst heute zu folgender Entgegnung:

Haug und ich konnten die Schlußfolgerungen, welche wir aus der Untersuchung am Stroh und am Strohzellstoff ableiteten, für Holzcellstoffe nicht gut ziehen, bevor wir nicht experimentelle Untersuchungen auch an diesem Rohstoffe angestellt hatten, und zwar nach den bei Stroh und Strohstoffen angewandten besondern Methoden, da uns die bisherigen in der Literatur verzeichneten Ergebnisse nicht genügten. Erst die neueren Untersuchungen Schwalbes, wie sie in seiner Abhandlung über Holzcellstoffe niedergelegt sind, offenbarten die Analogie mit dem Holzcellstoff. Ich muß mich nun allerdings dagegen verwahren, daß ich Schwalbe den Vorwurf der Entlehnung gemacht hätte. Einen solchen wird beim besten Willen niemand aus meinem Nachwort herausgelesen haben. Auch die gefugte Absicht hierzu lag mir fern. Ich habe auch keine Prioritätsansprüche auf die Schlußfolgerungen für Holzcellstoffe gestellt und stelle sie auch nicht. Ich nehme diese Priorität nur für Stroh und Strohcellstoffe in Anspruch, wofür sie ja auch nicht bestritten wird. Was ich gewünscht und für richtig gehalten hätte, ist lediglich dies, daß die Abhandlung von Schwalbe entsprechende Hinweise darauf gebracht hätte, daß eine Reihe von Tatsachen, welche von ihm an Holzcellstoffen gefunden wurden, vorher von Haug und mir bereits an Strohcellstoffen festgestellt worden waren, selbst unter dem Umstande, daß eine Reihe der Schlußfolgerungen bereits in der Dissertation von Johnson niedergelegt sind.

Prof. Dr. Emil Heuser.
(A. 42.)

²⁾ Der Name ist nicht mit Sicherheit zu entziffern.

¹⁾ Angew. Chem. 31, II, 216 [1918].