Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern

Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern

Band: - (1896)

Heft: 1399-1435

Artikel: Neue chemische Verbindungen hergestellt bei hohen Temperaturen und ihr Zusammenhang mit den modernen Anschauungen

Autor: Rossel, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-319082

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

A. Rossel.

Neue chemische Verbindungen[1])

hergestellt bei hohen Temperaturen und ihr Zusammenhang mit den modernen Anschauungen.

I.

Die Grundsätze der modernen Chemie wurden am Ende des letzten Jahrhunderts festgestellt. Nachdem Priestley zum ersten Mal am 1. August 1774 den Sauerstoff aus Metalloxyden rein darstellte, ein Gas, das durch die Arbeiten von Lavoisier als einfacher Körper erkannt wurde als Ursache des Verbrennungsprozesses, zeigte im Jahr 1781 Cavendish, dass das Wasser aus einer chemischen Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff besteht; er leistete den Beweis, dass der Stickstoff als indifferenter Körper in der Luft den Sauerstoff begleitet. Damit verschwand die Theorie von Aristoteles, dass Wasser, Erde, Feuer und Luft Elemente seien.

Jm Jahre 1782 zeigte ein sächsischer Chemiker, Wenzel, dass bestimmte Mengen von Säuren immer die gleiche Menge von Basen binden zur Erzeugung von Salzen.

Richter befestigte diese Anschauung und im Jahr 1802 wurde von Fischer die erste Aequivalenttafel aufgestellt. Der bekannte Streit zwischen Berthollet und Proust hatte zur Folge, dass eine grössere Anzahl von Verbindungsgewichten der Elemente genau bestimmt und die Grenze zwischen chemischen Verbindungen und Mischungen genau festgestellt wurde.

Gestützt auf die eroberten Thatsachen entdeckte Dalton 1808 das Gesetz der multiplen Proportionen. Dalton bestimmte das relative Gewicht, mit welchem ein Element mit einem zweiten Element verschiedene Verbindungen eingehen kann; er vereinfachte die chemischen Formeln und Gleichungen durch Einführung der Symbole.

[1]) Calciumcarbid, Phosphoraluminium, Magnesiumstickstoff, Künstliche Diamanten. Ursachen vulkanischer Eruptionen.

Berzelius vervollständigte die Arbeiten Daltons, indem er die Electrochemie gründete, und durch Einführung der chemischen Zeichen, die gegenwärtig noch gebräuchlich sind. Humboldt und Gay-Lussac, dann Avogadro haben die Verhältnisse zwischen Volumen und Gewichten der Elemente eingehend studirt, und die noch geltende Ansicht über Atom und Molecül festgestellt. Es entstanden die allgemein bekannten Gleichungen, nach welchen sowohl nach Volumen, wie nach Gewicht die chemischen Prozesse übersetzt werden. Vor 20 Jahren hat Stass durch äusserst genaue Messungen die bestehenden Theorien bestätigt und befestigt.

Alle diese genialen Arbeiten hatten nun zur Folge:

1° Die Entdeckung der Elemente oder einfachen Körper, die Feststellung der relativen Gewichte und Volumen, mit denen sie Verbindungen eingehen, und die moderne Schreibweise der Formeln und Gleichungen.

2° Das Gesetz der einfachen und das Gesetz der multiplen Proportionen.

In der nächsten Periode sind in der *rein theoretischen* Chemie keine Fortschritte von grosser Bedeutung gemacht worden; die Chemie ist eine *experimentale Wissenschaft* geblieben, deren bedeutende Resultate sich auf die genannten Gesetze stützen. Eine genügende Erklärung für die Bildung sämmtlicher chemischer Verbindungen existirt nicht, und wir erwarten noch den genialen Mathematiker, der die errungenen Thatsachen in endgültige, chemische Gesetze einreihen wird. — Die ausserordentlich grosse Anzahl von Thatsachen hat zu ganz besondern Ansichten geführt, die wir nicht als *Gesetze*, sondern als *Hypothesen* bezeichnen müssen.

Gerhardt hat die «*Typentheorie*» aufgestellt, die, bald als ungenügend erkannt, Kékulé, den Grossmeister der organischen Chemie, veranlasste, die *Valenz-Hypothese* anzunehmen. Es wurde den Elementen ein bestimmter Werth, unabhängig vom Atomgewicht, zugeschrieben, mit welchem sie in Verbindung gehen. Der Kohlenstoff wurde als vierwerthig erkannt und angenommen, dass die Kohlenstoffatome unter sich in offenen und geschlossenen Ketten Verbindung eingehen können, unter der Bedingung, dass die freien Valenzen durch den einwerthigen Wasserstoff, den zweiwerthigen Sauerstoff oder den drei- und fünfwerthigen Stickstoff gesättigt seien. Das Resultat dieser Spekulation war die Gründung der Constitutionsformen der Kohlenstoffverbindungen, welche *endgültig* die Bildung komplizirter Atomgruppen

zu erklären zwar nicht genügt, doch dazu beitrug, die Entwicklung der organischen Chemie mächtig zu fördern. Die Valenztheorie ist eine Hypothese und nicht eine Theorie im wahren Sinne des Wortes, da, sobald man die Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs verlässt, keine genügende Erklärung für eine Anzahl chemischer Verbindungen gegeben werden kann. Schon die einfache Verbindung Kohlenoxid kann durch die Valenztheorie nicht erklärt werden. Ganz unerklärt bleiben die fünf Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, wenn auch hier spekulative Forscher versucht haben, diese in eine annehmbare Theorie einzureihen. — Gewisse moderne chemische Formeln, ebenso bestechend in ihrer Entwicklung wie unerwiesen, wurden zur Genüge und zum Ueberfluss aufgestellt.

An der Entwicklung der Werthigkeitstheorie und der rationellen Formel (Strukturlehre) betheiligten sich dagegen eine grosse Anzahl genialer Forscher, die dem Ausbau der organischen Chemie grosse Dienste leisteten. Berthelot ging vom Acetylen aus, um durch Synthese organische Verbindungen herzustellen. Græbe und Liebermann sind unsterblich geworden durch die synthetische Herstellung des Alizarins aus Anthraceen, Bæyer folgte mit der Synthese des Indigos, Ladenburg des Coniins, und Fischer des Traubenzuckers.

Grosses Aufsehen erregte die van't Hoff'sche Annahme der räumlichen Atomgruppirung, welche Arbeit von Wislicenus ausgedehnt wurde und wodurch versucht wird, die «räumliche Lagerung der Atome in Molecüle» anzugeben.

Für die Entwicklung der allgemeinen Chemie war die analytische Chemie von grosser Bedeutung. Die chemischen Reactionen der qualitativen Analyse, die Anwendung derselben in der quantitativen Analyse, die Electrolyse, namentlich aber die Spectral-Analyse leisteten unserer Wissenschaft unschätzbare Dienste, immer aber wieder im Bereich der *Experimentalchemie*.

Der Experimentalchemie sind die grossen Entdeckungen der chemischen Industrie, die der Menschheit so ausserordentliche Dienste leisten, zu verdanken. Die Vervollkommnung derselben wurde durch sorgfältig ausgeführte analytische Arbeiten (wir erinnern hier an die Fabrikation von Soda, an die Fabrikation des Stahls, Entphosphorung des Eisens nach der Methode von Thomas, die Regeneration der Chlorrückstände nach Weldon, u. s. w.) unterstützt. Auf dem Wege des Experimentes und der chemischen Analyse sind auf dem Gebiete der Landwirthschaft grossartige Errungenschaften zu verzeichnen, die nament-

lich in der Schweiz in hohem Grade gewürdigt werden. Die Wirkung von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff ist der grössten Mehrzahl unserer Landwirthe bekannt, die Ernährungsfrage ist eine einfachere und der allgemeine Wohlstand erhöht worden.

II.

Gewisse Zahlenverhältnisse zwischen den Atomgewichten verschiedener Grundstoffe, die in chemischer Beziehung Aehnlichkeit haben, erweckten das Studium genialer Forscher; so hat man gefunden, dass 16 Einheiten sehr häufig die Atomgewichte von Elementen mit ähnlichem chemischen Charakter trennen.

Das Atomgewicht des Fluors	ist	19,	das Atomgewicht des Chlors	35,4;
» » » Sauerstoffs	»	16,	» » » Schwefels	32 ;
» » » Stickstoffs	»	14,	» » » Phosphors	21 ;
» » » Kohlenstoffs	»	12,	» » » Siliciums	28 ;
» » » Bors	»	11,	» » » Aluminiums	27 ;
» » » Berrylliums	»	9,	» » » Magnesiums	24 ;
» » » Lithiums	»	7,	» » » Natriums	23 ;

Die hier angeführten Elemente, deren Atomgewichte durch die Zahl 16 oder annähernd 16 getrennt sind, besitzen bekanntlich unter sich eine nicht verkennbare chemische Verwandtschaft.

Es wurden auch auffallende Analogien zwischen gewissen Gruppen von Elementen, die von Dœbereiner 1829 Triaden genannt wurden, gefunden. Beim Addiren der Atomgewichte zweier Elemente solcher Triaden ergibt das arithmetische Mittel annähernd das Atomgewicht des dritten Elementes der Triade,

z. B. für Lithium, Kalium und Natrium:

$$7 \text{ (Atomgewicht des Lithiums)} + 39 \text{ (A. G. des Kaliums)} = 46$$

$$\frac{46}{2} = 23 \text{ Atomgewicht des Natriums.}$$

Dann für Kalium, Cæsium und Rubidium:

$$39 \text{ A. G. des Kaliums} + 133 \text{ A. G. des Cæsiums} = 172$$

$$\frac{172}{2} = 86 \text{ A. G. des Rubidiums.}$$

Dann für Calcium, Baryum und Strontium:

$$40 \text{ A. G. des Calciums} + 137 \text{ A. G. des Baryums} = 177$$

$$\frac{177}{2} = 88{,}5 \text{ A. G. des Strontiums.}$$

Auffallend ähnliche Verbindungen weisen nach: Chlor, Brom und Jod; Schwefel, Selen und Tellur; Phosphor, Arsen und Antimon u. s. w. Solche Gruppen von Elementen zeigen eine enge Beziehung der Atomgewichte zu ihren Eigenschaften, die zu einer neuen Eintheilung der Elemente nach ihren Atomgewichten führte.

Wenn man die Elemente nach aufsteigenden Atomgewichten ordnet, wird eine periodische Funktion derselben wahrgenommen. Zuerst war es Chancourtois (1862), der diese interessante Beobachtung gemacht hatte, dann davon unabhängig Newlands (1862—1864). Jahrelang schenkte man denselben wenig Aufmerksamkeit, bis Lothar Meyer und Mendeléjeff die neue Gruppirung allgemein bekannt machten. Dieses in den Sitzungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern wiederholt besprochene sogenannte periodische Gesetz (Eintheilung der Elemente nach Mendeléjeff) erweist sich ebenfalls als unzulänglich, um sämmtliche chemische Verbindungen zu erklären; es kann nicht als endgültiges Gesetz angenommen werden, indem auch hier Ausnahmen nicht selten vorkommen, es hat aber doch diese Eintheilung den Werth gehabt, im Wesen der Elemente mehr Klarheit zu verschaffen, und die Eigenschaft noch nicht entdeckter Elemente konnte im voraus festgestellt werden.

Solche von Mendeléjeff im voraus beschriebene Elemente wurden wirklich später auch aufgefunden; namentlich waren es Scandium, Gallium und Germanium, deren Atomgewichte und Eigenschaften ihrer Verbindungen mit den berechneten Angaben übereinstimmten. Der französische Forscher Lecoq du Boisbaudran entdeckte das Gallium, Nilson das Scandium und Cl. Winkler in Freiberg das Germanium. Aehnlich wie der Astronom den Lauf von Himmelskörpern beschrieb, bevor diese im Firmamente gesehen wurden, war es nun dem Chemiker möglich, nicht bekannte Elemente durch ihre Eigenschaften zu charakterisiren; der geniale Chemiker stützte sich aber nicht auf ein mathematisch eruirtes Gesetz, sondern auf eine muthig aufgestellte Hypothese.

Die sich daran knüpfenden «Theorien» mussten in Folge dieser Thatsache sehr bestechend sein, aber sie entbehren der genauen, mathematischen Grundlage. Es wurde wiederholt die Ansicht ausgesprochen, dass sehr wahrscheinlich die Elemente keine einfachen Körper sein können, dass diese möglicherweise aus einem einzigen Körper entstanden sind, durch Condensation, in Folge einer Form der Energie, die noch unbekannt war.

Schon hatte Proust im Jahre 1815 die Ansicht ausgesprochen, die Elemente seien Modifikationen des Wasserstoffes, entstanden unter Verhältnissen, die auf der Erde nicht mehr vorkommen. Die genauen Beobachtungen von Stass, der die Atomgewichte einer Revision unterstellte, haben gezeigt, dass an der Möglichkeit einer solchen Condensation gezweifelt werden darf, indem die oben angeführten Atomgewichte sich nicht als absolut genau erwiesen, so dass für die erwähnten Triaden das arithmetische Mittel zweier Elemente in Wirklichkeit nicht zum Atomgewicht des dritten Elementes führt.[1]) Auch hat bis jetzt kein einziger praktischer Versuch zu Resultaten geführt, die zur Annahme der Permutation der Elemente (oder Umwandlung eines Elementes in ein anderes Element) berechtigen würden. Die Ansicht, dass zum Beispiel ein Metall in das andere umgewandelt werden könnte, entbehrt, trotz aller Spekulation, jeder demonstrativen Thatsache.

Sorgfältige Untersuchungen haben gezeigt, dass der Spruch der Jünger Mendeléjeff's: «*Sämmtliche Eigenschaften der chemischen Verbindungen sind periodische Funktionen der Atomgewichte*» absolut unrichtig ist; so lange man die Annahme Mendeléjeff's als eine neue Art der Eintheilung der Elemente betrachtete, die nicht ohne praktische Folgen war, aber an die man sich nicht unbedingt zu halten hat, konnte man der Entwicklung der neuen Schreibweise mit Interesse folgen; ganz anders verhält es sich, wenn die wissenschaftliche Welt mit der kühnen und doktrinären Behauptung überrascht wird, mit welcher die neue Schule rationelle Untersuchungen hemmt.

Es ist am Platze, wenn nun dagegen energisch protestirt wird, und es ist geschehen in einer denkwürdigen Rede, die M. Wyronboff im Hörsaal von Prof. Friedel in der Sorbonne in Paris jüngsthin gehalten hat.

Um sich zu überzeugen, wie unhaltbar der allgemeine Grundsatz von Mendeléjeff sein muss, genügt es, die Eintheilung der Elemente, wie er sie vorgeschlagen hat, genau zu studiren.

Wenn man in Ordinaten und Abscissen die Elemente in einer Tabelle aufträgt und zwar so, dass man willkürliche gewisse chemische

---

[1]) Die genauen Messungen von Stass ergeben, dass, wenn man von der Zahl 16 als Atomgewicht für den Sauerstoff ausgeht, folgende Zahlen für die Atomgewichte einiger Elemente erhalten werden:

S = 32,0626 statt 32; Cl = 34,4529 statt 35,5;
Na = 23,0575 » 23; H = 1,007 » 1,0.

Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff berücksichtigt, so erhält man eine Curve, die durch ihre Regelmässigkeit bestechend ist.

Es ist aber bekannt, dass die Elemente ausser Fluor, eine grosse Anzahl von Sauerstoffverbindungen bilden und dass, wenn man von diesen Verbindungen je eine auswählt, man alles beweisen kann, was man für gut findet.

Mendeléjeff hat nun die Sauerstoffverbindung, die er für seine Theorie bedarf, willkürlich gewählt. Für die Alkalimetalle sind es die Oxyde der allgemeinen Formel R_2O, obschon man weiss, dass die höheren Oxyde K_2O_4 und Na_2O_2 vorkommen. Für Kupfer wird das Oxyd Cn_2O allein berücksichtigt, obschon das Oxyd CuO viel wichtigere Verbindungen bildet und CuO_2 bekannt ist. Für die Erdalkalimetalle wählte Mendeléjeff das Oxyd RO und verschweigt die Existenz der Oxyde CaO_2, BaO_2 und SrO_2, die eine sehr wichtige Rolle bei der Darstellung des Sauerstoffs spielen.

Wenn behauptet werden sollte, dass man für die Herstellung der Curve die beständigsten Oxyde berücksichtigt hat, so wäre auch hier die Willkürlichkeit erwiesen, indem für die Zeichnung der Curve als beständiges Oxyd des Eisens die Verbindung FeO_3 angenommen würde, während wenige Chemiker diese Verbindung kennen, und für Kobalt das Oxyd CoO_2, welches gar nicht vorkommt. Für Didyme wird die Formel eines Oxyds Di_2O_5 angenommen, während die höchste Oxidationsstufe dieses Elementes die Formel Di_4O_9 besitzt. Ausserdem sind eine ganze Anzahl Oxyde neuerdings entdeckt worden, die die Annahme Mendeléjeff's illusorisch machen, wie Zn_2O_3, Cd_2O_3, TiO_3, UO_6, Th_2O_7, CeO_3 so wie auch die Ueberschwefelsäure und die Uebermolybdänsäure.

Wenn man auf die Ordinaten der Tabelle wirklich die höheren Oxyde der Elemente, die bekannt sind, aufträgt, wie Mendeléjeff es verlangt, so erhält man statt seiner regelmässigen, aber willkürlichen Curve eine gebrochene Linie ohne Regelmässigkeit.

H. Wyronboff findet noch wichtigere Anhaltspunkte gegen die neue Schreibweise, die als endgültige Theorie aufgestellt werden soll. Das Atomgewicht des Tellur ist 128 und trotz den Arbeiten von Brauner, der nach den verschiedensten Methoden einen Fehler in dieser Zahl finden wollte, ist das Atomgewicht des Tellurs 128 geblieben, während das Element, um seine Stellung in der Curve behaupten zu können, das Atomgewicht 125 haben sollte.

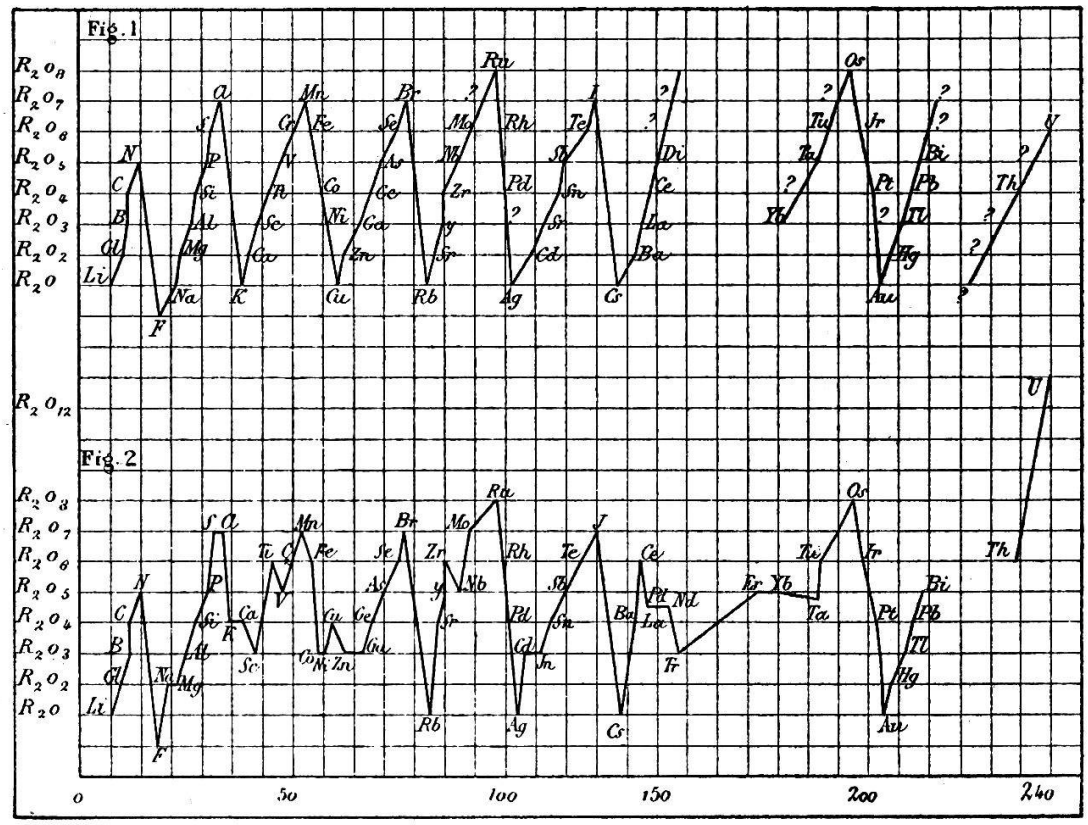
Noch bezeichnender ist folgende Thatsache. Mendeléjeff nimmt folgende Atomgewichte an: La = 138; Ce = 140; Di = 142. Diese

Zahlen waren ihm nothwendig, für die Regelmässigkeit der Curve. Es haben aber Marignoc, Bunzen, Jegel, Ramelsberg und Wolf das Atomgewicht des Ceriums bestimmt und 138 gefunden, während das Element Lantan das Atomgewicht 138,5 besitzt. Eine ähnliche Unregelmässigkeit findet für Didym statt, indem das theoretisch angenommene Atomgewicht nicht mit dem direkt bestimmten Atomgewicht zusammen fällt.

Zur Gewinnung der regelmässigen Curve, die die «Periodicität» der Elemente beweisen muss, sind daher ganz willkürlich Sauerstoffverbindungen gewählt worden und in ganz willkürlicher Weise Atomgewichte geändert worden.

Um die Täuschung klar darzulegen, genügt es, beide Curven zu vergleichen; die eine von staunenswerther Regelmässigkeit, aber absolut willkürlich, ohne gewissenhafte Berücksichtigung der Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen und der Atomgewichte, daher streng theoretisch werthlos und die zweite, die wahre Curve, die die höheren Oxyde berücksichtigt und die richtigen Atomgewichte und daher absolut unregelmässig sich gestaltet, wie es auch in Wirklichkeit für die Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen der Elemente der Fall ist.

Fig. 1.



Die geniale Schreibweise von Mendeléjeff entbehrt daher jeder Berechtigung, eine neue endgültige Theorie gründen zu wollen.

III.

Die ausserordentlich grosse Anzahl chemischer Verbindungen der Experimental-Chemie veranlassten die Forscher sich zu spezialisieren.

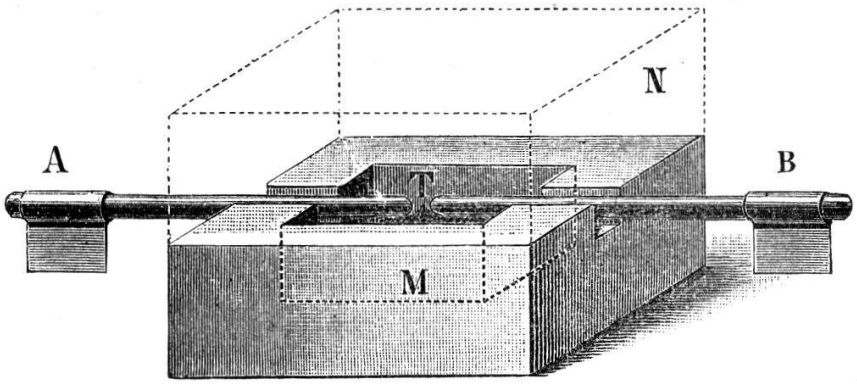
Raoul Pictet hat sich mit der Frage befasst, bei tiefer Temperatur chemische Reactionen zu studiren und hat sämmtliche Gase verflüssigt; der Sauerstoff, der Wasserstoff und der Stickstoff, wie auch sämmtliche bekannten Gase sind nicht permanent; es wurden die kritischen Temperaturen festgestellt, neue, grosse Entdeckungen für die Entwicklung der chemischen Theorie sind aber dadurch keine erfolgt.

Bei Anwendung höherer Temperatur hat man insofern mehr erreicht, indem die chemische Wissenschaft mit einer neuen Anzahl von Verbindungen bereichert worden ist, die zu neuen Ansichten führen müssen. Es wurde festgestellt, dass bei hoher Temperatur und hohem Druck einige Elemente eine andere physikalische Gestaltung annehmen können, und bis dahin unbekannte oder wenig studirte Verbindungen wurden hergestellt.

Wenn auch die allotropischen Modifikationen des Sauerstoffes, des Schwefels, des Phosphors, des Kohlenstoffs bekannt waren, so sind doch Arbeiten wie diejenigen von Moissan über die künstliche Herstellung der Diamanten und neuen chemischen Verbindungen bei hohem Druck und hoher Temperatur epochemachend, indem die erlangten Resultate den Gedanken bestärken müssen, dass für die Entwicklung der Wissenschaft noch wichtige Thatsachen festgestellt werden müssen. Am 6. Februar 1892 theilte Moissan in der französischen Akademie der Wissenschaften mit, dass es ihm gelungen sei, bei sehr hoher Temperatur und starkem Druck kristallisirten Kohlenstoff von den Eigenschaften der Diamanten herzustellen. Wöhler, Bunsen (1836—1889) und andere hervorragende Meister haben bei Anwendung des galvanischen Stroms die Wissenschaft mit einer grössern Anzahl von Entdeckungen bereichert; man bediente sich aber vor der Construction der vervollkommneten Dynamos zum Erzielen von hohen Temperaturen mehr allgemein der Brennmaterialien. Bei seinem Versuche benützte Moissan starke galvanische Ströme, er verwendete 300—350 Amp. und 50—70 Volt, die einer Temperatur von 3000 bis 3500° entsprechen.

Wir wollen kurz den mit durchschlagendem Erfolg ausgeführten Versuch der Darstellung des reinen Kohlenstoffes mittheilen.

Fig. 2. Elektrischer Ofen von Moissan.



A und B Elektroden aus Kohle.
M Steinblock aus weichem Kalkstein.
N Steinplatte » » »
T Vertiefung für den Kohlentiegel.

Der elektrische Ofen von Moissan besteht aus einem Block M von weichem Kalkstein; in der Mitte desselben befindet sich eine Vertiefung T zum Einlegen des Tiegels. Ueber den im Tiegel im Steinblock angebrachten Rinnen befinden sich horizontal die Kohlenstäbe A und B zur Leitung des Stromes; das Ganze wird mit einer Steinplatte N bedeckt. In diesem Ofen erhitzte Moissan in einem Kohlentiegel 200 Gramm Eisen zwischen 3000 und 3500 °. Dem geschmolzenen Metall wurde soviel Kohle gegeben, als dasselbe aufnehmen konnte; der Tiegel wird dann durch Werfen desselben in Wasser abgekühlt. Da das spezifische Gewicht des festen Eisens geringer ist, als dasjenige des flüssigen Metalls, so entsteht durch die Abkühlung in der Masse ein ausserordentlich starker Druck; unter diesen Verhältnisse krystallisirt ein Theil des geschmolzenen Kohlenstoffs des Eisens. Am 6. Februar theilte Moissan der französischen Akademie mit, dass es ihm gelungen sei, nach diesem Verfahren krystallisirten Kohlenstoff zu erhalten, der sich bei ausserordentlich genauer Untersuchung als *Diamant* zeigte[1]); die Krystallisation, die Härte, das spezifische Gewicht, die optischen Verhältnisse, die Bildung von Kohlensäure beim Verbrennen der Krystalle, bewiesen die Identität des künstlichen Diamantes mit demjenigen, der in der Natur vorkommt. Der grösste auf diese Weise erhaltene künstliche Diamant besitzt allerdings bloss einen Durchmesser von 0,5 Millimeter (siehe Fig. 7), es handelt sich daher nicht um ein industrielles Produkt, aber das Volumen desselben war genügend, um dessen Eigenschaften festzustellen.

[1]) Comptes rendus, 6 et 12 fév. 1892. Die Trennung nach der Methode von Berthelot gehört zu den schwierigsten Arbeiten der analytischen Chemie.

In Bestätigung der Ansicht, dass auch grössere Diamanten der Natur vulkanischen Ursprungs sind und sich bei sehr hohem Druck und Temperatur gebildet haben, hat Moissan den blauen Sand der Diamantlager des Kaps untersucht. Die Untersuchung fand nach der Methode der Analyse des geschmolzenen Eisens des elektrischen Ofens statt. Die Masse (das Eisen des im elektrischen Ofens geschmolzenen oder der zu untersuchende Sand) wird mit konzentrirter Salzsäure behandelt, dann mit ganz konzentrirter Salpetersäure der Rückstand oxydirt, das Zurückgebliebene wiederholt mit Kaliumchlorat geschmolzen und endlich der unlösliche Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure und konzentrirter Schwefelsäure erhitzt. Nach diesen zahlreichen Operationen, von Berthelot angegeben und die wiederholt angeführt werden, wurde der krystallisirte Kohlenstoff oder Diamant von Graphit und anderen Verunreinigungen, namentlich Silicium, getrennt und es erhielt Moissan aus dem Sand der Diamantenlager des Kaps Diamantenstaub von gleicher Form und gleichen Eigenschaften, wie der künstlich hergestellte Diamantenstaub des geschmolzenen Eisens. Wenn nun in jenem Sand Diamanten von grösseren Dimensionen gefunden wurden, so muss angenommen werden, dass die Temperatur und die Druckverhältnisse, über die wir gegenwärtig verfügen, nicht genügen, um den werthvollen Stein in grössern Dimensionen künstlich herzustellen, oder dass ein anderes, noch unbekanntes Schmelzmittel den flüssigen Kohlenstoff aufnahm.

Diese Thatsachen haben mich dazu geführt, im harten Stahl die Anwesenheit von in Oktaeder krystallisirtem Kohlenstoff zu suchen. Die Methode der Analyse war die von Berthelot und Moissan beschriebene. [1]) Am 26. Januar 1896 fanden wir (bei dieser Arbeit war mein Privatassistent H. L. Franck mit Erfolg thätig) die ersten kleinen Oktaeder im Stahl. Diese durchsichtigen Kryställchen, durch ihre ausgezeichnete Härte charakterisirt, sind aber sehr spröde, ähnlich wie viele Diamantkrystalle, die in der Natur vorkommen; sie verbrennen im Sauerstoff bei 1000° C und liefern Kohlensäure, ohne namhafte Mengen Asche zurück zu lassen. Der Stahl, aus welchem die Gewehrläufe unseres neuen Infanteriegewehres hergestellt sind, lieferte Krystalle, die bei einer Vergrösserung von 300 linear regelmässige Oktaeder erkennen lassen; die Untersuchung im polarisirten Licht ergab

---

[1]) Recherches sur les états du carbone. Ann. de chimie et de physique, 4ème série, t. XIX p. 392.

die Identität der von uns hergestellten Diamanten mit dem natürlichen Diamantstaub. (Fig. 3.)

Fig. 3.

Vergrösserung 1060 Linear.

Die Analyse des Stahls nach der neuen Methode zeigt nun, dass bei metallurgischen Operationen der Kohlenstoff in Form von mikroskopischen Diamanten ausgeschieden werden kann. Die Dimensionen der Krystalle waren sehr klein, 3 bis 15 Mikro-Millimeter.

Später, bei der Untersuchung des Eisens des Herdes, eines seit 30 Jahren in Thätigkeit sich befindenden Hochofens, fanden wir Diamanten von grösseren Dimensionen, leider sehr spröde, so dass zuerst nur Splitter von sehr charakteristischer Form photographirt werden konnten. Diese Diamanten sind durchsichtig, scharfkantig, absorbiren das Licht und haben das seifige Aussehen der natürlichen Diamanten. Die übrigen Eigenschaften stim-

Fig. 4.

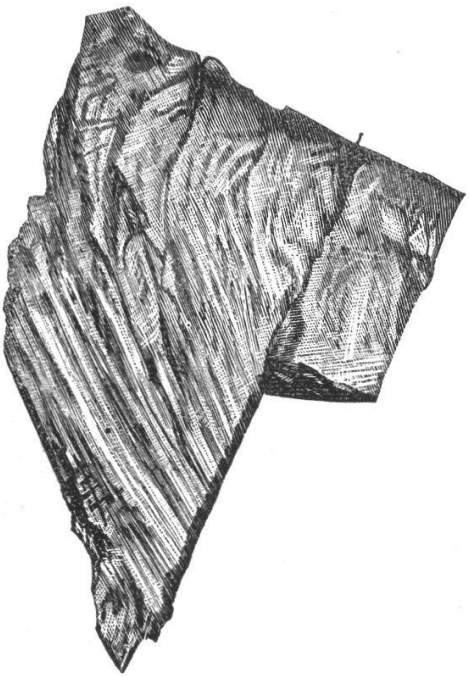
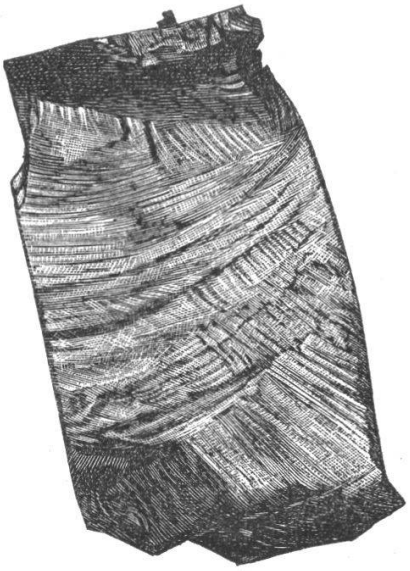


Fig. 5.

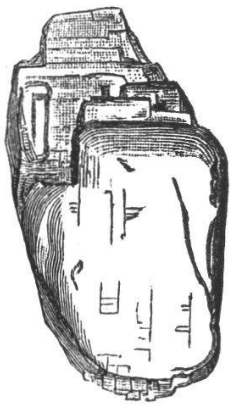


Diamantsplitter aus hartem Eisen auf chem. Wege getrennt von Prof. Dr. A. Rossel und L. Franck.

Holzschnitt nach einer Mikrophotographie von Prof. Dr. L. Tavel in Bern.

Vergrösserung: 180 linear.

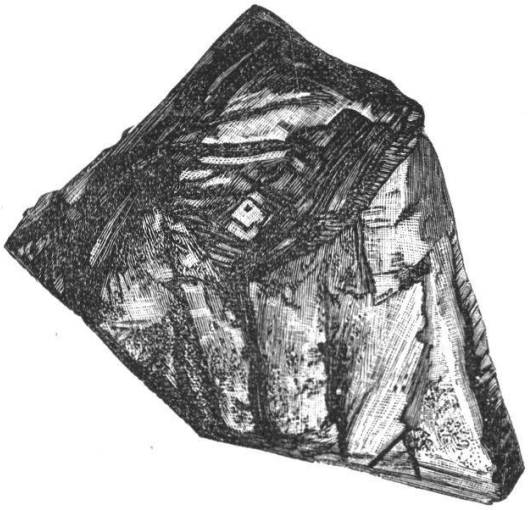
Fig. 6.



Diamant von Moissan. Vergrösserung: 500 linear.

men mit den angegebenen überein. Zum Vergleich ist in Fig. 6 der von Moissan im elektrischen Ofen hergestellte Diamant in einer Vergrösserung von 500 linear abgebildet, der in der Sitzung der französischen Akademie vom 12. Februar 1894 beschrieben wurde, und zugleich ein Diamant, von uns aus dem harten Eisen des oben erwähnten Hochofens von Herrn Metz & Cie. in Esch s. a. Luxemburg extrahirt. Unser Diamant besitzt die Form eines regelmässigen Oktaeders (Fig. 7); er hat einen Durchmesser von über 0,5 Millimeter, das Maximum, das wohl nach der angeführten Methode erreichbar ist.

Fig. 7.



IV.

Bei dem erwähnten geglückten Versuch zeigten sich Nebenerscheinungen, welche uns veranlassten, die Untersuchungen mit dem elektrischen Ofen in andern Richtungen auszudehnen. So wurde nämlich beobachtet, dass nicht nur das Eisen, sondern auch der Kalk des Ofens bei der Temperatur von 3000° flüchtig wird und Dämpfe abgibt: verschiedene Substanzen, die man früher als feuerfest betrachtete, zeigten die gleichen Erscheinungen: Kieselsäure, Thon, Kalk; sämmtliche Mineralien, welche die geologischen Schichten der Erdoberfläche bilden, sowie auch sämmtliche Metalle, Platin nicht ausgenommen, verlieren daher über 3000° C. an Gewicht, sie bilden Dämpfe, die sich an den kalten Stellen des Ofens absetzen.

Bei Anwendung einer Stromstärke von 350 Amp. und 70 Volt geben Kupfer, Silber, Platin, Aluminium, Zinn, Gold, Magnesium, Eisen, Uranium, Silicium, Kalk, Magnesia u. s. w. Dämpfe ab.

Mit einem Worte: sämmtliche Substanzen der Mineralchemie, die wir früher als feuerfest betrachteten, sind bei der Temperatur des elektrischen Ofens destillirbar.

Diese Resultate führen zu der Frage, welche Substanzen nun *wirklich feuerfest* sind, und in welchem Zustande nach ihrer chemischen Natur die Erdoberfläche sich bei der ersten geologischen Periode befand?

Feuerfeste Mineralien.

Im Conservatoire des arts et métiers in Paris, unter Direktion von Herrn Lausseda, dann in der grossartigen Installation der Avenue Trudaine der Compagnie Edison wurde die nöthige Kraft (bis zu 1000 Amp.) für Versuche dem Gelehrten Moissan zur Verfügung gestellt; es zeigte sich, dass eine grössere Anzahl beständiger Substanzen bei hoher Temperatur erhältlich sind. Diese haben eine ganz andere Zusammensetzung als die Mineralien, die an der Oberfläche der Erde vorkommen; ganz besonders zeichnen sich aus die Kohlenstoffverbindungen der Metalle, oder *Carbide*.

Bei Anlass eines Besuches bei Herrn Moissan, Professor der Chemie in Paris, im Dezember 1895, habe ich Gelegenheit gehabt diese höchst interessanten Verbindungen, die zum Theil bereits praktische Anwendung gefunden haben, kennen zu lernen, da dieser unermüdliche Forscher mit grosser Zuvorkommenheit mir seine reiche Sammlung selbsterzeugter Verbindungen zur Verfügung stellte.

Eine grössere Anzahl Carbide zersetzten sich mit Wasser, unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes und eines Metallhydroxyds.

Das *Aluminiumcarbid* $C_3 Al_4$ krystallisirt in gelben Krystallen (Compt. rend. 119, p. 16) und wird im elektrischen Ofen aus Kaolin und Kohle und auch aus Aluminium und Kohle hergestellt. Mit Wasser bildet das Carbid Methan und Thonerdehydrat:

$$C_3 Al_4 + 12 H_2O = 3 CH_4 + 2 Al_2 (OH)_6.$$

der angewendete Strom betrug 300 Amp. und 65 Volt. —

Das *Siliciumcarbid* $Si C$, entstanden unter gleichen Verhältnissen aus Kohle und Kieselsäure, bildet ausserordentlich harte Krystalle, die den Namen Carborundum erhalten haben. Die Leistung des Carborundum als Schleifmittel ist 4mal grösser als diejenige des Corunds, so

dass wir es hier mit einem Produkt zu thun haben, das unter den Schleif- und Polirmitteln eine sehr wichtige Rolle spielen wird. Durch Wasser wird das Siliciumcarbid nicht zersetzt. Gegenüber von Lösungsmitteln ist es fast so widerstandsfähig als Diamant und wird von Flusssäure nur sehr schwer angegriffen. Das spec. Gewicht beträgt 3,22.

Durch geschmolzene Alkalien wird das Carbid angegriffen und zersetzt. Beim Verbrennen im Sauerstoffstrom bei hoher Temperatur bilden sich Kohlensäure und Kieselsäure, so dass durch quantitative Analyse das Carbid von reinem Kohlenstoff unterschieden werden kann. Moissan hat festgestellt, dass der nach seiner Methode hergestellte Kohlenstoff auch Kieselsäure enthält und zwar bis auf 16 %. Der Unterschied zwischen dem krystallisirten Kohlenstoff und Siliciumcarbid ist daher schwer zu ermitteln; möglicherweise enthalten die Moissan-Diamanten, aufgelöst, Siliciumcarbid.[1])

Das *Baryumcarbid* $Ba\ C_2$ wurde aus Baryumcarbonat und Kohle hergestellt, es zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Acetylen und Baryumhydroxyd:

$$Ba\ C_2 + H_2O = Ba\,(OH)_2 + C_2\ H_2\,.$$

Das Strontiumcarbid $S_2\ C_2$ verhält sich ähnlich wie Baryumcarbid. (Compt. rend. *118*, pages 501, 556, 683.)

Das Borcarbid $B_6\ C$ erweckt Aufsehen durch seine Eigenschaft eine noch grössere Härte als Siliciumcarbid zu besitzen und wird bereits in der Stahlfabrikation angewendet. Durch Wasser wird es nicht zersetzt. (Compt. rend. *118*, p. 556.)

Das Molybdäncarbid $Mo_2\ C$ wird von Moissan eingehend studirt; die Eigenschaften sind denjenigen des Siliciumcarbids ähnlich (Compt. rend. 1895, pag. 1320); ebenso werden mehrere Chromcarbide untersucht (Compt. rend. *119*, pag. 145).

Gegenwärtig ist weitaus am wichtigsten wegen seiner industriellen Bedeutung zur Herstellung von Acetylengas das

Calciumcarbid $Ca\ C_2$.

Am 5. März 1894 beschrieb Moissan vor der französischen Akademie die Methode der Herstellung in grösserer Menge dieser Verbindung im elektrischen Ofen (Compt. rend. 1894, pag. 501), nachdem am 12. Dezember 1892 von ihm die Reaction angegeben wurde.

Das Calciumcarbid war schon im Jahre 1862 im kleinen Maassstab von Wöhler hergestellt, aber von anderen Forschern unbeachtet geblieben.

[1]) Compt. rend. *115*. p. 1273; *116* p. 1222; *117* p. 425. 679.

(Wöhler, der als genialer Chemiker bereits die erste organische Synthese ausgeführt, indem er im Jahre 1828 den künstlichen Harnstoff herstellte.) — Annalen der Chemie und Pharmacie 124, Seite 220. (1862.)

Moissan mengt 120 Th. Kalk auf 70 Th. Kohle im Kohlentiegel des elektrischen Ofens und erhitzt mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt. Es bildet sich im Tiegel, nach 5 bis 6 Minuten eine schwarze, krystallinische Masse, nicht mehr flüchtig, von konstanter chemischer Zusammensetzung von der Formel $C_a C_2$; nach der Werthigkeitshypothese handelt es sich um eine ungesättigte Verbindung, wo zwei vierwerthige Kohlenstoffatome *ein* zweiwerthiges Calciumatom binden. Die wichtigste Reaktion auf Calciumcarbid, die bis jetzt bekannt war, besteht in der Einwirkung von Wasser auf diese Substanz. Befeuchtet man $C_a C_2$ mit Wasser, so findet eine vollständige Zersetzung der feuerbeständigen Mineralsubstanz statt, und zwar unter Bildung von Kalk und Acetylen.

$$C_a C_2 + H_2O = C_a O + C_2 H_2$$

Calciumcarbid, Wasser, Kalk, Acetylen.

Diese Reaktion ist für die Praxis von sehr grosser Bedeutung und es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass bei der wunderbaren Leuchtkraft dieses Gases, welches mehr als um das fünfzehnfache die Leuchtkraft des Steinkohlengases übersteigt, das Acetylen in allerkürzester Zeit praktische Anwendung finden wird.

Die Herstellung des Acetylens ist sehr einfach, man entwickelt das Gas aus einem Blechgefäss durch regelmässige Zersetzung des Calciumcarbid mit Wasser und führt das Gas direkt zum Brenner.

Die Entwicklung des Acetylens kann auch dadurch regulirt werden, dass man dem Wasser, das als Entwicklungsflüssigkeit dient, irgend eine indifferente Substanz beimengt. Ich habe mittelst einer 50%igen Essigsäurelösung eine sehr regelmässige Entwicklung erhalten. Ein ähnliches Resultat erhält man durch Salzlösungen, Mischungen von Wasser mit Fettkörpern u. s. w.

Das Acetylen ist bereits flüssig erhalten worden und wird in dieser Form bedeutende Anwendung finden.

Wir haben Gelegenheit gehabt, eingehend über Herstellungskosten und Zukunft des neuen Gases Auskunft zu geben und verweisen auf die Spezialarbeiten, die gegenwärtig rasch aufeinander folgen.

Dank dem freundlichen Entgegenkommen der Finanzdirektion der Stadt Bern ist es mir gestattet worden, im elektrischen Werk einen elektrischen Ofen aufzustellen. Zu diesem Zweck habe ich im Jura (St. Ursanne) ein sehr geeignetes Material im weichen Kalkstein, der

dort vorkommt, zur Herstellung des Ofens gefunden. Zur Beschaffung des Materials war mir in sehr verdankenswerther Weise Herr E. Schmieder in Pruntrut behülflich.

Es zeigte sich dieser Stein ebenso brauchbar als der Kalkstein der Kreideformation der Umgebung von Paris, so dass, wenn man über eine genügende Kraft verfügt, der Ausführung der wichtigen Versuche in Bern nichts im Wege steht.

Mit Beihilfe des Herrn Léon Franck habe ich nun eine Reihe von feuerfesten Verbindungen hergestellt, es sind dies die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen, namentlich des Phosphor-Aluminiums, welche wir gegenwärtig einer nähern Untersuchung unterwerfen. Diese Verbindungen verhalten sich ähnlich wie die Carbide, widerstehen sehr hohen Temperaturen und entwickeln mit Wasser Phosphorwasserstoffe.

Eine dieser Verbindungen zersetzt sich wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2\,(P\,Al) + 3\,H_2O = 2\,(P\,H_3) + Al_2\,O_3.$$

Je nach der Temperatur bilden sich aber Verbindungen von Phosphor und Aluminium in sehr verschiedenen Verhältnissen, die später beschrieben werden sollen.

Nicht unwichtig ist, festzustellen, dass in Folge der Publikationen von Wöhler und Moissan die von Willson in Amerika für die Herstellung des Calciumcarbids verlangten Patente, indem er Moissan seine wichtige Entdeckung streitig machen wollte, ungültig sind. Man darf hier auch nicht unterlassen zu erwähnen, dass Bullier auf die Entdeckung Moissan's ein deutsches Reichspatent erhalten hat (1894).

Bevor wir das Calciumcarbid verlassen, will ich noch erwähnen, dass es uns möglich war, mit Hülfe dieser Verbindung eine bedeutende Menge Luftstickstoff zu binden.

Die Reaktion wurde am 16. Dezember 1895 der französischen Akademie vorgelegt. Wenn man nämlich Calciumcarbid mit Magnesium in dem kleinen Tiegel mit der Flamme des Bunsenbrenners erwärmt, so verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlensäure, das gebildete Calcium magnesium verbrennt dann unter Bildung von Kalk und Magnesiumstickstoff.

$$Mg_3\,N_2$$

Wird die Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so entsteht Ammoniak.

$$Mg_3\,N_2 + 3\,H_2\,O = 3\,Mg\,O + 2\,NH_3.$$

Diese Reaktion ist insofern von Bedeutung, als dadurch bewiesen wurde, dass der Sauerstoff und der Stickstoff der Luft zu gleicher Zeit gebunden werden können.

Seither zeigte Maqueen, dass Kalk und Magnesium, an der Luft erhitzt, Magnesiumstickstoff bilden. Die Absorption des Sauerstoffes und des Stickstoffes ist bei dieser Reaktion so vollständig, dass sie gestattet, Argon aus der Luft rein darzustellen.

V.

Diese überraschenden Resultate der Versuche bei hoher Temperatur zeigen deutlich, dass Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Phosphor bei der Bildung der ersten geologischen Schichten ursprünglich ohne Sauerstoff direkt mit den Metallen gebunden waren.

Die Reaktionen im elektrischen Ofen entsprechen den Verhältnissen, die bei der Bildung der ältesten geologischen Formationen vorkommen mussten. Organische Substanzen existirten nicht, der Kohlenstoff war ausschliesslich als Carbid vorhanden. Es ist anzunehmen, dass diese schwer flüchtigen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung auch jetzt in den im glühenden Zustand sich befindenden Himmelskörpern vorkommen; der Stickstoff war ebenfalls gebunden, ähnlich wie im künstlich hergestellten Magnesiumstickstoff $Mg_3 N_2$.

Ich glaube, gestützt auf diese Thatsachen und auf die ausgeführten Versuche, die Ansicht aussprechen zu können, dass der Grund der Erdbeben und der vulkanischen Erscheinungen zum Theil auf die chemische Zersetzung feuerfester Materialien der untern geologischen Schichten zurückzuführen ist. Alle Vulkane liegen mit wenigen Ausnahmen auf Inseln oder in der Nähe der Küste, was sehr wahrscheinlich erscheinen lässt, dass das Wasser bei Eruptionen eine wichtige Rolle spielen muss. Ob man nun nach der Laplace-Kant'schen Theorie die Existenz des «Centralfeuers» annimmt oder nicht, so erscheint doch sehr wahrscheinlich, dass über der Grenzebene zwischen Erdkruste und flüssigem Erdinnern feuerfeste Massen von der oben angegebenen Zusammensetzung vorkommen müssen. Es sind das die Massen, die erstarrten ohne mit Wasser vorher in Berührung gekommen zu sein.

Die neuern Beobachtungen der Erdbeben scheinen festzustellen, dass diese unabhängig von den Eigenschaften des sehr tiefliegenden Erdinnern sein müssen; man ist immer mehr geneigt an chemische Prozesse zu denken, welche die Erderschütterungen und Eruptionen verursachen. Die nähere Erklärung dieser Prozesse und namentlich

die Erklärung der Ursachen des Herausschleuderns von Mineralmassen aus dem Innern sind bis jetzt aber unerklärt geblieben.

Als eine der Ursachen ist nun die Einwirkung von Wasser auf die feuerfesten Materialien, die unter der uns bekannten geologischen Schicht sich befinden müssen, namentlich auf Carbide annehmbar. Die ungeheure Gasmasse, die bei der chemischen Reaktion entstehen muss, erklärt sowohl die Erderschütterung wie das Heben des Materials im geschmolzenen und halbgeschmolzenen Zustande der Vulcane. Dieses Material besteht aus aufgeschlossenen Silicaten, die den geschmolzenen Zustand ihrem Kalkgehalt verdanken ; die durch den chemischen Prozess gebildete Kohlensäure und der Wasserdampf entweichen, um später an dem Verwitterungsprozess der Lava Theil zu nehmen, während die brennbaren Gase den sichern Beweis ihrer Anwesenheit durch die Erzeugung leuchtender Flammen darbringen. Die brennbaren Gase entzünden sich an der Luft, da sie stets von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff begleitet sind. Das Material der geologischen Schichten, welche die Oberfläche der Erde bilden, ist das Resultat derselben Reaktion ; Kalk, Kalkstein, Magnesia haben sich in Folge der Zersetzung der feuerfesten Materialien durch Wasser gebildet, die Gase, die aus Silicium, Kohlenstoff, Bor und Phosphorverbindungen bestanden, haben als Verbrennungsprodukte Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure und Phosphorsäure geliefert.[1])

Die obern geologischen Schichten sind aus der Asche gebildet worden, die in Form der Carbonate und Silicate sich ablagerte, und in Folge des später eintretenden Verwitterungsprozesses hat die Erdoberfläche die heutige Gestalt angenommen.

An der Oberfläche der Erde finden wir einige Mineralien, die, von beständigerer Natur als die Carbide, vorkommen können. Es sind dieses die zahlreichen Schwefelverbindungen oder Sulfide, die an die Carbide erinnern, sich aber weniger leicht durch Wasser zersetzen und daher in den oberen geologischen Schichten sich befinden können.

VI.

Am Schluss dieser Arbeit angelangt, möchte ich vor Allem auf den wissenschaftlichen Werth der genannten Reaktionen aufmerksam machen, sodann auf deren Bedeutung für die Praxis, wo sie ebenfalls von grossem Einfluss werden können. Wir wissen nicht, ob in aller-

[1]) Es käme hier die angefochtene Hypothese von Mendeléjeff über die Bildung des Petroleums wieder zur Geltung.

nächster Zeit solche Verbindungen berufen sind, eine bedeutende Rolle zu spielen, und diejenigen, die über eine genügende Kraft verfügen, werden auch die Ersten sein, die davon Nutzen ziehen.

Diese Thatsache sollte uns in Bern ermuntern, die nothwendige, verhältnissmässig kleine Anstrengung zu machen, Wasserkraft zu gewinnen, und nicht länger zu zögern, unsern mächtigen Fluss, die Aare, zu zwingen nicht mehr vorbeizufliessen, ohne uns seinen Tribut an Kraft voll zu bezahlen. Die Anwendung der Wasserkräfte, in Verbindung mit der erzeugten elektromotorischen Kraft, wird sicher zu der rationellen Verwerthung der Energie führen. Wir besitzen gegenwärtig als praktischen Krafttransport die Accumulatoren; es ist aber nicht unmöglich, dass die Energie in einer chemischen Verbindung billig aufgespeichert werden kann, die für die Uebertragung der Kraft von unschätzbarem Werthe sein müsste, wie es schon für das Calciumcarbid der Fall ist.

Damit habe ich endlich zeigen wollen,

1. dass die Chemie trotz ihrer grossen Entdeckungen, namentlich an neuen chemischen Verbindungen, immer noch eine reine Experimental-Wissenschaft geblieben ist, und

2. dass für die Zukunft die neuen bei hoher Temperatur gewonnenen chemischen Verbindungen die Aufmerksamkeit der Gelehrten und der Praxis auf sich ziehen müssen, indem durch dieselben ein neues Feld der Thätigkeit für die Forschung eröffnet wird.