









Jahrbuch  
der  
Erfindungen.

Begründet von  
H. Gretschel und H. Hirzel.

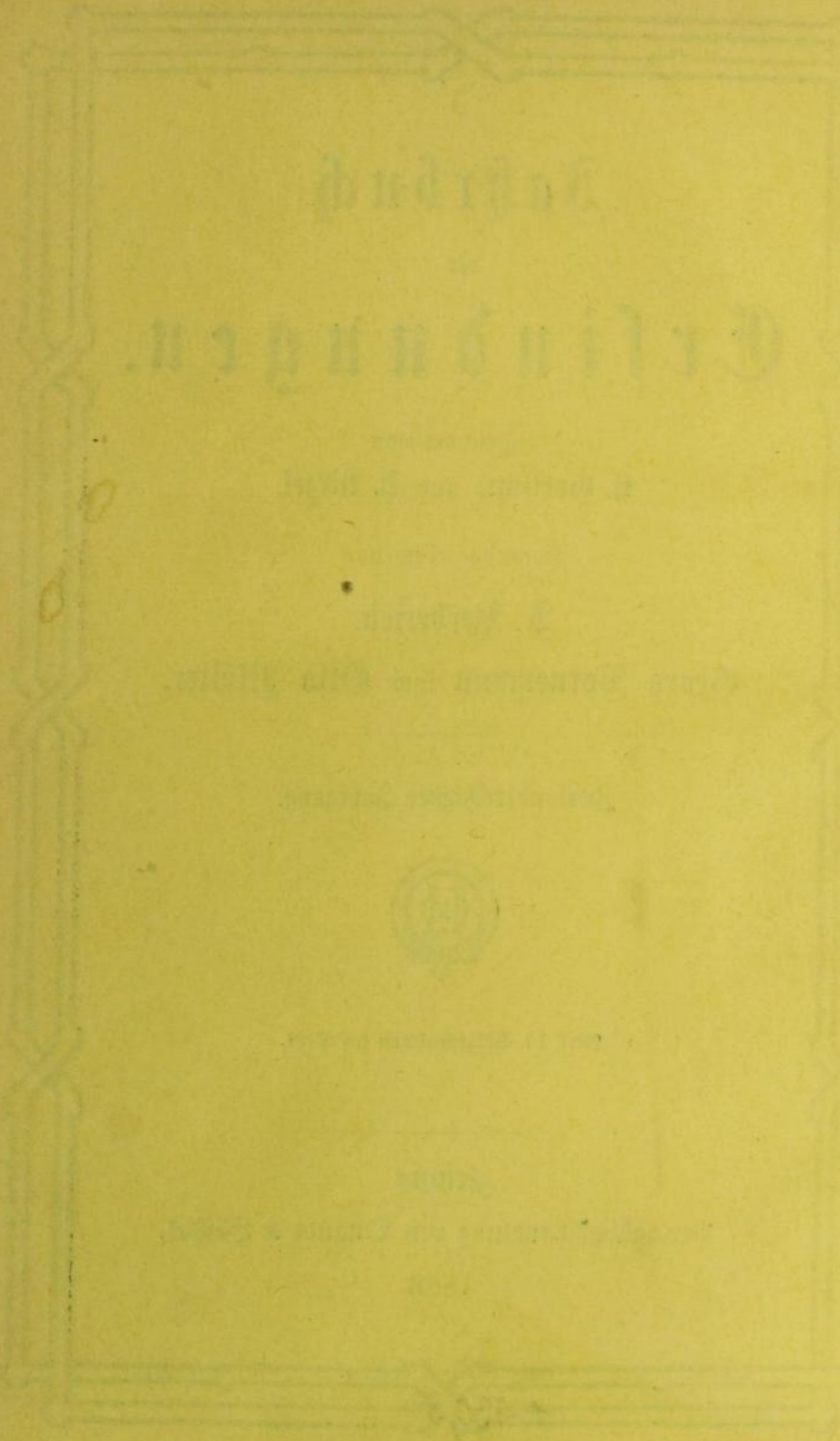
Herausgegeben von  
A. Berberich,  
Georg Bornemann und Otto Müller.

~~~~~  
Zweiunddreißigster Jahrgang.



Mit 14 Holzschnitten im Text.

Leipzig  
Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.  
1896.



Jahrbuch  
der  
**E r s i n d u n g e n**

und Fortschritte auf den Gebieten  
der

Physik, Chemie und chemischen Technologie, der  
Astronomie und Meteorologie.

Begründet von S. Gresschel und S. Sirzel.

Herausgegeben von

**A. Berberich,**

Astronom am Rechen-Institut der kgl. Sternwarte in Berlin,

**Dr. G. Bornemann,**

und

**Dr. Otto Müller,**

Lehrer der Chemie

Lehrer der Physik

an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

Zweiunddreißigster Jahrgang.



Mit 14 Holzschnitten im Text.

Leipzig

Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.  
1896.

\* 4395

Sächsische  
Landesbibliothek  
Dresden



# Inhaltsübersicht.

## Astronomie.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Die Sonne . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 3     |
| Fleckenbildung 3. — Protuberanzen 4. — Verschiebungen von Spectrallinien 8. — Helium u. Parhelium 11. — Temperatur der S.-Oberfläche 12. — Zodiacallicht 13.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |       |
| Die Planeten und ihre Monde . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 14    |
| Mercur: Durchmesser 14. — Venus: Rotationsdauer 15. — Die Erde: Ergebnisse der neuesten Schwerebestimmungen 15. Die größten Meerestiefen 18. Polhöhenchwankungen 19. Erdbeben 20. — Der Erdmond: Photogr. Aufnahmen 21. Veränderungen am Krater Linné 21; am Nordwestwalle des Plato 22. Fauth's Mondatlas 22. Elger (23) Loewy und Puiseux (23) Landerer (25) über die Beschaffenheit der Mondoberfläche. — Mars: Wasserdampf in der M.-Atmosphäre 27. Durchmesser 27. — Planetoiden: Neuentdeckungen 28. Gruppen von Pl. mit ähnlichen Bahnen 29. Durchmesser der 4 ältesten Pl. 30. — Jupiter: Flecken 30. Rotation 30. — Saturn: Flecken 33. Dimensionen des S. u. seines Ring-systems 34. Constitution der Ringe 35. |       |
| Kometen . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 39    |
| Neue Kometen d. J. 1895: Komet Ende 1895 I. 39; K. 1895 II. 39; K. 1895 III. 41; K. 1895 IV. 41; K. 1896 I. 43; Aeltere K. 44; K. 1843 I. 45; K. 1893 II. 46; K. 1892 V. 47; K. 1892 III, Holmes. 48.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |       |
| Fixsterne . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 48    |
| Sternparallaxen 48. — Eigenbewegung von Fixsternen 49. — Doppelsterne 54. — Veränderliche Sterne 55. — Neue Sterne 59. — Nova Carinae 60. — Neue Stern im Centaurus 60. — Gruppen von Veränderlichen 61. — Ursache des Lichtwechsels 62. — Sternspectra 63.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |       |

|                                                                                 |       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|
| Sternhaufen und Nebelflecken . . . . .                                          | Seite | 911 |
| Die Praesepe 70. — Veränderliche Nebelflecken 72. — Anzahl der Nebelflecken 73. | 70    | 07  |

## Physik und Meteorologie.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|
| Allgemeine Physik . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 74  | 47 |
| Normalbarometer von Koch 74. — Dichte verdünnter Lösungen 75. — Reines Wasser 76. — Vorrichtungen zum Schutz gegen Erschütterungen 79. — Methode zur Registrierung von Torsionsbeobachtungen 81. — Oberflächenspannung 82. — Absorption des Wasserstoffs im Wasser u. wässrigen Lösungen 86. — Töpler's Drucklibelle 89.                                                                                                                                |     |    |
| Akustik . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 95  | 50 |
| Fortpflanzung des Schalls 95. — Abnahme der Schallstärke mit der Entfernung 97. — König's Wellensirene 101. — Einfluß der Phasendifferenz auf die Klangfarbe 106.                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |    |
| Optik . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 114 | 4  |
| Lichtemissionsvermögen der Körper bei hohen Temperaturen 114. — Bewegung des Lichtäthers mit der Materie 116. — Wellenlänge der ultravioletten Aluminiumlinien 119. — Spectrum des Wassers im Roth u. Ultraroth 119. — Spectrum des Quecksilbers 121. — Licht farbiger Wässer 123. — Farbewahrnehmung 124. — Farbige Photographien 125. — Lumineszenz 142.                                                                                              |     |    |
| Wärmelehre . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 153 | 8  |
| Temperaturbestimmungen 153. — Absorption strahlender Wärme durch Flüssigkeiten 160. — Kritische u. Siedetemperatur des Wasserstoffs 163.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |    |
| Magnetismus und Electricität . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 165 | 5  |
| Magnetismus von Asbest 165. — Ursprung der Berührungselectricität 165. — Lichtelektrische Versuche von Elster u. Geitel 167. — Multiple Resonanz 174. — Elektrischer Brechungs-Exponent in Flüssigkeiten 177. — Interferenz elektrischer Wellen 181. — Polarisation elektrischer Wellen 181. — Doppelbrechung elektrischer Wellen 182. — Bewegliche Lichterscheinung 187. — Durchlässigkeit der Körper für Kathodenstrahlen 189. — Röntgenstrahlen 190. |     |    |
| Meteorologie . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 208 | 8  |
| Ballonfahrten 208. — Wolken von großer Höhe 213. — Wolkenstudien von Clement Ley 214. — Wolkenbildung durch das Nordlicht 216. — Bezold's Gewittertheorie 219. — Föhn im Riesengebirge 220. — Luftfeuchtigkeit auf dem Sonnblid 221. — Verringerung der Blitzgefahr 222. — Theorie des Alpen-glühens 222.                                                                                                                                               |     |    |

**Chemie und chemische Technologie.**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Elektrolytische Dissociation . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 225   |
| Elektrolyte, Ionen 225. — Osmotischer Druck, Ionen der Salze in Salzlösungen 226. — Ionenreactionen 227. — Dissociation und chemischer Umsatz, Massenwirkung 228. — Gleichgewichtszustand in der Lösung von Elektrolyten 230. — Dissociation des Wassers 232. — Heterogenes Gleichgewicht, Geschwindigkeit der Reactionen 233. — Fällung 234. — Theorie der Indicatoren 236. |       |
| Die Elemente und einige Verbindungen derselben . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 238   |
| Calcium . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 238   |
| Halogenverbindungen 238. — Nitrat, Sulfit 241. — Carbonat 242. — Borat 243. — Phosphate 244. — Thomaschlacke 246. — Chlorosilicat 248.                                                                                                                                                                                                                                       |       |
| Mörtel und Cement . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 249   |
| Luftmörtel 249. — Wassermörtel 251. — Theorie des Erhärtens von Cement 252. — Delanstrich auf Cement 256. — Magnesiacement 257.                                                                                                                                                                                                                                              |       |
| Blei . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 258   |
| Nitrat 258. — Bleiweiß 259. — Sulfat 267. — Hyposulfit, Trithionat 268. — Phosphat, Phosphit, Chromat 269. — Sulfid 272.                                                                                                                                                                                                                                                     |       |
| Eisen . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 273   |
| Gewinnung des Roheisens 273. — Hochofenproceffe 278. — Gewinnung von schmiedbarem Eisen 280. — Flußeisen 284. — Basisches Bessern 287. — Martinisiren im basischen Ofen 289. — Rohlung von Flußeisen 292. — Entschwefelung von Eisen 295. — Besondere Verfahren 297. — Untersuchung von Eisensorten 300.                                                                     |       |
| Ruthenium . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 307   |
| Metall 308. — Ueber Ruthensäure 309. — Ruthen- und über Ruthensäure Salze 310. — Halogenverbindungen 311. — Nitroschloride 313.                                                                                                                                                                                                                                              |       |
| Ueber Wetterbeständigkeit unserer Bauten . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 314   |
| Einflüsse der Witterung 314. — Beschaffenheit der Baumaterialien, Ausblühungen des Mauerwerks 316. — Verputz 317. — Delfarbenanstrich 318. — Einträkungsmittel 319. — Wetterschutzmittel für Eisen 320. — Wetterschutz von Holz 321.                                                                                                                                         |       |
| Organische Verbindungen . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 322   |
| Cyanverbindungen . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 322   |
| Freies Cyan 323. — Cyanwasserstoff 324. — Technische Darstellung von Cyaniden 326: aus Destillaten der Leuchtgasfabriken 327. — aus Ammoniak 332. — aus Stickstoff der Luft 334. — aus Schlempe, aus Hochofengasen 337. — aus Trimethylamin, aus Rhodanverbindungen 338. — aus Ferro-                                                                                        |       |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| cyaniden 339. — aus Carbazol. Eigentliche Cyanide. Cyan-<br>kalium 341. — Halogencyanide 343. — Cyanamid. Ferro- und<br>Ferricyanide. Ferrocyanwasserstoffsäure 344. — Carbonylferro-<br>cyan 346. — Rothes Blutlaugensalz 348. — Berliner Blau.<br>Chromo- und Chromicyanide 350. — Mangano- und Mangani-<br>cyanide 352. |       |
| Trocknende Delsäuren und trocknende Oele . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                         | 352   |
| Leinölsäure 353. — Drydation trocknender Delsäuren 354. —<br>Drydation trocknender Oele. Asellin-, Secorin-, Secolein- und<br>Therapinsäure 355. — Firniß, Theorie des Eintrocknens 356.<br>— Herstellung guter Firnisse 359. — Geschwefelte Oele 360.                                                                     |       |
| Ueber natürliche und künstliche Wohlgerüche . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                      | 361   |
| Verbreitung der Gerüche 362. — Minima des Geruchs 363.<br>— Geruchsintensität. Aetherische Oele 365. — Gleichheit des<br>Geruchs 367. — Erdgeruch 368. — Künstliche Riechstoffe. Künst-<br>licher Moschus 369. — Borneol 371. — Terpeneol 372. —<br>Geraniol 373.                                                          |       |
| Nekrolog für das Jahr 1895 . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 376   |

Jahrbuch der Erfindungen.

---



# I. Astronomie.

## Die Sonne.

Die Fleckenbildung an der Sonnenoberfläche hat im Jahre 1895 erheblich nachgelassen; zum ersten Male seit dem August 1891 war die uns zugewandte Sonnenhälfte am 10. Nov. 1895 völlig fleckenfrei. Tacchini hat aus den römischen Beobachtungen für die einzelnen Monate folgende Resultate abgeleitet<sup>1)</sup>:

| 1895         | Relative Häufigkeit      |                        | Relative Größe         |                | Tägliche Zahl<br>der Flecken-<br>gruppen |
|--------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------|------------------------------------------|
|              | der Tage<br>ohne Flecken | der Sonnen-<br>flecken | der Sonnen-<br>flecken | der<br>Fackeln |                                          |
| Januar . .   | 0.00                     | 14.30                  | 54.06                  | 63.63          | 3.77                                     |
| Februar . .  | 0.00                     | 17.86                  | 61.54                  | 53.85          | 5.21                                     |
| März . . .   | 0.00                     | 18.73                  | 67.31                  | 74.62          | 4.27                                     |
| April . . .  | 0.00                     | 22.50                  | 86.50                  | 120.91         | 5.73                                     |
| Mai . . . .  | 0.00                     | 17.80                  | 57.40                  | 55.00          | 4.70                                     |
| Juni . . . . | 0.00                     | 21.22                  | 60.00                  | 57.41          | 4.70                                     |
| Juli . . . . | 0.00                     | 12.06                  | 28.40                  | 78.50          | 3.90                                     |
| August . .   | 0.00                     | 22.50                  | 90.23                  | 75.67          | 4.40                                     |
| September    | 0.00                     | 11.70                  | 49.97                  | 70.00          | 4.13                                     |
| Oktober . .  | 0.00                     | 15.77                  | 77.77                  | 76.14          | 3.73                                     |
| November .   | 0.04                     | 10.36                  | 41.16                  | 66.80          | 3.24                                     |
| December .   | 0.00                     | 16.56                  | 72.88                  | 67.81          | 5.81                                     |

Durchschnittlich waren die Fleckengruppen kleiner als in den Vorjahren und rascher vergänglich; auch die einzelnen Flecken waren nur von mäßigen Dimensionen. Ein am 21. April erschienener Fleck besaß einen Durchmesser von 56'', oder etwa 41 000 km, das Dreifache des Erddurchmessers. In seiner Nähe befanden sich noch viele kleine Flecken.

1) Memorie degli Spettroscopisti Italiani Bd. XXIV.

Die Beobachtungen von Guillaume in Lyon<sup>1)</sup> haben für die von den Flecken und den Fackeln bedeckten Flächenräume (für erstere in Millionteln, für letztere in Tausendteln der sichtbaren Sonnenhälfte) folgende Monatssummen ergeben:

| 1895              | Flecken | Fackeln | 1895                | Flecken | Fackeln |
|-------------------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
| Januar . . . . .  | 1716    | 53·5    | Juli . . . . .      | 1128    | 50·5    |
| Februar . . . . . | 1722    | 42·9    | August . . . . .    | 2670    | 60·1    |
| März . . . . .    | 2806    | 52·5    | September . . . . . | 2282    | 51·4    |
| April . . . . .   | 1904    | 52·3    | October . . . . .   | 1922    | 60·5    |
| Mai . . . . .     | 1948    | 44·1    | November . . . . .  | 1941    | 59·2    |
| Juni . . . . .    | 2193    | 50·5    | December . . . . .  | 2125    | 58·8    |
| Summe . . . . .   | 12289   | 295·8   | Summe . . . . .     | 12068   | 340·5   |

Im ersten Halbjahr zählte Guillaume auf der Nordhalbkugel der Sonne 73 Flecken und 105 Fackeln, auf der Südhalbkugel 79 Flecken und 111 Fackeln. Vom Juli bis December standen nördlich vom Aequator 91 Flecken und 151 Fackeln, südlich 95 Flecken und 127 Fackeln. Die Sonnenthätigkeit hat jetzt auf beiden Hemisphären nahezu gleiche Intensität gezeigt.

Die Protuberanzen lassen gegen das Vorjahr keine wesentliche Abnahme der Sonnenthätigkeit erkennen, wie aus folgender Uebersicht über Tacchini's Beobachtungen hervorgeht.<sup>2)</sup> Die großen Zahlen des Maximums dieser Gebilde um 1892/93 wurden freilich nicht mehr erreicht.

| 1895                | Zahl der Beobachtungstage | Mittlere Zahl | Mittlere Höhe der Protuberanzen | Mittlere Ausdehnung | Größte Höhe |
|---------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------|---------------------|-------------|
| Januar . . . . .    | 10                        | 2·60          | 31·9''                          | 2·4°                | 70''        |
| Februar . . . . .   | 12                        | 5·25          | 43·3                            | 2·2                 | 144         |
| März . . . . .      | 18                        | 6·89          | 46·0                            | 1·9                 | 117         |
| April . . . . .     | 18                        | 7·11          | 41·1                            | 1·8                 | 123         |
| Mai . . . . .       | 17                        | 7·94          | 40·0                            | 1·7                 | 141         |
| Juni . . . . .      | 25                        | 6·96          | 37·2                            | 1·6                 | 97          |
| Juli . . . . .      | 30                        | 7·80          | 41·4                            | 2·0                 | 168         |
| August . . . . .    | 30                        | 7·67          | 41·9                            | 1·8                 | 177         |
| September . . . . . | 28                        | 6·00          | 41·8                            | 1·9                 | 108         |
| October . . . . .   | 20                        | 4·45          | 36·4                            | 1·7                 | 60          |
| November . . . . .  | 21                        | 5·10          | 36·1                            | 1·8                 | 73          |
| December . . . . .  | 13                        | 5·38          | 38·0                            | 2·0                 | 105         |

1) Comptes rendus Bd. CXX, CXXI, CXXII.

2) Mem. Spettr. Ital. Bd. XXIV.



Die Maximalhöhen der in Rom gesehenen Protuberanzen werden in einigen Fällen, die anderwärts beobachtet worden sind, ganz bedeutend übertroffen. Eller man in Chicago fand<sup>1)</sup> am 25. März um 10<sup>h</sup> Ortszeit eine 2' hohe Protuberanz, die rasch anstieg. Um 10<sup>h</sup> 34<sup>m</sup> betrug die Höhe 300'', um 10<sup>h</sup> 40<sup>m</sup> 359'' und im Maximum 624'' um 10<sup>h</sup> 58<sup>m</sup>. Am 11. Juni beobachtete Coit in Boston das Aufsteigen einer ungewöhnlich hellen Protuberanz am Westrand der Sonne<sup>2)</sup>; wolkenförmige Lichtmassen erhoben sich bald schneller, bald langsamer bis zu 289'' Höhe. Zuletzt war überhaupt nur noch eine frei schwebende Lichtwolke übrig geblieben.

Zwei besonders interessante Protuberanzen beschreibt P. Fényi.<sup>3)</sup> Am 15. Juli 1895 stand zwischen  $-1^{\circ}$  und  $-12^{\circ}$  Breite am Westrande der Sonne ein großer Fleck, der seit einigen Tagen in starker Entwicklung begriffen war. Bei diesem Fleck zeigte sich eine sehr lebhafteste eruptive Thätigkeit. Um 8<sup>h</sup> 10<sup>m</sup> M. G. Z. stand daselbst eine 60'' hohe Protuberanz, innerhalb welcher heftige Bewegungen in den verschiedensten Richtungen vor sich gingen. Um 8<sup>h</sup> 44<sup>m</sup> gab die Messung der Verschiebung von Spectrallinien eine Geschwindigkeit von 324 km von uns weg, kurz vor 8<sup>h</sup> 50<sup>m</sup> eine solche von 483 km von uns weg und von 303 km gegen uns an derselben Stelle; das Maximum der Geschwindigkeit in der Richtung von uns weg wurde um 8<sup>h</sup> 55<sup>m</sup> beobachtet und betrug 859 km in der Secunde. Diese Bewegungen machten sich auch in der rasch wechselnden äußeren Form und Höhe der Protuberanz geltend, die bald schräg gegen den Sonnenrand geneigt war, bald steil aufstieg und bald einfach, bald verzweigt erschien. Die Höhe war um 9<sup>h</sup> 7<sup>m</sup> gleich 140'', um 9<sup>h</sup> 31<sup>m</sup> 252'', um 9<sup>h</sup> 45<sup>m</sup> 222''. Als Fényi nach Beobachtung des übrigen Sonnenrandes um 10<sup>h</sup> 35<sup>m</sup> die Protuberanz wieder aufsuchte, war ihre Höhe nur noch 30'' und änderte sich an diesem Tage nicht mehr. Am andern Tage war die Fleckengruppe auf die unsichtbare Sonnenseite übergetreten.

Die zweite am 30. Sept. beobachtete Erscheinung wurde um 11<sup>h</sup> eben in Entwicklung begriffen angetroffen. Ueber den Sonnenrand hin zog sich von  $17^{\circ}30'$  bis  $39^{\circ}70'$  nördlicher Breite

1) Astroph. Journ. Bd. I, p. 433.

2) Astron. Journ. Bd. XV, p. 112.

3) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 359.

eine außerordentlich helle Protuberanz in Form eines großen Bogens. Das Stück des Randes, über dem sich dieser riesige Bogen spannte, betrug  $\frac{1}{16}$  des ganzen Sonnenumfangs oder das Siebenfache des Erdumfangs, nämlich beinahe 40 000 Meilen. Der höchste Punkt des Lichtgebildes lag  $60''$  über dem Sonnenrand. Bald erhob sich aber die Protuberanz; es sah aus, als ob der ganze Bogen sich vertical aufrichtete, und um  $11^h 20^m$  war die Höhe  $688''$  geworden. Später verminderte sich die Höhe, indem die obersten Partien der Protuberanz sich auflösten, und war um  $11^h 47^m$  nur noch  $196''$ . Im Mittel betrug die Geschwindigkeit, mit der die Spitze sich erhob, 448 km; sie war zeitweilig anscheinend noch viel größer, einmal sogar 824 km in der Secunde! Auch diese zweite Eruption spielte sich über einem Fleckengebiet ab, in welchem sich starke Bewegungen und Ortsänderungen verriethen. Fényi vermuthet, daß solche Erscheinungen bei den meisten Flecken vorkommen, wegen zu geringer Intensität aber nicht wahrgenommen werden. Er hebt auch die streifige, oder vielmehr büschelförmige Structur derartiger Ausbrüche hervor, so daß es scheint, als ob von einem Punkte der Sonnenoberfläche aus Gasstrahlen nach den verschiedensten Richtungen hin ausströmen. Die scheinbare Form wird durch die Perspective erzeugt und kann von der wahren Form erheblich abweichen, besonders wenn der Fußpunkt der Protuberanz, wie es ja fast immer der Fall ist, nicht genau im Sonnenrand liegt, so daß über diesen nur die höheren Protuberanztheile hinausragen. Was die enormen Bewegungen betrifft, so dürfe man, meint Fényi, an dem Vorkommen horizontaler Geschwindigkeiten von mehreren Hundert Kilometern, wie sie aus den Verschiebungen der Spectrallinien sich ergeben, nicht zweifeln. Dann müßte man aber auch verticale Geschwindigkeiten von ähnlichem Betrage für möglich halten und dementsprechend das rapide Aufsteigen der Protuberanzen für reell ansehen. Hierbei stößt man aber wieder auf die große Schwierigkeit, daß mit einem raschen Aufstieg von Gasmassen in der Atmosphäre eine starke Abkühlung verbunden ist, die sich für die oben beschriebene Protuberanz vom 30. Sept. auf 9 Millionen Grade berechnen würde. Man hat wohl schon früher die Ansicht ausgesprochen, daß die Protuberanzgase aus dem Sonneninnern einen enormen Wärmevorrath mitbringen, den sie dann bei ihrer Expansion verlieren

können. Indessen zeigen diese Gase dieselben Spectra wie die der Sonnenphotosphäre, deren Temperatur zu etwa  $6000^{\circ}$  angenommen werden kann, können somit auch nicht wesentlich heißer sein.

Fényi hat nun noch folgenden Erklärungsversuch gemacht.<sup>1)</sup> Er setzt voraus, daß aus dem Sonneninnern große Blasen glühenden Wasserstoffs (und anderer Substanzen) ausgestoßen würden und zwar mit um so größerer Geschwindigkeit, je höher ihre Temperatur ist. Sie erreichen in kurzer Zeit die höchsten Schichten der Sonnenatmosphäre, welche so geringe Dichte besitzen, daß jene Blasen sich wie im leeren Raum ausdehnen können. Die Zerstreung des Gases beginnt an der Oberfläche der Blase und setzt sich verhältnißmäßig langsam bis zu deren Centrum fort. Für eine Blase von 5600 km Radius, die wir von der Erde aus unter einem scheinbaren Durchmesser von  $16''$  sehen würden, und einer Temperatur von  $10000^{\circ}$  berechnet Fényi die Geschwindigkeit der Ausbreitung zu  $9.25$  km. In jeder Secunde würde der Kugelradius um  $6.6$  km kleiner und nach etwa 15 Minuten hätte der Auflösungsproceß sich bis zum Mittelpunkt fortgesetzt. Die äußersten, stark expandirten Gaspartien verlieren ihre hohe Temperatur und damit auch ihre Leuchtkraft, sie verschwinden. Je nach dem Durchmesser der Gasblasen richtet sich auch die Dauer der Sichtbarkeit einer solchen Protuberanz. Manche Einzelheiten der verwickelten Eruptionsvorgänge werden durch Fényi's Hypothese gut erklärt. Woher aber die rapiden horizontalen Geschwindigkeiten von vielen Hundert Kilometern stammen, wird damit nicht gesagt. Es bleiben nur zwei Möglichkeiten; entweder ist das Doppler'sche Princip nicht unbeschränkt giltig, daß nämlich eine Spectrallinie sich nach Roth oder nach Violett hin verschiebt, wenn die betreffende Lichtquelle sich von uns weg oder auf uns zu bewegt, oder aber eine Protuberanz ist nur ein verzerrtes Bild eines an sich unbedeutenden Vorgangs nahe der Sonnenoberfläche. Die Verzerrung würde entstehen beim Durchgang der Lichtstrahlen durch sehr unhomogene Gegenden der Sonnenatmosphäre. Eine ähnliche Beobachtung hat schon Jeder gemacht, der durch die von einem heißen Ofen aufsteigende zitternde Luftsäule hindurch einen dahinter befindlichen Gegenstand betrachtet. Diese letztere Er-

1) Comptes rendus Bd. CXXI, p. 931.

klärung hat A. Schmidt in seiner Sonnentheorie gegeben, bei welcher die Strahlenbrechung in der Sonnenatmosphäre die Hauptrolle spielt (Jahrb. XXVIII, S. 24), und hat dieselbe in seinem neuen Aufsatz<sup>1)</sup> in ihren Consequenzen verfolgt. Wir werden vielleicht später, wenn sich die Meinungen mehr geklärt haben werden, auf diese und andere Sonnentheorien näher eingehen.

Dagegen müssen hier einige sehr wichtige Untersuchungen<sup>2)</sup> erwähnt werden, die sich auf die andere, vorhin genannte Möglichkeit beziehen, daß nämlich Verschiebungen von Spectrallinien stattfinden, ohne daß die Lichtquelle sich bewegt. Schon im Vorjahre wurde eine solche Wahrnehmung mitgetheilt, die Deslandres in Paris gemacht hat (Jahrb. XXXI, S. 7), daß im künstlichen Calciumspectrum die in der hellen K-Linie auftretende feine schwarze Linie nicht, wie man erwarten sollte, in der Mitte steht, sondern etwas gegen Roth verschoben war.

Im Jahre 1890 bemerkte Jewell bei den Messungen, auf welchen in Prof. Rowland's „Neuen Tafel von fundamentalen Wellenlängen“ die Werthe der Wellenlängen von Metalllinien beruhen, daß diese Linien fast stets gegen Violett verschoben waren, im Vergleich mit den entsprechenden Linien im Sonnenspectrum. Bei genauerer Untersuchung fand Jewell nicht bloß die gleichen Verschiebungen derselben Linien bei Benutzung von Aufnahmen auf verschiedenen Platten, sondern erkannte auch einen deutlichen Unterschied in der Verschiebung sowohl an Linien verschiedener Grundstoffe als auch an Linien ungleichen Charakters, die demselben Elemente angehören. Man konnte nun zur Vermuthung kommen, die Verschiebung der dunklen Fraunhofer'schen Linien stamme von einer Bewegung in der Sonnenatmosphäre, indem abgekühlte Gasmassen aus den obersten Schichten zur Oberfläche hinabsinken. Die Fallgeschwindigkeit wäre 0.5 bis 1.0 km in der Secunde. Dann müßte man aber auch annehmen, daß diese hinabsinkenden Gase durch aufsteigende beständig ersetzt werden. Wären letztere ebenfalls kühl, dann würde nur eine Verbreiterung, keine Verschiebung der dunklen Linien eintreten. Sind sie heiß, dann müßte neben jeder dunklen Linie eine helle stehen und zwar auf der Seite

1) Sirius Bd. 23 S. 97.

2) Astroph. Journ. Bd. III p. 89 u. 114.

gegen Violett. Da aber keine dieser beiden Erscheinungen auftritt, so können die Bewegungen in der Sonnenatmosphäre nur mäßig sein und jene Verschiebungen können nur in Druck- oder Temperaturunterschieden des untersuchten Stoffes im elektrischen Bogenlicht und auf der Sonne begründet sein.

Es zeigte sich bald, daß gerade solche Linien eines Metallspectrums am stärksten verschoben waren, welche am leichtesten, das heißt schon bei Anwesenheit geringster Mengen des betreffenden Metalls, sichtbar sind. Es sind dies Locher's „lange Linien“. Am wenigsten, oder manchmal sogar nach Roth verschoben im Vergleich zu den Sonnenlinien, waren jene Linien, die erst bei reichlich vorhandenen Mengen des Elements und hoher Temperatur auftreten und fast nur hell, selten als dunkle Absorptionslinien erschienen — Locher's „kurze Linien“. Gewöhnlich hatte eine bei geringer Stoffmenge im Bogenlicht auftretende (helle) Linie nahe die nämliche Lage (Wellenlänge), wie die bei großer Stoffmenge in den Oberflächenpartien des Bogens erzeugten dunklen Absorptionslinien. In beiden Fällen dürfte die Dichte des Stoffes an den Stellen, wo die Linien entstehen, nahezu gleich sein, während die Temperaturen wahrscheinlich erheblich differiren. Allerdings kann diese Vergleichung fast nur an den „langen Linien“ angestellt werden, da man von den „kurzen“ nur schwer eine Umkehrung erlangen kann. Sieht man beide Linienarten zu gleicher Zeit, dann müssen die „kurzen“ in den Centralpartien des Bogens entstehen, wo die Dichte (Menge) des Materials groß und die Temperatur hoch ist, während die Umkehrungen der „langen“ Linien in den Randpartien, bei wenig Stoff und geringerer Wärme, bewirkt werden. Entstehen nun beide Linienarten am gleichen Ort auf der Sonne unter identischen Verhältnissen, dann müssen letztere wieder nahe übereinstimmen mit den Zuständen an jener Stelle des elektrischen Bogenlichtes, an welcher die einer Sonnenlinie am nächsten stehende künstliche Linie sich bildet. Jene Stelle kann nun keine andere sein als die Mitte des Bogens, wo Dichte und Temperatur hohe Werthe besitzen. Die Vergleichung der verschiedenen Arten der künstlichen Linien liefert also ein Mittel, Druck oder Temperatur oder beides für die Region der Sonnenatmosphäre zu bestimmen, in welcher die Fraunhofer'schen Linien erzeugt werden.

Die weiteren Versuche, an denen J. F. Mohler und W. J. Humphreys einen großen Antheil haben<sup>1)</sup>, betrafen zunächst den Einfluß der im Bogenlicht vorhandenen Menge eines Stoffes auf die Lage einer Linie. Bei jedem der untersuchten Elemente, Calcium ausgenommen, waren die Verschiebungen der einzelnen Linien nahe proportional den Wellenlängen. Ferner wuchsen die Verschiebungen mit zunehmendem Druck, der bei den Experimenten von 0.25 bis 14 Atmosphären gesteigert werden konnte. In Bezug auf den Betrag dieser Verschiebungen bestehen bei jedem Elemente andere Verhältnisse; bei dem einen Element ist die Verschiebung unter gleichem Druck eine andere als bei einem zweiten Elemente. Diese Verhältnisse stehen aber, wie Humphreys und Mohler nachweisen, in gewissen Beziehungen zu den Atomgewichten, den Atomvolumina und den Ausdehnungscoëfficienten der Stoffe in fester Form, und dürften bei noch weiterer Erforschung von großer Bedeutung werden für die Ergründung der Natur der chemischen Elemente. Wie schon erwähnt, nimmt das Calcium eine Ausnahmestellung ein, indem die Linien H und K ein anderes Gesetz der Verschiebung befolgen als die blaue Linie bei 422.6 und die Gruppe bei 460.0  $\mu\mu$ . Nun hat Hale festgestellt<sup>2)</sup>, daß die Linien H und K bei der Temperatur brennenden Magnesiums auftreten, aber weder er, noch Prof. Eder waren im Stande, diese Linien im Bunsen-Brenner zu photographiren, selbst nicht bei 46 stündiger Aufnahmedauer. Zwischen diesen beiden Temperaturen scheint sich also Calcium zu zersetzen; auch das Auftreten der genannten Linien im Spectrum der Protuberanzen, die sonst nur noch Wasserstoff und Helium, die leichtesten Stoffe, enthalten, spricht für eine auf der Sonne stattfindende Dissociation des Metalles Calcium.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Wellenlängen zu ermitteln, wurden noch folgende Versuche gemacht. Es wurde unter Verwendung einer großen Menge eines Metalls ein Spectrum durch einen schwachen Strom erzeugt und dann ein zweites Spectrum mit wenig Stoff aber starkem Strom, so daß in beiden Fällen die Linien gleiches Aussehen haben. Die beiden Spectra wurden auf derselben Platte photographirt; die

1) *Astroph. Journ.* Bd. III p. 93 u. 114.

2) *Ebendaf.* p. 160.

relative Verschiebung der Linien ist verschwindend klein. Daraus kann man schließen, daß nur der Druck, unter dem sich der leuchtende Metaldampf befindet, also die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, im Wesentlichen die Linienverschiebung bedingt. Auf Grund dieses Satzes haben Mohler und Humphreys folgende Zahlen für den Druck (in Atmosphären) erhalten, der an jenen Stellen der Sonne herrscht, an welchen die Linienumkehrungen bei den Spectren der einzelnen Elemente stattfinden:

| Element               | Druck  | Element          | Druck  |
|-----------------------|--------|------------------|--------|
| Aluminium . . . . .   | 2 Atm. | Mangan . . . . . | 6 Atm. |
| Silicium . . . . .    | 4 =    | Eisen . . . . .  | 7 =    |
| Calcium (H, K) . . .  | 6 =    | Nickel . . . . . | 7 =    |
| Calcium (422·6) . . . | 3 =    | Kupfer . . . . . | 7 =    |
| Chrom . . . . .       | 5 =    | Kobalt . . . . . | 4 =    |

Die schwereren Stoffe scheinen hiernach ihre größte Häufigkeit in tieferen Schichten zu erreichen als die leichteren Elemente. Das Ergebnis für Calcium, speciell für die Linien H und K, dürfte indessen auf andere Art zu erklären sein. Auf den verschiedenen Ausnahmen waren die Verschiebungen sehr variabel, offenbar in Folge der starken Bewegungen, welchen gerade dieser Stoff in den oberen Schichten der Sonnenatmosphäre unterworfen ist. Jedensfalls hat dieses Calcium, ähnlich wie der Wasserstoff, eine sehr große Verbreitung durch Schichten sehr verschiedenen Druckes, während das 422·6-Calcium und die anderen angeführten Stoffe sich auf weniger dicke Schichten beschränken, ohne deshalb in anderen Schichten völlig zu fehlen.

Zweifellos wird das Jahrbuch später über diese vielversprechenden Untersuchungen noch Manches zu berichten haben. Es sei nur noch bemerkt, daß die Spectra mittels eines Concavgitters erzeugt wurden, das 20 000 Linien auf einen engl. Zoll (800 auf 1 mm) besitzt, so daß eine ungewöhnlich starke Zerstreuung erhalten wurde.

Helium und Parhelium. — Die fortgesetzten Untersuchungen des aus Cleveit, Uraninit und einigen anderen Mineralien gewonnenen Gases (Jahrb. XXXI, S. 10, 260 und 372) zeigen, daß man es mit einem Gemisch von mindestens zwei Stoffen außer dem Argon zu thun hat. Der eine Stoff ist identisch mit dem die Sonnenlinie D<sub>3</sub> liefernden Helium;

ihm gehört auch die Linie 447.17 der sogenannten Drionsterne an. Das andere Gas, das ein etwas geringeres specifisches Gewicht besitzt, ist charakterisirt durch mehrere, in der Chromosphäre der Sonne sehr auffällige Linien, wie 492.21, 501.57 und 667.84. So wie  $D_3$  sind auch die andern Heliumlinien doppelt mit einem Abstand der Componenten von  $0.02 \mu\mu$ . Es kommen also beide Gase auf der Sonne vor und auch in den Sternspectren spielen ihre Linien, wie später noch gezeigt wird, eine große Rolle. Die Hauptnebellinien 500.7 und 495.9 haben sich in den Spectren der neuen Gase jedoch nicht gefunden; die chemische Deutung dieser Linien würde unstreitig von noch größerer Wichtigkeit für die Astrophysik sein, als es die Entdeckung des Heliums war.

Temperatur der Sonnenoberfläche. — Vor Jahren schon haben H. F. Weber, K. v. Kövesligethy, Michelson und andere Physiker den Zusammenhang zwischen der absoluten Temperatur und dem Intensitätsmaximum im Spectrum heißer Körper gesetzmäßig festzustellen gesucht. Seit zwei Jahren hat nun auch Paschen sich mit derselben Frage beschäftigt, um einige Versehen zu verbessern, durch welche seine Vorgänger auf unrichtige Formeln geführt worden waren. Unter anderem war nicht berücksichtigt gewesen, daß in dem durch ein Glasprisma erzeugten Spectrum Roth und Gelb viel enger zusammengedrängt sind, als Blau und Violett; in jenem Spectralgebiet wurde deshalb die Intensität zu hoch, im letzteren zu niedrig gefunden. Besondere Sorgfalt mußte auf die Auswahl solcher Stoffe verwendet werden, deren Spectra keine localen Absorptionsbänder enthalten. Solche Bänder schwächen die Intensität der betreffenden Spectralregion und bewirken eine scheinbare Verschiebung des Maximums. Umgekehrt müssen diese Stoffe sehr wenig Licht reflectiren, und die Reflexion muß möglichst gleichförmig für alle Wellenlängen stattfinden. Von den geprüften Stoffen: polirtes Platin, der Kohlenfaden einer Glühlampe, schwarzes Kupferoxyd, Eisenoxyd und mit Lampenruß geschwärztes Platin, entsprachen die letzten drei am besten den gestellten Bedingungen. In jedem Falle verschob sich die Wellenlänge des Energiemaximums  $\lambda_m$  mit steigender Temperatur gegen Violett, indeß in verschiedener Weise bei den einzelnen Stoffen. Die Untersuchung des Kupferoxydes führte zu folgenden Sätzen:



1. Für die normale Energiecurve ist  $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = \lambda_m^2$ , wenn  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Wellenlängen sind von Stellen gleicher Intensität zu beiden Seiten der Wellenlänge  $\lambda_m$  des Maximums.

2. Diese Wellenlänge  $\lambda_m$  ist sehr nahe umgekehrt proportional der absoluten Temperatur  $T$ , d. h. die Schwingungszahl der von dem erhitzten Körper in größter Menge ausgehenden Wellen ist direct proportional mit  $T$ . Die Messungen ergaben, nachdem noch verschiedene Reductionen angebracht waren, die Formel  $\lambda_m \cdot T = 2700$ .

Auf die Oberfläche der gasförmigen Sonne, von der der continuirliche Grund des Spectrums herrührt, läßt sich dieses Gesetz mit genügender Berechtigung anwenden. Nur ist die Wellenlänge des Energiemaximums nicht leicht zu fixiren. Nach Langley wäre  $\lambda_m = 0.5$  (nämlich Tausendtel Millimeter); man hätte dann  $0.5 T = 2700$  oder die Temperatur der Sonnenoberfläche wäre  $5400^\circ$  über dem absoluten Nullpunkt, d. h.  $5130^\circ\text{C}$ . Diese Zahl ist etwas kleiner als die Temperaturen nach Wilson und Gray ( $6200^\circ$ ) und Le Chatelier ( $7600^\circ$ ), die früher erwähnt wurden (Jahrb. XXXI, S. 10, XXIX, S. 13), kann indessen doch im Wesentlichen als eine Bestätigung derselben gelten.

Das Zodiakallicht. — Bekanntlich sieht man in unseren Gegenden an klaren, mondfreien Abenden im Frühjahr eine Lichtsäule am Westhimmel, wo die Sonne untergegangen ist, sich bis etwa  $40^\circ$  Höhe erheben; ähnlich ist die Erscheinung im Herbst des Morgens am Osthimmel. In den Tropen sieht man diese beiden Lichtsäulen das ganze Jahr hindurch. Bei ganz reiner Luft erkennt ein gutes Auge an dem der Sonne gerade gegenüberliegenden Punkt des Himmels noch einen matten Lichtfleck. Diese Gebilde, das Zodiakallicht und der „Gegenschein“, sind durch ganz schwache Lichtstreifen unter sich verbunden, die Ekliptikalbänder. Als Träger des Lichts betrachtet man gewöhnlich den im Sonnensystem verbreiteten meteoritischen Staub, wobei man annimmt, daß dieser „Staub“ am dichtesten in der Nähe der Ekliptik ist, wie auch die Planeten und die meisten periodischen Kometen der Ekliptik nahe bleiben. Daß der Staub über die Erdbahn hinausreicht, schließt man aus dem Vorhandensein des Gegenscheins. In der Nachbarschaft der Sonne ist wahrscheinlich die Dichte und deshalb auch die Helligkeit am größten. Die seitlich von der Erde befindlichen Stoffpartikel sind, wie der

Mond in den Vierteln, nur theilweise beleuchtet und reflectiren das schräg auffallende Sonnenlicht nur unvollkommen; deshalb erscheinen die Ekliptikbänder so schwach im Vergleich zu den voll beleuchteten Theilchen des Gegenscheins.

Nach neuen Beobachtungen, welche Marchand auf dem Pic du Midi gemacht hat<sup>1)</sup>, liegt das Zodiakallicht nicht genau in der Ebene der Ekliptik, sondern schneidet diese bei  $70^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  Länge unter einem Winkel von  $6^{\circ}$  bis  $7^{\circ}$ . Nun ist der aufsteigende Knoten des Sonnenäquators auf der Ekliptik bei  $74.6^{\circ}$  gelegen, die Neigung beträgt  $7^{\circ}$ . Somit wäre das Zodiakallicht als eine Fortsetzung der Sonnenatmosphäre zu betrachten, die also über die Erdbahn hinausreichen würde.

#### Die Planeten und ihre Monde.

Mercur. — Dieser Planet ging am 10. Nov. 1894 vor der Sonne vorüber, zum letzten Male im neunzehnten Jahrhundert. Wohl haben wieder einige Beobachter einen Lichtsaum um die dunkle Scheibe gesehen und Andere haben Lichtflecken auf derselben bemerkt. Allein die Widersprüche der verschiedenen Berichte und die Thatsache, daß gerade unter den günstigsten Umständen der Mercur sich als völlig schwarze, scharf begrenzte Scheibe darstellte, beweisen, daß jene Wahrnehmungen auf Täuschungen subjectiver oder instrumenteller Art beruhen.

Gelegentlich der beiden letzten Vorübergänge hat Barnard am Zwölfzöller der Reichsternwarte den Durchmesser des Planeten mikrometrisch gemessen.<sup>2)</sup> Bezogen auf die Einheit der Entfernung (den Abstand Sonne—Erde) lauten die Resultate:

|                              |         |         |
|------------------------------|---------|---------|
| Mercur                       | 1891    | 1894    |
| Äquatordurchmesser . . . . . | 6.065'' | 6.241'' |
| Polardurchmesser . . . . .   | 6.020   | 6.178   |

Die Messungen von 1894 hält Barnard für besser als die von 1891, weil die Beobachtungsumstände günstiger waren. Ob die hier hervortretende Abplattung von  $1 : 134$  bzw.  $1 : 98$  reell ist oder von Auffassungsfehlern herrührt, wird sich so leicht nicht entscheiden lassen; jedenfalls steht sie im Widerspruch zu der nach Schiaparelli's Beobachtungen sehr langsamen Umdrehungsdauer des Mercur.

1) Comptes rendus Bd. CXXI, p. 1134.

2) Astron. Journ. Bd. XIV, p. 177.

Venus. — Die Discussion über die Rotationsdauer des Planeten Venus ist im Berichtsjahre lebhaft weitergeführt worden. Wir wollen, ohne auf Einzelheiten einzugehen, nur erwähnen, daß einerseits Brenner, Billiger, Flammarion u. A. die kurze, nahe 24-stündige Rotation für sicher erwiesen halten, während auf der andern Seite Schiaparelli, Perrotin und Cerulli aus ihren Beobachtungen mit derselben Gewißheit auf die Gleichheit der Umdrehungs- und der Umlaufsdauer (224 Tage) schließen. Darnach scheint durch Beobachtungen der Flecken auf dem Planeten, die nicht dessen eigentlicher Oberfläche, sondern seiner Atmosphäre angehören, die Streitfrage überhaupt nicht erledigt werden zu können. Es ist auch ganz gut denkbar, daß der matte Streifen, der von Pol zu Pol reicht und in fast unveränderlichem Winkelabstand von der Lichtgrenze verläuft, nichts anderes ist als ein Anzeichen für irgend einen atmosphärischen Vorgang, der sich unter einem bestimmten Stande der Sonne vollzieht, gleichgültig welche Gegend der festen Oberfläche sich in jedem Augenblicke zufällig unterhalb dieses Streifens befindet. Ist die Venusrotation von kurzer Dauer, dann werden hoffentlich bald Spectralbeobachtungen wie beim Jupiter, Saturn und bei der Sonne die ungefähre Zeit ermitteln lassen.

Die Erde. — Die Ergebnisse der neuesten Schwerebestimmungen werden von R. v. Sterned, einem auf diesem Gebiete hervorragend thätigen Forscher, in ihrer weittragenden Bedeutung für die Erkenntniß der Beschaffenheit der „Erdrinde“ klargelegt<sup>1)</sup>. Die Schwere an einem Orte wird bekanntlich ausgedrückt durch die Geschwindigkeit  $g$ , welche ein freifallender Körper am Ende der ersten Secunde des Falles (im luftleeren Raume) erlangt hat. Am sichersten und genauesten ergiebt sich die Größe von  $g$  (die „Beschleunigung“) aus der Schwingungsdauer  $z$  eines Pendels von bekannter Länge  $l$ . Es ist nämlich

$$z = 3.141 \cdot \sqrt{\frac{l}{g}}, \text{ also } g = (3.141)^2 \frac{l}{z^2}.$$

Durch die Rotation der Erde wird am Aequator die Schwere in Folge der dort am stärksten wirkenden Centrifugalkraft am meisten vermindert; nach den Polen nimmt sie zu und zwar

1) Wiener Astr. Kalender f. 1896 S. 114.

gilt für einen in der geographischen Breite  $\varphi$  und im Meeresniveau gelegenen Ort die Formel für die Schwere  $\gamma$ :

$$\gamma = 9.7800^m \cdot (1 + 0.005310 \sin^2 \varphi).$$

An die Beobachtungen, die nicht im Meeresniveau gemacht sind, müssen Correctionen angebracht werden, durch welche der Einfluß der Massen zwischen jenem Niveau und der Höhe der Station berücksichtigt wird. Es haben sich nun aber noch sehr bedeutende Abweichungen der beobachteten Schwere gegen die Rechnung herausgestellt, theils systematischer, theils rein localer Natur. Alle Inselstationen gaben zu große Werthe, anscheinend durch größere Dichte der unter dem Meeresgrund befindlichen Schichten verursacht, wogegen in Gebirgsgegenden die Schwere zu gering gefunden wird.

Man hat jetzt an ziemlich vielen Punkten, die über die ganze Erde zerstreut, allerdings zumeist weit von einander entfernt liegen, Schwerebestimmungen ausgeführt, um die Gestalt der Erde oder wenigstens die Flächen gleicher Attraction zu ermitteln. Durch die neuesten Bestimmungen, die auf kleinen Gebieten an zahlreichen, dicht bei einander liegenden Stationen ausgeführt worden sind, wurde der Beweis erbracht, daß Stellen zu großer Schwere unmittelbar an solche mit zu kleiner Attraction grenzen. Die Mannigfaltigkeit des Details ist außerordentlich groß und gewöhnlich aus der Beschaffenheit der Oberfläche oder der obersten Erdschichten gar nicht vorauszusehen. Zu den Messungen benützt man einen von Sterneck construirten Apparat mit Halbscundenpendeln (25 cm Länge) und eigenartigen Spiegelvorrichtungen für die Bestimmung der Schwingungszeiten. Da diese Apparate bequem zu handhaben und leicht aufzustellen sind, ist die Beobachtung sehr erleichtert und vereinfacht worden. Die Schwingungszeiten der einzelnen Pendel sind in Wien zuvor ermittelt worden; alle damit an anderen Orten gemachten Beobachtungen geben daher die relative Schwerkraft, bezogen auf den absoluten Werth, den diese nach den Beobachtungen v. Döppolzer's in Wien besitzt.

K. v. Sterneck gibt eine Zusammenstellung der Resultate der Pendelbeobachtungen an über 500 Stationen, größtentheils aus Oesterreich und Ungarn, dann aber auch aus Italien, Deutschland, Scandinavien und noch aus verschiedenen anderen Theilen Europas; endlich sind noch 27 außereuropäische Stationen

angeführt. Die Abweichungen der Schwere  $g-\gamma$  sind in Einheiten der fünften Decimale gegeben. Sie sind positiv, entsprechend einer zu großen Schwere, an den Küsten und Inseln der ostasiatischen Gewässer: z. B. Rangoon (Hinterindien) +217, Amboina (Molukken) +183, Port Sandwich (Neue Hebriden) +178; ferner in anderen Meeren: S. Vincent (Cap Verde'sche I.) +331, San Mayen +215, Punta Delgada (Azoren) +175, Algier +91, Ischia und Capri +161 und +169.

Durch die zahlreichen Stationen in Istrien, Dalmatien und Italien sind die Schwereverhältnisse des Adriatischen Meeres gründlich durchforscht. Die Schwere erscheint an den Küsten um so größer, je tiefer die benachbarten Meeresstrecken sind. Im Innern des Landes hat die Schwere ihren normalen Werth oder zeigt gar negative Abweichungen. Als Beispiel sei folgende Reihe von Stationen quer durch Italien bis zur dalmatinischen Küste angeführt:

| Station             | Höhe  | $g-\gamma$ | Station               | Höhe  | $g-\gamma$ |
|---------------------|-------|------------|-----------------------|-------|------------|
| Ischia . . . . .    | 35 m  | +161       | (Campobasso . . . . . | 705 m | + 3)       |
| Neapel . . . . .    | 152 m | + 58       | Foggia . . . . .      | 64 m  | + 83       |
| Caserta . . . . .   | 61 m  | + 76       | Manfredonia . . . . . | 5 m   | +132       |
| Benevento . . . . . | 173 m | + 58       | Bieste . . . . .      | 15 m  | +168       |
| Ariano . . . . .    | 480 m | + 35       | Ragusa . . . . .      | 47 m  | + 40       |

Einige andere Punkte, längs der Adria, sind:

|                    |      |      |                    |      |      |
|--------------------|------|------|--------------------|------|------|
| Benedig . . . . .  | 4 m  | + 29 | Triest . . . . .   | 5 m  | + 29 |
| Ravenna . . . . .  | 4 m  | - 51 | Pola . . . . .     | 28 m | + 73 |
| Rimini . . . . .   | 3 m  | - 31 | Lussin . . . . .   | 3 m  | + 57 |
| Ancona . . . . .   | 12 m | + 32 | Zara . . . . .     | 2 m  | + 47 |
| Ortona . . . . .   | 55 m | + 4  | Sebenico . . . . . | 1 m  | + 54 |
| Termoli . . . . .  | 25 m | + 78 | Spalato . . . . .  | 1 m  | + 13 |
| Barletta . . . . . | 18 m | +144 | Lesina . . . . .   | 1 m  | + 72 |
| Bari . . . . .     | 4 m  | +164 | Curzola . . . . .  | 1 m  | + 97 |
| Brindisi . . . . . | 16 m | +153 | Ragusa . . . . .   | 47 m | + 40 |

Die Alpenländer zeigen durchweg verminderte Schwere; das Minimum ist in Trasoi am Ortler beobachtet mit -167 (Höhe 1541 m); im benachbarten Etschthal haben Reschen (1483 m) -130, Mals (1061 m) -101, Naturns (714 m) -129, Meran (305 m) -86, Bozen (268 m) -116 geliefert. Während aber am Inn die Orte Innsbruck (584 m) -121, Telfs (637 m) -99 und Landed (794 m) -154, also sehr niedrige Schwere haben, ist weiterhin an der Arlbergbahn die

Abweichung viel geringer. Wir haben Flirsch (1151 m) —43, St. Anton (1305 m) —47, Langen (1219 m) —56, dagegen wieder tiefer im Thal der Ill Dalaas (838 m) —124, Bludenz (561 m) —103, Feldkirch (459 m) —52; Bregenz am Bodensee (402 m) hat —63. Man sieht wie bedeutende Unterschiede nahe bei einander existiren.

In Ungarn und Niederösterreich fand man die Schwereabweichung fast überall positiv; es kommen sogar Differenzen um +100 vor. Ueber die böhmischen Stationen wurde im Jahrb. XXVIII, S. 29 schon berichtet; die Abweichungen der Schwere liegen zwischen —25 und +55.

Aus Deutschland wird eine Reihe von Messungen mitgetheilt, die 1893 von Prof. Haid zwischen Straßburg und Horb am Neckar durch das Renchthal angestellt worden sind. Die Resultate lauten:

|                      |       |     |                       |       |     |
|----------------------|-------|-----|-----------------------|-------|-----|
| Straßburg . . .      | 140 m | +20 | Griesbach . . . . .   | 484 m | —12 |
| Kehl . . . . .       | 140 m | —34 | Kniebis . . . . .     | 933 m | —29 |
| Kork . . . . .       | 140 m | + 8 | Rippoldsau . . . . .  | 559 m | —36 |
| Appenweier . . . .   | 148 m | — 1 | Freudenstadt . . . .  | 672 m | +11 |
| Oberkirch . . . . .  | 194 m | — 3 | Dornstetten . . . . . | 641 m | —25 |
| Oppenau . . . . .    | 272 m | + 7 | Bittelbronn . . . . . | 606 m | +30 |
| Petersthal . . . . . | 392 m | +36 | Horb . . . . .        | 392 m | +18 |

Die gegenseitige Distanz zweier Stationen beträgt durchschnittlich kaum 7 km, zwischen Straßburg und Kehl, die durch den Rhein getrennt sind, 3 km, zwischen Dornstetten und Bittelbronn auf der Hochebene 8 km. Trotz solcher Nähe würde dasselbe Pendel um  $2.5^s$  in einem Tage differiren. Das Gebiet um den Kniebisstock ist geologisch sehr interessant; schon die zahlreichen dort zu Tage tretenden Mineralquellen mannigfaltigster Beschaffenheit deuten auf sehr unregelmäßige Lagerung leichter und schwerer Gesteine in der Tiefe.

Mit Recht betont daher K. v. Sterned die Bedeutung dieser systematischen Schwerebestimmungen an möglichst dicht gedrängten Stationen als das wichtigste Mittel „zur Erkenntniß des Aufbaues der obersten Schichten der Erde“, die uns durch Bohrungen nicht mehr erreichbar sind, aber deren Haupteigenschaften bekannt sein müssen, wenn die Entwicklungsgeschichte des Erdballs weiter rückwärts wissenschaftlich erforscht werden soll.

Die größten Meeresstiefen. — Die größte Tiefe,

die bis jetzt bekannt war, ist im Jahre 1874 von dem amerikanischen Schiffe Tuscarora in der Nähe von Japan gelothet worden und betrug 8513 m. Im Stillen Ocean wurden in neuester Zeit von dem englischen Schiffe Penguin, Cap. A. F. Balfour, Tiefenmessungen ausgeführt, welche südlich von den Freundschafts-Inseln noch größere Tiefen ergaben<sup>1)</sup>. Die drei tiefsten Punkte sind:

| Südl. Br. | W. L. Grw. | Tiefe  | Grund      |
|-----------|------------|--------|------------|
| 23° 39'   | 175° 2'    | 9184 m | ?          |
| 28 44     | 176 2      | 9413 m | Rothe Thon |
| 30 28     | 176 23     | 9427 m | " "        |

Zwischen diesen Stellen liegen beträchtliche Erhebungen des Meeresbodens, der hier also ein sehr gebirgiges Terrain darstellt.

**Polhöhenchwankungen.** — Eine der interessantesten Folgerungen, die man aus dem Nachweis der Veränderlichkeit der Polhöhe gezogen hat, bestand in der Nachforschung nach einer entsprechenden Schwankung des Meeresspiegels. Die Verschiedenheit der Rotationsaxe von der Axe der Erdgestalt muß wechselnde Abweichungen des Meeresspiegels von dem Stande hervorbringen, der bei unveränderlicher Erddrehung um eine feste Axe existiren würde. Solche Höhenschwankungen hat zuerst Bakhuzen aus den Aufzeichnungen des Mareographen zu Helder nachgewiesen (Jahrb. XXXI, S. 24) und ihre Periode in Uebereinstimmung mit der 14-monatlichen Periode der Variation der Breite gefunden. Inzwischen hat auch A. S. Christie die Registrirungen der Meeressstände an zwei Stationen bei San Francisco, nämlich am Fort Point (1856—1870) und in Sanfalito (1877—1891), sowie die Höhen am Pulpithafen, Penobscot Bay im Staate Maine (1870—1888) untersucht.<sup>2)</sup> Von den aufgezeichneten Niveauständen sind zunächst die Wirkungen anderer Gezeiten abgezogen. Es bleiben dann für San Francisco noch Schwankungen im Betrage von  $\pm 17.4$  mm, für Pulpithafen solche von  $\pm 12.5$  mm, die eine Periode von  $431 \pm 4$  Tagen befolgen. Die Maximumepoche der Breite, die man aus den Meeressständen zu Helder und bei San Francisco für

1) Nature Bd. LIII, p. 392.

2) Ebendas. Bd. LII, p. 421.

die Länge von Berlin ableiten kann, stimmt auf 60 bzw. 12 Tage mit dem astronomisch bestimmten Datum überein. Es scheint daher möglich, daß die schwierige Frage der Bewegung des Erdpols auf zwei ganz verschiedenen Wegen untersucht werden kann.

Die Beobachtungen der Polhöhe in den letzten Jahren zeigen nach den Untersuchungen von Th. Albrecht<sup>1)</sup>, daß die Amplitude der Schwankung sich sehr vermindert hat (auf 0.1'' bis 0.2''), daß im Uebrigen die Erscheinung der Polbewegung wesentlich verwickelter ist, als daß sie sich durch eine Formel ausdrücken ließe. Bei solcher Sachlage wäre es nöthig, an geeignet vertheilten Stationen regelmäßige Polhöhenbestimmungen anzustellen, um Aufschluß über die periodischen, besonders aber auch die nicht periodischen Aenderungen zu erlangen.

**Erdbeben.** — Dr. A. Schmidt in Stuttgart hat vor einigen Jahren die Theorie der Fortpflanzung der Erdbebenwellen vom Erschütterungsherd aus wesentlich vervollkommenet<sup>2)</sup> durch den Satz, daß die Wellen nach der Tiefe zu sich rascher ausbreiten als nach oben, weil dort in Folge des zunehmenden Druckes der Modul der Elasticität wächst. Man kann sich die Wellen als Kreise um den Erdbebenherd vorstellen, wobei letzterer nicht wie bei der gewöhnlichen Theorie im gemeinsamen Centrum der Kreise, sondern excentrisch zu diesen liegt. Das Hauptergebniß dieser Theorie, die durch die besten Beobachtungen bestätigt wird, betrifft die Geschwindigkeit, mit welcher vom Epicentrum, dem über dem Erdbebenherd gelegenen Ort der Erdoberfläche, die Erschütterung nach anderen Orten gelangt. Nach der älteren Theorie nimmt die Geschwindigkeit immer mehr ab, je weiter sich die Erschütterung ausbreitet, nach der Theorie von Schmidt nimmt die Geschwindigkeit in mäßigen Abständen vom Epicentrum ab, in weiteren Entfernungen wächst sie dagegen wieder. Die Entfernung, in welcher die Abnahme in Zunahme übergeht, hängt von der Tiefe des Erdbebenentrums unter der Erdoberfläche ab. Geht die Erschütterung von einem Punkt der Oberfläche selbst aus (wie bei den Versuchen mit Pulverexplosionen), dann findet man überhaupt nur wachsende Geschwindigkeiten. In allen anderen Fällen haben wir also zwei Zonen um das Epicentrum,

1) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 321.

2) Nature Bd. LII, p. 631.



eine innere mit abnehmender und eine äußere mit zunehmender Ausbreitungsgeschwindigkeit. Je weiter sich jene innere Zone erstreckt, desto tiefer muß der Ursprung des Bebens liegen, wenn auch freilich vorläufig an eine auch nur näherungsweise Berechnung dieser Tiefe nicht zu denken ist.

Ein interessantes Erdbeben war das argentinische<sup>1)</sup> vom 27. Oct. 1894, das fast gleichzeitig sich an den seismographischen Instrumenten in Japan und in Europa bemerklich gemacht hat. Der Abstand des Epicentrums von Tokio betrug 17400 km.

Der Erdmond. — In Paris haben Loevy und P u i s e u x die photographische Aufnahme unseres Satelliten mit immer günstigeren Ergebnissen fortgesetzt.<sup>2)</sup> An klaren, ruhigen Abenden erhielten sie 15 bis 20 Bilder des Mondes innerhalb von zwei Stunden, wobei die Aufnahmedauer von 0.7<sup>s</sup> bis 1.5<sup>s</sup> variierte. Die Entwicklung der Platten geschah auf verschiedene Arten um für die Objecte verschiedener Helligkeit entsprechende Deutlichkeit zu erzielen. Um die Existenz sehr kleinen Details sicherzustellen, wurden mindestens zwei unter gleichen Umständen gemachte Aufnahmen nachgesehen. Zur richtigen Erkenntniß der Natur solcher Objecte müssen noch Aufnahmen studirt werden, die unter wechselnden Beleuchtungsphasen gewonnen sind. Die beiden Astronomen weisen darauf hin, wie wenig Uebereinstimmung auch bei guten Zeichnern bezüglich des feinen Details besteht und daß oft Einzelheiten angeführt werden, die unter der auflösenden Kraft der benutzten Fernrohre liegen. Die Pariser Photographien zeigen kein Detail deutlich, das kleiner als 0.5'' ist, obschon die trennende Kraft des „Coudé“ bei 54 cm Oeffnung 0.25'' beträgt, also 0.25'' entfernte Sterne deutlich getrennt erscheinen. Jedenfalls hat die Luftunruhe die Hauptschuld an der verminderten Leistungsfähigkeit.

Daß die directe Beobachtung sehr oft zu Täuschungen führt, zeigte sich von Neuem an der Meldung Brenner's über neuere Veränderungen am Mondkrater Linné.<sup>3)</sup> Brenner, der mit einem guten Fernrohr unter äußerst günstigen klimatischen Verhältnissen beobachtet, sah nämlich am 20. Sept. 1894 den Linné als großen Krater von 7 bis 8 km Durchmesser mit

1) Nature Bd. LII, p. 55.

2) Comptes rendus Bd. CXXI, p. 6.

3) Sirius Bd. 23, S. 50.

langem Schattenwurf, so groß wie ihn Lohrmann früher gesehen hatte. Vom April bis August dagegen hatte sich Linné entweder nur als ganz kleiner Krater von 2 bis 3 km Durchmesser oder überhaupt nur als weißer Fleck dargestellt. Dr. H. Klein erklärt auf Grund seiner reichen Erfahrung als Mondbeobachter diese Veränderlichkeit als eine Folge ungleicher Beleuchtung; er hat selbst den Linné schon als kleine, warzenförmige Erhöhung innerhalb eines runden matthellen Lichtflecks, dann wieder als anscheinend glockenförmigen Hügel, der eine umwallte seichte Einsenkung trägt, oder auch als „winziges schattenloses Hügelchen beobachtet, auf einer hellen, merkwürdig diffusen, rundlichen Fläche, die besonders gegen Südwest hin eigenthümlich zerzaust aussah und der keine bestimmte Grenze abzugewinnen war“.

Eine andere reelle Veränderung glaubt Brenner gefunden zu haben am Nordwestwalle des Plato, wo er eine auffallend große thalartige Rille entdeckte, die sonderbarer Weise bis jetzt unbekannt war. In einer Weinek'schen Zeichnung vom Jahre 1884 fehlt sie, ist dagegen nachträglich von Weinek auf einer Lid-Photographie des Mondes aus dem Jahre 1893 erkannt worden. Sehr wahrscheinlich ist diese Rille früher einfach übersehen worden; jedenfalls kann aus dem Fehlen älterer Beobachtungen nicht so leicht ein Schluß auf stattgehabte Neubildungen gezogen werden. Wenn also zur Zeit die einzelnen photographischen Mondbilder immer nur in beschränktem Maße die feineren Einzelheiten der Mondoberfläche erkennen lassen, so muß man sich daneben stets vor Augen halten, daß bei der directen Beobachtung, so viel Zeit auch darauf verwendet wird, nur eine beschränkte Zuverlässigkeit erreicht wird.

In Ausführung seiner Idee, die Mondphotographien als Grundlage zu detaillirten Zeichnungen einzelner Regionen durch directe Beobachtung am Fernrohr zu benutzen (Jahrb. XXXI, S. 27), hat Ph. Fauth einen Atlas mit 25 topographischen Specialkarten veröffentlicht<sup>1)</sup>, die außerordentlich reichhaltig sind. Der Maßstab ist 1:1 000 000, der ganze Mond in dieser Größe dargestellt würde daher einen Durchmesser von 3.5 m haben. Es würde von großem Werthe sein, wenn dieses Bei-

1) Kaiserslautern, 1895.

spiel von anderen Beobachtern nachgeahmt würde, zumal Fauth behauptet, daß die Ausführung solcher Zeichnungen rasch von der Hand geht. Ein anderes, den ganzen Mond, seine physische Beschaffenheit und Oberflächenformen behandelndes Werk von mäßigem Umfang, aber gediegener Ausführung wurde von dem hervorragenden englischen Mondbeobachter Th. G. Elger herausgegeben. Elger weist die so oft wie ein Dogma ausgesprochene Behauptung zurück, daß Veränderungen auf dem Monde nicht mehr vorkämen, und daß dieser sich in einem Zustand befinde, in welchem keine Wirkungen weder von inneren, noch von äußeren Kräften mehr möglich seien. Eine solche Behauptung ist mit dem jetzt vorhandenen Beobachtungsmaterial nicht zu beweisen. Die Versuche, specielle Gegenden ganz gründlich zu untersuchen, sind bisher vereinzelt geblieben, weil das Arbeitsfeld zu groß ist. „Seit aber die Photographie dem Beobachter zu Hilfe kommt, ist eine systematische Detailforschung ein weniger kühnes Unternehmen und wohl ausführbar innerhalb gewisser Grenzen. Eine vollständige photographische Aufnahme einiger weniger ausgewählter Regionen, als Basis für eine gleich vollkommene und erschöpfende Prüfung durch directe Beobachtungen dürfte wohl zu einer viel aussichtsreicheren Methode führen, die uns zweifelfreie Beweise über Beständigkeit oder Wechsel liefern wird, als irgend eine bisherige Methode“.

Ihre schönen Mondaufnahmen haben die Pariser Astronomen Loevy und Puiseux benützt, um die Ursachen und die Geseze zu ermitteln, welche bei der Entstehung der Mondformationen hauptsächlich thätig gewesen sein mögen.<sup>1)</sup> Die photographirten Mondbilder gewähren im Vergleich zum directen Anblick im Fernrohr den Vortheil, daß man große Gebiete mit einem Male überschauen und dabei leicht allgemeine Züge herausfinden kann. Jene Formationen scheinen eine geringere Mannigfaltigkeit zu besitzen wie die der Erde, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil der Mond homogener ist als die Erde, da er sich (wenn die Laplace'sche Theorie richtig ist) aus den Oberflächenstoffen der Urerde entwickelt hat. In der Uebergangszeit aus dem flüssigen in den festen Zustand müssen die entstandenen Inseln erstarrter Massen sich nach und nach vereinigt haben zu

1) Comptes rendus Bd. CXXI, p. 79.

der endlich ganz geschlossenen Mondfläche. Die Contactlinien der Schollen blieben aber Linien geringen Widerstandes und konnten leicht wieder ausbrechen. Solche Linien zeigen sich jetzt noch im Mondrelief; es sind breite Thäler, die quer durch Gebirge durchziehen, wie das große Alpenthal, die Thäler südwestlich von Rheita, zwischen Herschel und Hipparch, zwischen Bode und Ufert. Sie sind fast genau rechtlinig und überall gleich breit und verzweigen sich nicht. An einzelnen Mondstellen sieht man mehrere Systeme paralleler Linien sich kreuzen, so daß Parallelogramme oder auch Sechsecke entstehen. Strömungen in der flüssigen Mondmasse mögen die festen Schollen gegen einander geworfen und zum wiederholten Zerbrechen gebracht haben, wie das bei den Eisschollen auf Flüssen zu beobachten ist. Die Stücke wuchsen aber allmählich wieder zusammen und ließen zuletzt nur noch schmale Kanäle für die Circulation frei. So mögen sich auch die breiten Spalten z. B. beim Hyginus und Ariadaeus erklären. Es ist auch auffallend, daß diese dem Aequator nahe gelegenen Spalten senkrecht zu den Meridianen stehen, die Spalten, die man in höheren Breiten findet, dagegen den Meridianen mehr oder weniger parallel laufen; wir finden hierin das Hauptgesetz der Wassercirculation in den irdischen Oceanen. Es ist erklärlich, daß längs der genannten Linien geringen Widerstandes die Eruptivkräfte sich stärker äußerten als anderswo auf dem Mond, daß ihnen entlang oder in ihnen reihenweise kleine Krater stehen. Auch auf die Ausbildung der großen Ringgebirge, die durch Senkungen entstanden sein können, müssen jene Linien einen Einfluß gehabt haben. Die Senkungen gingen trichterförmig von einem Centrum gleichförmig nach allen Seiten aus, machten aber an jenen Linien Halt, an denen die Homogenität der Mondkruste ein Ende erreichte. Darum erscheinen jene Linien so häufig als Tangenten an den großen Ringgebirgen.

Die Betrachtung der Jupiteroberfläche liefert ein Bild, das manche Analogie zeigt mit der vorstehenden Schilderung der Mondoberfläche zur Zeit der Schollenbildung. Auch auf dem Jupiter sieht man Flecken entstehen, die dann kürzere oder längere Zeit bestehen, wie z. B. der große rothe Fleck und die keinen festen Ort einnehmen, da sie sonst eine constante Rotationsdauer ergeben müßten. Diese Flecken könnten solche noch wenig be-

ständige Schollen sein. Die Strömungen in den nicht festen Oberflächenregionen werden beim Jupiter aufs Deutlichste durch die Aequatorstreifen dargestellt.

Doch wir wollen wieder zum Monde zurückkehren. Nahe gleichzeitig mit Loewy und Puisseux hat auch der Wiener Geologe Suez<sup>1)</sup> eine Theorie über die Entstehung der Mondoberfläche veröffentlicht, die dem Vulkanismus eine Hauptrolle zuschreibt.

Aus der Dichte des Mondkörpers (3·4) und aus Landerer's Versuchen über den Polarisationswinkel der Mondoberfläche wird der Schluß gezogen, daß letztere aus leichten vulkanischen Gesteinen von saurer Beschaffenheit sich zusammensetzt. Die geringe Schwere, das Fehlen des Atmosphärendruckes und die starken Temperaturschwankungen müßten auf dem Monde die vulkanischen Erscheinungen viel intensiver werden lassen, als diese auf der Erde sind. Die sehr mannigfaltigen Färbungen der Mondregionen deuten auf verschiedene Gesteine. Auf der Erde sind Obsidiane und Basalte die dunkelsten vulkanischen Producte; sie sind aber so schwer, daß ihr Vorkommen auf dem Monde zweifelhaft wird. Dagegen können graue Trachyte, Bimsteine und Aschen vorhanden sein. Die weißen Flecken auf dem Mond finden sich immer in Verbindung mit einzelnen, großen Kratern, die dann stets selbst diese weiße Farbe zeigen. Den Ursprung der „hellen Streifen“ sucht Suez in Fumarolenreihen, deren Dämpfe weiße Niederschläge geliefert haben. Ähnliches beobachtet man auf der Erde, freilich nur in viel kleinerem Maßstabe. Allerdings muß dann auch das Auftreten von Dampf auf dem Monde angenommen werden; bloße wasserfreie Chlorausströmungen genügen nicht, wenn die große Länge mancher solcher Streifen erklärt werden soll.

Die Mondoberfläche bietet nach Suez ganz das Bild eines erstarrten, ehemals flüssigen Himmelskörpers, dessen Rinde durch Erwärmung von unten her an vielen Stellen nachträglich wieder aufgeschmolzen war. Diese Schmelzherde nehmen die Kreisform an; bei ihrem Erkalten wurden die Schlacken nach oben getrieben und durch die frei werdenden Gase zur Seite geschoben. Schließlich bleibt eine ebene von enormen Schlackenwällen umgebene Fläche übrig (Mare Imbrium, begrenzt von den „Apenninen“,

1) Sitz.-Ber. der Akademie Wien, Bd. 104, S. 21.

„Alpen“ u. s. w.). Als die Rinde noch dünn war, erstreckten sich diese Aufschmelzungen auf große Räume, es entstanden die „Mare“; später bildeten sich die kleineren Wallebenen, Ringgebirge u. s. w. Durch Auseinanderbrechen der Schladengebirge entstanden große Querthäler (z. B. in den „Alpen“). Mit den „Rillen“ vergleicht Sueß die Laki-Spalte, die sich 1783 auf Island bildete und 30 km Länge erreichte. Ihr entlang zählte Thoroddsen etwa 100 Krater, deren höchster 150 m mißt und die gewaltige Lavamassen geliefert haben.

Die Richtigkeit dieser Erklärungen müsse am feineren Detail des Mondes geprüft werden; hierfür können die Mondaufnahmen der Licksternwarte und zu Paris, sowie die von Weinek und Prinz ausgeführten Vergrößerungen als werthvolle Hilfsmittel benutzt werden.

Die beiden Theorien schließen sich übrigens nicht direct aus; die Poewy'sche könnte für eine ältere, die von Sueß für eine folgende Entwicklungsperiode gelten, wenn beide entsprechend modificirt werden.

**Mars.** — Ueber die Frage, ob die Atmosphäre des Mars Wasserdampf in solcher Menge enthalte, daß wir ihn spectroscopisch nachweisen könnten, hat Campbell eine ausführliche kritische Studie veröffentlicht.<sup>1)</sup> Er selbst konnte, bei günstigen Umständen und sehr klarer Luft auf der Licksternwarte, keine Verstärkung der Absorptionsbänder beim Mars= im Vergleich zum Mondspectrum erkennen. Die älteren Untersuchungen des Marsspectrums sind wenig verläßlich. Die besten Beobachtungen, die 1873 in Bothkamp von Vogel angestellt sind, geschahen bei niedrigem Stand des Mars, durch die 2.3fache Dicke der Luft und die 6fache Menge Wasserdampf in unserer Atmosphäre, als bei Campbell's Beobachtungen. Bei der neuerlichen Untersuchung hat nun Vogel (vgl. Jahrb. XXXI, S. 52) das Absorptionsband  $\delta$  beim Mars deutlicher gesehen als beim Mond, die zwei Bänder bei 592.0 und 594.5 waren dagegen beim Mars und Mond gleich deutlich. Nun sind in unserer eigenen Atmosphäre die beiden letzteren Bänder viel bessere Mittel zum Nachweis von Wasserdampf, als das Band  $\delta$ , weil in letzterem viele starke Sonnenlinien vorhanden sind, die

1) Astroph. Journ. Bd. II, p. 28.

das Aussehen des Bandes im Wesentlichen bestimmen. Darnach kann man mit Grund bezweifeln, daß die Existenz von Wasserdampf in der Marsluft bewiesen sei.

Nach Untersuchungen, die der Physiker Jewell in Baltimore angestellt hat<sup>1)</sup> um aus der Intensität der Absorption die Menge des in Dampfform in der Luft vorhandenen Wassers zu bestimmen, kam derselbe zu dem Ergebnis, daß man Wasserdampf auf dem Mars mit den bisher benutzten Spectroskopen nur dann würde nachweisen können, wenn seine Menge größer wäre als durchschnittlich in der Luft über Baltimore. Jewell weist aber darauf hin, daß, wenn auf dem Mars eine der unsrigen ähnliche Pflanzenwelt existire, das Chlorophyllband im Spectrum einzelner Marsregionen sichtbar sein müßte und zwar jedenfalls leichter als die Sauerstoff- oder die Wasserdampfbänder.

Vielleicht bringt die nächste Sichtbarkeitsperiode des Mars, im Herbst und Winter 1896, die Entscheidung über die nähere Beschaffenheit der Marsatmosphäre, deren Existenz längst nicht mehr bezweifelt werden kann.

Während der letzten Marsopposition sind von verschiedenen Astronomen Messungen des Durchmessers des Planeten ausgeführt worden. Am zuverlässigsten dürften die Messungen Campbell's sein<sup>2)</sup>, die vom 20. Juli 1894 bis 7. Mai 1895 reichen und bei Tage angestellt sind, weil bei Nacht helle Scheiben in Folge von Irradiation zu groß gesehen werden. In der That gaben einige Messungen bei Nacht den Marsdurchmesser um 0.3'' bis 0.6'' größer. Das Resultat der ganzen Arbeit ist für den Polardurchmesser der Werth  $D = 9.25''$  mit einer rechnermäßigen Unsicherheit von weniger als 0.02''. Bei den Bestimmungen der Stellungen der Marsmonde hat Campbell die Abstände dieser Monde vom Ost- und Westrand des Mars gemessen. Aus den Differenzen der Abstände ergibt sich der Aequatordurchmesser = 9.63''. Diese Beobachtungen sind aber bei Nacht angestellt; in Folge dessen ist auch der gefundene Durchmesser zu groß. Jedenfalls erkennt man, daß der Mars keine starke Abplattung an den Polen besitzen kann.

Denselben Schluß kann man aus Messungen von Young

1) Astroph. Journ. Bd. I, p. 311.

2) Astron. Journ. Bd. XV, p. 145.

ziehen<sup>1)</sup>, der für den Aequatordurchmesser 9.765'', für den Polardurchmesser 9.748'' fand. Beide Werthe sind offenbar durch Irradiation vergrößert.

Recht gute Messungen hat ferner Douglass auf der von Lowell in Flagstaff im Staate Arizona errichteten Sternwarte angestellt.<sup>2)</sup> Die Messungen im October 1894, als der Mars uns seine voll erleuchtete Scheibe zuwandte, geben den Durchmesser am Aequator zu 9.440'', von Pol zu Pol zu 9.378''. Auch hier ist die Abplattung nicht sicher zu verbürgen.

Eine gewisse Abweichung der Gestalt des Planeten Mars von der Kugelform muß jedoch vorhanden sein, da die Bahnen der zwei Marsmonde Veränderungen erleiden, die durch äußere Störungen nicht zu erklären sind. Im vorigen Jahrg. wurde erwähnt, daß Harshman aus der Verschiebung der Bahnaxe des äußeren Mondes Deimos die Marsabplattung zu 1 : 88 abgeleitet hat. Nunmehr liegt auch eine Untersuchung von S. Struve vor<sup>3)</sup>, der bei seinen Beobachtungen am 30-Zöller in Pulkowa schon im Verlauf von zwei Monaten recht beträchtliche Aenderungen der Bahn des inneren Trabanten Phobos constatiren konnte. Unter Benutzung der Beobachtungen, welche 1877, 1879 und 1892 in Washington und auf der Licksternwarte angestellt sind, wurden diese Aenderungen genauer ermittelt und schließlich die Abplattung des Planeten zu 1 : 190 berechnet. Uebrigens würde von vorn herein beim Mars eine stärkere Abplattung zu erwarten sein als bei der Erde, weil dort die Schwere an der Oberfläche geringer ist im Vergleich zu der durch die Rotation bewirkten Fliehkraft am Aequator.

Planetoiden. — Die Anzahl neuer Planetoiden, deren Bahnen berechnet werden konnten, betrug im Jahre 1895 nur elf. Außerdem wurde noch am 23. und 24. Febr. ein schwacher Planet in Heidelberg von Prof. Wolf photographirt, der nachher nicht weiter verfolgt worden ist. Die neuen Planeten sind:

| Nr. | von      | Entdeckt am | Nr. | von      | Entdeckt am |
|-----|----------|-------------|-----|----------|-------------|
| 399 | Wolf     | 23. Febr.   | 401 | Wolf     | 16. März    |
| 400 | Charlois | 15. März    | 402 | Charlois | 21. März    |

1) Astron. Journ. Bd. XIV, p. 165.

2) Astroph. Journ. Ed. II, p. 136.

3) Astr. Nachr. Bd. 138, S. 217.



| Nr. | von      | Entdeckt<br>am | Nr. | von      | Entdeckt<br>am |
|-----|----------|----------------|-----|----------|----------------|
| 403 | Charlois | 18. Mai        | 407 | Wolf     | 13. Oct.       |
| 404 | Charlois | 20. Juni       | 408 | Wolf     | 13. Oct.       |
| 405 | Charlois | 23. Juli       | 409 | Charlois | 9. Dec.        |
| 406 | Charlois | 22. Aug.       |     |          |                |

Besonderes Interesse wird in Zukunft namentlich der Planet 401, dem der Name *Ottilia* beigelegt worden ist, beanspruchen dürfen. Mit seiner Umlaufszeit von 6·07 Jahren kommt er der halben Umlaufszeit des Jupiter (5·93 Jahre) näher als irgend ein anderer Planet, abgesehen von 175 *Andromache* (5·79 Jahre). Die Bahnveränderungen in Folge der Jupiterstörungen können daher bei *Ottilia* recht beträchtlich werden, wenn sie sich auch nicht so stark summiren werden wie bei der *Andromache* (vgl. Jahrb. XXX, S. 38). Der letztere Planet wird im Herbst des Jahres 1900 um mehr als 20° von dem Orte am Himmel abstehen, den er einnehmen müßte, wenn seine Bahn sich seit 1877 nicht verändert hätte. Planeten von ähnlichen Umlaufzeiten sind noch folgende:

|     |                    |      |       |     |                  |      |       |
|-----|--------------------|------|-------|-----|------------------|------|-------|
| 108 | <i>Hecuba</i>      | 5·74 | Jahre | 168 | <i>Sibylla</i>   | 6·19 | Jahre |
| 300 | <i>Geraldina</i>   | 5·75 | =     | 319 | <i>Leona</i>     | 6·26 | =     |
| 286 | <i>Telea</i>       | 5·76 | =     | 225 | <i>Henrietta</i> | 6·26 | =     |
| 122 | <i>Gerda</i>       | 5·77 | =     | 229 | <i>Abelinda</i>  | 6·30 | =     |
| 325 | <i>Heidelberga</i> | 5·77 | =     |     |                  |      |       |

Die Lücke, welche hier in den Umlaufzeiten besteht, ist somit durch die Entdeckung der *Ottilia* um nahe ein Drittel verkleinert worden.

Es wurden in früheren Jahrgängen wiederholt Gruppen von Planeten mit ähnlichen Bahnen erwähnt. Wir können jetzt wieder einige hinzufügen:

|     | Planet | a    | e    | $\Omega$ | i     |
|-----|--------|------|------|----------|-------|
| I   | { 399  | 3·06 | 0·07 | 347·3°   | 13·0° |
|     | { 366  | 3·14 | 0·07 | 348·1    | 10·6  |
|     | { 117  | 2·99 | 0·03 | 349·6    | 14·9  |
| II  | { 400  | 3·14 | 0·21 | 331·0    | 9·2   |
|     | { 227  | 3·13 | 0·09 | 328·7    | 10·3  |
| III | { 404  | 2·58 | 0·20 | 92·9     | 14·0  |
|     | { 369  | 2·65 | 0·10 | 94·5     | 12·7  |
|     | { 347  | 2·61 | 0·16 | 86·0     | 11·7  |
| IV  | { 407  | 2·63 | 0·07 | 295·1    | 7·5   |
|     | { 38   | 2·74 | 0·15 | 296·5    | 7·0   |

Barnard hat seine Messungen der Durchmesser der vier ältesten Planetoiden im Jahre 1895 noch vervollständigt (vgl. Jahrb. XXXI, S. 42) und giebt nun folgende Werthe<sup>1)</sup>, die auf die Entfernungseinheit reducirt sind:

| Planet   | Scheinb. Dm. | Wahrer Dm. | Oberfläche    |
|----------|--------------|------------|---------------|
| 1 Ceres  | 1.076''      | 780 km     | 1 911 000 qkm |
| 2 Pallas | 0.675        | 489 =      | 751 000 =     |
| 3 Juno   | 0.263        | 190 =      | 113 000 =     |
| 4 Vesta  | 0.540        | 391 =      | 480 000 =     |

Der Durchmesser der Ceres ist nicht unerheblich kleiner herausgekommen; immerhin übertrifft dieser Planet alle andern ganz bedeutend. Die geringe Größe der Juno ist natürlich zahlenmäßig nicht mehr festzustellen; im Lickrefractor erschien sie im Maximum nur 0.16'' groß, während für Ceres und Pallas die Durchmesser bis 0.75'', bei Vesta auf 0.46'' stiegen. Zur besseren Vergleichung mit irdischen Verhältnissen sind oben noch die den Durchmessern entsprechenden Oberflächen in Quadratkilometern angeführt worden. Darnach wäre die Vesta etwas kleiner als Deutschland, Pallas etwas größer als Oesterreich-Ungarn, Ceres so groß, wie die mitteleuropäischen Länder mit Frankreich zusammen. —

Jupiter. — Wie bei der Sonne so sind auch beim Jupiter Flecken in größerem Abstände vom Aequator nur selten zu beobachten. So beschränkt sich unsere Kenntniß von der Rotation dieses Planeten auf die Regionen, welche zwischen 40° nördlicher und südlicher Breite liegen. Im Herbst 1892 hat nun Stanley Williams wiederholt in der Nordpolzone drei dunkle Flecken gesehen<sup>2)</sup> von denen einer bis 85° Breite sich erstreckte. Merkwürdiger Weise sind dieselben Flecken auch auf den photographischen Aufnahmen zu erkennen, die 1892 auf der Licksternwarte gemacht worden sind. Der Jupiter hat hier einen Aequatordurchmesser von 17 mm und die Flecken sind hinreichend deutlich, um ihre Lage ebenso sicher durch Messung zu bestimmen, wie dies durch die directen Beobachtungen möglich gewesen war. Die drei Flecken ergaben folgende Umdrehungsdauer für die Region zwischen 40° und 85° nördlicher Breite auf dem Jupiter:

1) Monthly Notices Bd. LVI, p. 55.

2) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 201.

|         |     |                                                  |                     |                   |
|---------|-----|--------------------------------------------------|---------------------|-------------------|
| Fleck a | U = | 9 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup> 33.7 <sup>s</sup> | ± 1.32 <sup>s</sup> | (77 Rotationen.)  |
| b       |     | 9 55 43.8                                        | ± 2.25              | (41 Rotationen.)  |
| c       |     | 9 55 39.7                                        | ± 0.60              | (252 Rotationen.) |

In starker südlicher Breite hat Williams schon 1888 zwei Flecken gesehen<sup>1)</sup>, von welchen der eine vom 5. Mai bis 16. Juli, der andere vom 20. April bis 18. Juli verfolgt werden konnte. Jener lag in  $-40^{\circ}$ , dieser in  $-54^{\circ}$  Breite. Die Beobachtungen gaben folgende Rotationsdauer:

|         |     |                                                 |                     |                     |
|---------|-----|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Fleck d | U = | 9 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup> 1.8 <sup>s</sup> | ± 0.46 <sup>s</sup> | } (174 Rotationen). |
| e       |     | 9 54 58.6                                       | ± 0.66              |                     |

In jenen hohen nördlichen Breiten dauert also die Jupiterrotation im Mittel  $9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 38.9^{\text{s}}$ , in den mittleren südlichen wäre sie nach vorstehenden Beobachtungen  $9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 0.9^{\text{s}}$ . Die Rotation des großen rothen Fleckes (in  $-25.8^{\circ}$  Breite) betrug in den letzten Jahren fast unveränderlich  $9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 40.6^{\text{s}}$ , nachdem sie vor 17 Jahren um etwa  $6^{\text{s}}$  kürzer gewesen war. Im Winter 1894/95 beobachtete Denning zwei dunkle Flecken in  $+35^{\circ}$  Breite<sup>2)</sup> und leitete für dieselben  $U = 9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 39.0^{\text{s}}$  ab. Zur nämlichen Zeit lagen zahlreiche helle und dunkle Flecken über dem großen nördlichen Aequatorstreifen; jeder Fleck hat seine besondere, in der Regel veränderliche Bewegung. Die daraus abgeleiteten Rotationszeiten schwanken bei den hellen Flecken zwischen  $9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 31.3^{\text{s}}$  und  $37.7^{\text{s}}$ , bei den dunklen zwischen  $31.0^{\text{s}}$  und  $37.8^{\text{s}}$  und sind im Mittel  $9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 35^{\text{s}}$ , also ebensogroß wie die Rotation des rothen Fleckes gleich nach seinem ersten Auftauchen im Jahre 1878. Da diese letztgenannten Zahlenwerthe um  $9^{\text{h}} 55^{\text{m}} 40^{\text{s}}$  so überwiegend oft beobachtet sind, darf man sie wohl als die eigentliche Rotationsdauer des Jupiterballes ansehen. Merklich kürzer ist die Umdrehung, wie auch im vorigen Jahrgang (S. 46) hervorgehoben wurde, in einer sehr schmalen Aequatorzone, nämlich etwa  $9^{\text{h}} 50^{\text{m}}$ . Eine gesetzmäßige Verlangsamung, wie bei der Sonne, vom Aequator gegen die Pole hin, findet aber beim Jupiter nicht statt. Vermuthlich ist der Unterschied im Verhalten der beiden Weltkörper darin begründet, daß der Jupiter verhältnißmäßig viel schneller rotirt als die Sonne, so daß secundäre Störungen bei ihm einen viel geringeren Einfluß ausüben.

1) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 213.

2) Monthly Notices Bd. LV, p. 475.

Nimmt man den scheinbaren Durchmesser des Jupiter am Aequator in mittlerer Entfernung zu  $38.5''$  an, so wird bei einer Sonnenparallaxe von  $8.80''$  der wahre Durchmesser  $145\,200$  km, der Umfang  $456\,000$  km. Je nach der Rotationsdauer von  $9^h\,50^m$  oder  $9^h\,55^m\,40^s$  wird die Geschwindigkeit eines Punktes am Aequator  $12.88$  oder  $12.76$  km in der Secunde. Wenn an einem solchen Orte ein Beobachter das Spectrum der Sonne in dem Moment, wo diese untergeht, untersuchen würde, so würde er die Linien des Spectrum nach Roth verschoben sehen, da er sich in jeder Secunde um  $13$  km von der Sonne entfernt. Von den an jenem Jupiterort reflectirten Sonnenlicht mit den nach Roth verschobenen Spectrallinien gelangt ein Bruchtheil zu uns. Steht der Jupiter gerade in Opposition zur Sonne, dann wird auch für uns jener Oberflächenpunkt im gleichen Augenblick am Rand verschwinden und dabei mit  $13$  km Geschwindigkeit sich von uns entfernen; also verschieben sich die Linien noch einmal um den gleichen Betrag nach Roth, die Gesamtverschiebung ist somit so groß, wie sie einer Entfernungs Zunahme von  $26$  km entsprechen würde. Am entgegengesetzten Jupiterrande, für den gerade die Sonne und die Erde aufgehen, findet dieselbe Verschiebung statt, aber hier gegen Violett. Somit zeigen sich die Linien am Ost- und Westende des Jupiteraequators gegen einander um den vierfachen Betrag verschoben, welcher sonst einer Geschwindigkeit von  $13$  km entsprechen würde. Bringt man nun den Spalt des Spectroskops in die Richtung des Aequatordurchmessers, so wird bei jeder Linie, beispielsweise bei der Natriumlinie, der östliche Endpunkt am stärksten nach Violett verschoben sein; gegen die Mitte der Linie hin wird die Verschiebung immer geringer und in der Mitte selbst Null, da die Mitte der Jupiterscheibe nur eine Bewegung senkrecht zur Gesichtslinie besitzt. Nach dem westlichen Ende nimmt dann wieder die Verschiebung nach Roth allmählich zu, so daß mit einem Worte gesagt die Linie schräg zur Längsrichtung des Spectrum liegt. Steht der Jupiter außerhalb der Opposition, dann wird die Drehung einer Linie natürlich weniger beträchtlich sein. Auf die hier geschilderte Verstärkung der Linienverschiebungen bei Himmelskörpern, die in reflectirtem Sonnenlicht leuchten, hat im Vorjahre Deslandres in Paris aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>; die

1) Comptes rendus Bd. CXX, p. 417.

gleiche Idee war aber schon 1874 von Niven und 1885 von Maunder ausgesprochen worden, ohne viel Beachtung zu finden. Für die spectroscopische Bestimmung der Bewegungen im Sonnensystem ist diese vermehrte Verschiebung ein günstiger Umstand, der namentlich die Ermittlung der Planetenrotationen wesentlich erleichtert.

Deslandres selbst hat am Jupiter die scheinbare Geschwindigkeit zu 46·9 bis 50·2 km beobachtet, also nahe mit der Theorie stimmend. Eine Reihe von Spectralausnahmen dieses Planeten ist ferner von Belopolsky in Pulkowa gemacht worden<sup>1)</sup>, der daraus für Ende April 1895 die Geschwindigkeit 45 km erhielt. Dies giebt nach den nöthigen Reductionen die Rotationsgeschwindigkeit 11·42 km in der Secunde.

Saturn. — Vor zwei Jahren wurden an dieser Stelle die Beobachtungen erwähnt, welche Stanley Williams über Flecken auf der Oberfläche des Saturn von 1891 bis 1893 ausgeführt und aus denen er die Rotation des Planeten abgeleitet hat. Auch im Jahre 1894 zeigten sich wieder viele Flecken.<sup>2)</sup> Auf der nördlichen Halbkugel zwischen +17° und +37° Breite wurden elf dunkle Flecken beobachtet, die sich in drei Gruppen zusammenfassen lassen; für jede Gruppe hatte die Rotationsdauer R einen anderen Werth, nämlich:

| Gruppe | Fleck      | Länge         | R                                                                    |
|--------|------------|---------------|----------------------------------------------------------------------|
| A      | I bis IV   | 30° bis 130°  | 10 <sup>h</sup> 14 <sup>m</sup> 57·3 <sup>s</sup> ± 0·7 <sup>s</sup> |
| B      | V bis VIII | 140° bis 200° | 10 14 44·2 ± 0·3                                                     |
| C      | IX bis X   | 240° bis 360° | 10 15 48·0 ± 0·6                                                     |

Die Aequatorregion war reich an hellen Flecken, die an Form und Lage denen von 1893 glichen. Ein schmaler dunkler Streifen dicht beim Saturnäquator schien bisweilen diese Flecken zu kreuzen, so daß jeder doppelt erschien. Auch hier war in verschiedenen Längengraden die Rotationszeit eine wechselnde. Stanley Williams bildet folgende Gruppen:

| Gruppe | Fleck    | Länge         | R                                                                   |
|--------|----------|---------------|---------------------------------------------------------------------|
| a      | 1 bis 3  | 0° bis 80°    | 10 <sup>h</sup> 13 <sup>m</sup> 1·7 <sup>s</sup> ± 0·7 <sup>s</sup> |
| b      | 4 bis 6  | 80° bis 160°  | 10 12 40·0 ± 0·9                                                    |
| c      | 7 bis 15 | 160° bis 360° | 10 12 25·8 ± 0·9                                                    |

Als Mittel erhält man unter Berücksichtigung der Anzahl

1) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 209.

2) Monthly Notices Bd. LV, p. 354.

der Flecken jeder Gruppe  $R = 10^h 12^m 35.8^s$ . Seit 1891 hat sich die Rotationsgeschwindigkeit am Aequator fortwährend beschleunigt, wenn auch offenbar nicht in gleichförmiger Weise. Im Durchschnitt scheint beim Saturn wie bei der Sonne und beim Jupiter die Drehungsgeschwindigkeit in der Aequatorzone am größten zu sein.

Von den Dimensionen des Saturns und seines Ringsystems sind im letzten Jahre mehrere Messungsreihen bekannt geworden, so von Barnard 1894 und 1895 am 36-zölligen Refractor der Licksternwarte<sup>1)</sup>, von Dyson und Lewis am neuen 28-zölligen Refractor in Greenwich.<sup>2)</sup>

In folgender Tabelle, in welcher noch die Messungen von Hall am 26-Zöller zu Washington angeführt sind, bedeutet A den äußeren und B den inneren hellen Ring; C ist der „dunkle“, innerste Ring; a und i bedeuten jeweils den äußeren und den inneren Durchmesser. Ferner sind angegeben der Durchmesser der Mitte der Cassini'schen Theilung (Cass. Th.) und äquatorialer und polarer Saturndurchmesser (S. äqu. und S. pol.):

|           | Hall    | Barnard | D. u. L. |
|-----------|---------|---------|----------|
| A a       | 40.45'' | 40.108  | 40.590'' |
| A i       | 34.95   | 35.046  | 34.870   |
| Cass. Th. | 34.53   | 34.517  | 34.349   |
| B a       | 34.11   | 33.988  | 33.828   |
| B i       | 25.75   | 25.647  | 25.647   |
| C i       | 20.52   | 20.528  | 20.765   |
| S. aequ.  | 17.72   | 17.800  | 17.754   |
| S. pol.   |         | 16.241  | 16.8     |

Außerdem hat Barnard aus fünf Messungen den Durchmesser des Trabanten Titan zu  $0.633'' \pm 0.031''$  bestimmt. In Greenwich gaben drei Messungen die viel größeren Werthe  $0.99''$  bzw.  $0.83''$  und  $1.03''$ .

Vor vier Decennien glaubte D. Struve aus seinen Messungen des Ringsystems im Vergleich mit älteren Messungen den Schluß ziehen zu können, der Ring verbreitere sich, indem sein innerer Rand sich immer mehr dem Saturn näherte. Lewis

1) Monthly Notices, Bd. LV, p. 245 und Bd. LVI, p. 163.

2) Ebendas. Bd. LVI, p. 14.

hat nun eine Zusammenstellung von Messungen der Ringbreite (Br.) und des Zwischenraums zwischen Ring B und dem Saturnrand (Zw.) gegeben<sup>1)</sup>, die folgende Daten enthält:

| Beob.       | Jahr | Br.    | Zw.    | Beob.       | Jahr | Br.    | Zw.    |
|-------------|------|--------|--------|-------------|------|--------|--------|
| Huyghens    | 1656 | 5·76'' | 5·26'' | Secchi . .  | 1855 | 7·55'' | 4·03'' |
| Bradley . . | 1719 | 6·53   | 5·17   | Kaiser . .  | 1865 | 5·81   | 5·50   |
| W. Herschel | 1799 | 5·98   | 5·12   | Meyer . .   | 1881 | 7·18   | 4·14   |
| W. Struve   | 1826 | 6·73   | 4·34   | D. Struve   | 1882 | 7·53   | 3·67   |
| Ende . . .  | 1837 | 6·85   | 4·62   | Hall . . .  | 1885 | 7·35   | 4·02   |
| D. Struve   | 1851 | 7·43   | 3·67   | Barnard .   | 1894 | 7·36   | 3·89   |
| Main . . .  | 1854 | 6·35   | 5·46   | Lewis . . . | 1895 | 7·37   | 4·11   |

Wenn man bedenkt, wie sehr sich im Laufe von 240 Jahren die instrumentellen Hilfsmittel verändert haben, so wird man eine reelle Aenderung noch nicht mit Gewißheit behaupten können. Auch die Messungen im gegenwärtigen Jahrhundert zeigen große Schwankungen, während andererseits D. Struve 1851 und 1882 fast identische Zahlen unter Benutzung des nämlichen Fernrohres gefunden hat.

Man war aus verschiedenen Gründen zu der Ueberzeugung gelangt, daß die Saturnringe weder feste, zusammenhängende, noch auch flüssige Ringe sein können, sondern daß sie aus unzähligen, einzelnen Körperchen, kleinen Mündchen sich zusammensetzen, deren jedes seine Bahn selbständig zurücklegt. Wären die Ringe jeder ein Ganzes, dann müßten sie aus einem Stoff bestehen, dessen Cohäsionskraft so zu sagen unendlich viel größer ist, als wir sie bei irgend einem Stoffe auf der Erde kennen. Denn auf die einzelnen Stellen der Ringe wirken so ungleiche Anziehungskräfte, daß die Ringe zerreißen müßten bei normaler Cohäsion. Eine Bestätigung dieses theoretischen Resultates konnte aus den Beobachtungen des innersten, matten Ringes C gewonnen werden, dessen innere Begrenzung selten eine regelmäßige Curve ist, sondern meist wellenförmig erscheint, mit dunkeln Einbuchtungen neben helleren Ausläufern. So sahen ihn Trouvelot, Terby, Elger, Mascari u. s. w. Der letztere Astronom beobachtete<sup>2)</sup> im Juli und August 1895 den Saturn auf dem

1) Observatory Bd. XVIII, p. 379.

2) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 81.

Aetnaobservatorium, 2950 m über Meer, mit einem Refractor von 34 cm Oeffnung. Er sah am 25. Juli auf dem matten Ring westlich vom Saturn ein rundliches Stück wie durch zwei dunkle Klammern ( ) abgegrenzt vom übrigen Ring und fand es später in anderer Stellung wieder. Am 2. August fand sich außerdem noch ein zweiter aber fast ganz dunkler Halbkreis in den Ring eingeschnitten, die Oeffnung dem Saturn zugewandt. Sodann hat man früher wiederholt gesehen, daß dieser Ring östlich und westlich vom Saturn ungleich breit war und sah das Verhältniß der Breite oft in wenigen Tagen sich umkehren. Ferner scheint die Saturnkugel durch diesen Ring hindurch und als am 1. Nov. 1889 der Trabant Iapetus durch den Schatten des Saturns und der Ringe verfinstert wurde, beobachtete Barnard, daß der Ring C lichtdurchlässig ist; denn solange der Trabant in dessen Schatten stand, nahm seine Helligkeit nur mäßig ab, er verschwand erst, und zwar ziemlich rasch, als er in den Schatten von Ring B eintrat.

Auch vom äußeren Ringe A liegen viele Beobachtungen vor, welche beweisen, daß er kein festes Ganze ist. Man sieht oft eine feine Theilung, die nach einem ihrer ersten Beobachter die Encke'sche Theilung genannt wird. Dieselbe hat aber keine feste Lage auf dem Ring, sondern liegt bisweilen genau in der Mitte, oft auch näher dem äußeren Rand, so daß sie den Ring im Verhältniß 1:2 oder 1:3 theilt. Gewöhnlich ist ihre Lage östlich und westlich vom Saturn ungleich, manchmal ist sie nur auf der einen Seite zu erkennen und zu anderen Zeiten ist sie ganz verschwunden. Sie ist überhaupt nie so dunkel als die breite Cassini'sche Theilung zwischen Ring A und B, ist demnach auch nie ganz stoffleer, sondern nur als eine dünne Stelle in dem Meteoritenring zu betrachten. Das Nämliche gilt offenbar von ähnlichen Theilungen, die 1888 und 1889 mit dem 36-zölligen Lickrefractor gesehen worden sind. Die Bahnen der die Ringe zusammensetzenden Mündchen oder Meteoriten erleiden Aenderungen, wahrscheinlich durch die Anziehungen, welche die acht großen Saturnmonde ausüben. Da diese Aenderungen für benachbarte Ringpartikel nahezu die gleichen sind, so bilden sich zuweilen Lücken im Ring, die aber nicht von Bestand sind. Von der Erde aus gesehen sind alle diese Vorgänge so äußerst unscheinbar und finden dementsprechend auch viel zu wenig Be-



achtung. Aber selbst wenn uns der Saturn am nächsten steht (1200 Mill. km), bedeutet die kleine Größe von einer Bogensekunde nicht weniger als 5830 km oder 786 g. Meilen, bei der mittleren Entfernung (1430 Mill. km) entspricht sie 6930 km (934 M.). Die stets vorhandene Cassini'sche Theilung ist daher 3500 km (470 M.) breit (unser Mond würde gerade darin Platz haben) und jene veränderlichen Spalten und Lücken messen immer noch gegen 1000 km.

Seeliger hat vor zwölf Jahren berechnet, welche Gesammthelligkeit der Ring in seinen verschiedenen Stellungen — je nachdem er weit geöffnet oder ganz schmal erscheint — besitzen muß. Wäre der Ring ein zusammenhängender Körper oder aus staubförmigen Partikeln zusammengesetzt, so würde seine Helligkeit sehr starken Schwankungen unterworfen sein. Dies ist nach den photometrischen Beobachtungen, namentlich von G. Müller in Potsdam, nicht der Fall. Dagegen stimmte sehr gut die Annahme, daß der Ring ein Schwarm von mäßig großen Kugeln in geringem Abstand von einander sei, von denen jede wenigstens theilweise von der Sonne beleuchtet ist. Jedenfalls kann die Ringdicke nicht vielmal größer sein als die Durchmesser jener Kugeln. Daß die Ringe sehr dünn sind, geht aus den zur Zeit des Verschwindens derselben angestellten Beobachtungen hervor. Wenn nämlich die Sonne, was zweimal in dreißig Jahren vorkommt, genau in der erweiterten Ebene der Ringe steht, wo sie nur deren äußere Kante erleuchtet, so sind die Ringe für uns unsichtbar. Und auch dann, wenn die Kante als feiner Lichtfaden zu beiden Seiten des Saturn sichtbar ist, läßt sich dessen Breite nicht messen, ganz abgesehen davon, daß in diesem Falle vom Ring wohl schon mehr als die Kante allein beleuchtet ist. Die Dicke würde sich ermitteln lassen, wenn die Ringmasse bekannt wäre. Der Ring wirkt störend auf die Bewegungen der Trabanten ein, in ähnlicher Weise, nur numerisch anders als der aequatoriale Wulst des abgeplatteten Saturnballes. Bessel hat vor sechzig Jahren aus den Störungen des Trabanten Titan die Ringmasse zu 1:118 von der Saturnmasse berechnet. Diese Zahl, die noch vielfach in astronomischen Handbüchern aufgeführt wird, ist jedoch viel zu groß. Die zahlreichen Beobachtungen der Saturnmonde in neuerer Zeit (Hall, Bailaud, Meyer, Struve) führen auf eine viel geringere

Masse. Deichmüller in Bonn berechnet dieselbe zu höchstens 1:26 200 der Saturnmasse. Daraus würde die Dicke des Ringes zu nur 1 km sich ergeben. Nehmen wir auch an, daß die Masse und dann auch die Dicke zehnmal größer wäre, so erschiene der Ring in der Kante gesehen nur  $\frac{1}{600}$  Secunde breit.

Ein neuer Beweis für die Zusammensetzung der Saturnringe aus zahllosen einzeln um den Planeten laufenden Trabanten wurde im vorigen Jahre durch die Spectralbeobachtungen von Keeler<sup>1)</sup>, Belopol'sky<sup>2)</sup>, Deslandres<sup>3)</sup> und Campbell<sup>4)</sup> erbracht. Keeler stellte den Spectroskopspalt in die Richtung des Saturnaequators und erhielt so ein Spectrum des Saturns und beiderseits hiervon die Spectra der Ansen des Ringes. In Folge der Rotation des Saturn liegen die Linien seines Spectrums schräg zu dessen Längsrichtung. Würde nun der Ring als zusammenhängendes Ganze um den Planeten rotiren, so müßte jede Linie im westlichen Spectrum mit der Verlängerung der entsprechenden Linie im östlichen Spectrum zusammenfallen; würde der Ring bis zum Saturnrand reichen, so würde auch jede Linie ohne Unterbrechung quer über das Spectrum sich erstrecken. In Wirklichkeit bilden aber die entsprechenden Linien der Ringenden und des Saturnballes, wenn man sie verlängert, eine Zickzacklinie. Am inneren Ringrand sind die Linien stärker verschoben als am äußeren. Die dem Saturn zunächst befindlichen Theile des Ringes vollenden somit ihren Umlauf rascher als die weiter entfernten. Nach den Kepler'schen Gesetzen müßte ein Saturnmond am inneren Ringrand 21.0 km, am äußeren 17.1 km in der Secunde zurücklegen. Die Messung jener Linienverschiebungen ergab als Rotationsgeschwindigkeiten am Saturnrand (S), am inneren und äußeren Ringrande (Bi und Aa) die Zahlen:

|                       |             |              |              |
|-----------------------|-------------|--------------|--------------|
| Keeler . . . . .      | S = 10.3 km | Bi = 19.8 km | Aa = 16.2 km |
| Belopol'sky . . . . . | 9.4 =       | 21.0 =       | 15.5 =       |
| Deslandres . . . . .  | 9.4 =       | 20.1 =       | 15.4 =       |
| Campbell . . . . .    | 9.8 =       | 19.0 =       | 15.8 =       |

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messungen ist die Uebereinstimmung dieser Zahlen als sehr gut zu bezeichnen.

1) Astroph. Journ. Bd. I, p. 416.

2) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 1.

3) Comptes rendus Bd. CXX, p. 1155.

4) Astroph. Journ. Bd. II, p. 127.

## Die Kometen.

Neue Kometen des Jahres 1895. — Wie in den zwei Vorjahren waren auch 1895 vier Kometen durch ihre Sonnen-  
nähe gegangen. Der erste ist der

Komet Ende, 1895 I, dessen Erscheinung bereits im Jahrgang XXXI, S. 58 geschildert worden ist. Nach dem Perihel schein er nicht mehr beobachtet worden zu sein. So war dann von Ende Januar an kein Komet mehr zu sehen bis zum 20. August. Eine ähnlich lange kometenlose Zeit war seit 1878 nicht mehr vorgekommen. Damals waren zwei große Pausen in den Kometen-  
beobachtungen eingetreten, die eine vom 17. Mai 1875 bis 8. Febr. 1877, die andere vom 12. Dec. 1877 bis 7. Juli 1878, jene von 21, diese von 7 Monaten Dauer, also ebensolang, wie die diesjährige Pause.

Komet 1895 II. — Dieser am 20. August, fast genau im Moment des Periheldurchgangs von L. Swift in Echo Mountain, Californien, entdeckte Komet war so äußerst licht-  
schwach, daß nur an Fernrohren von mehr als 8 Zoll Oeffnung Beobachtungen möglich waren (auf der Lidsternwarte bis zum 13. December). Mehrere Beobachter sahen einen scharfen, stern-  
artigen Kern von etwa 14. Größe. Der Komet erwies sich bald als ein periodischer mit kurzer Umlaufszeit. Nach Schulhof's Berechnung<sup>1)</sup> lauten die Elemente:

$$\begin{array}{l} T = 1895 \text{ Aug. } 20.86013 \text{ M. } \text{Zt. Berlin} \\ \omega = 167^{\circ} 46' \quad 8.5'' \\ \Omega = 170 \quad 18 \quad 7.8 \\ i = 3 \quad 0 \quad 14.9 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{array}} \right\} \text{M. Aequ. } 1895.0$$

$$\begin{array}{l} q = 1.297612 \\ e = 0.651549 \\ u = 7.1863 \text{ Jahre.} \end{array}$$

Was dieses Gestirn besonders interessant erscheinen läßt, ist der Umstand, daß der Lexell'sche Komet von 1770 nach der großen Störung, die er im Jahre 1779 durch den Jupiter erlitten hat, unter gewissen Voraussetzungen eine ganz ähnliche Bahn beschrieben haben muß. Die Elemente dieser Bahn wären nach Leverrier:

1) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 91.

$$\begin{array}{ll} \omega = 160.1^{\circ} & e = 0.6316 \\ \Omega = 169.9 & q = 1.555 \\ i = 6.0 & u = 8.68 \text{ Jahre.} \end{array}$$

In der Zwischenzeit hätten nun allerdings noch wiederholt starke Störungen stattfinden müssen, da bei dieser geringen Neigung der Komet noch mehrmals dem Jupiter nahe kommen konnte. Man wird wohl annehmen dürfen, daß der neue Komet Swift ein Theil des Verell'schen Kometen ist, dessen Identität mit dem mehrfachen Kometen 1889 V Brooks auch jetzt noch sehr wahrscheinlich ist. Dieser letztere wird im Jahre 1896 unter ziemlich günstigen Umständen wiederkehren, so daß man dann auf's Genaueste seine Umlaufszeit feststellen und die Bahnveränderungen ermitteln kann, die im Laufe dieses Jahrhunderts stattgefunden haben. Der Komet Swift wird dagegen vor 1931 schwerlich wiederzusehen sein, da er in der Zwischenzeit stets von der Erde zu weit entfernt bleibt.

Zu Anfang Juni 1895 hätte der Komet 1894 II Barnard, der eine Umlaufszeit von 5.40 Jahren besitzt, im Perihel sein müssen. Die Sichtbarkeitsverhältnisse waren aber sehr ungünstig, die Helligkeit war im Maximum nicht viel größer als zur Zeit der letzten Beobachtungen, die im November 1884 in Nizza gelungen sind. Der Komet ist in der That auch nicht wiedergefunden worden und dürfte auch in den zwei nächsten Erscheinungen, 1901 und 1906 unsichtbar bleiben.

Ebenso wenig war Aussicht vorhanden, den Brorsen'schen Kometen wiederzufinden, dessen Periheldurchgang nach den Berechnungen von Prof. E. Lamp in Kiel auf den 7. August fallen sollte. Denn im Jahre 1890 war der Komet, trotzdem er nach der Rechnung hätte sehr hell sein sollen, nicht zu sehen gewesen. Ferner lassen die Beziehungen zwischen den Bahnen der Kometen Brorsen und Denning, 1894 I (Jahrb. XXXI, S. 53) auf eine Zertheilung und Bahnveränderung des ersteren schließen, so daß seine Wiederentdeckung einem glücklichen Zufall zu überlassen ist. Aber auch in dem Falle, daß kein „unberechenbares Ereigniß“ seit der letzten beobachteten Erscheinung im Jahre 1879 eingetreten wäre, hätte man den Kometen im vorigen Jahre nicht wiedersehen können, da er sich stets in ungünstiger Stellung und in großem Abstände von der Erde befinden mußte.

Dagegen wurde am 26. September der periodische

Komet Faye durch Favelle in Nizza wiedergefunden, 175 Tage vor dem Periheldurchgang, der auf den 19. März 1896 fällt. Der Komet war ziemlich schwach und blieb dies während der ganzen Sichtbarkeitsdauer, da er sich von der Erde entfernte während er der Sonne näher kam. Bei der großen Perihel-  
distanz wird dieser Körper überhaupt niemals hell, ist aber andererseits seit der Entdeckung (1843) bei jeder Wiederkehr beobachtet worden. Im November war der Komet für den Zwölfszöller der Licksternwarte an der Grenze der Sichtbarkeit, im 36-Zöller war er dagegen leicht zu beobachten.

Komet 1895 III. — Am 21. Nov. 1895 fand W. R. Brooks in Geneva, New-York, einen Kometen, der zwar ziemlich hell, aber auch sehr verwaschen erschien, und weder einen Kern noch überhaupt eine merkliche Verdichtung besaß. Die Beobachtungen dieser matten Nebelscheibe weichen daher auch unter sich bedeutend ab und es dürfte, zumal der Komet bald wieder unsichtbar wurde, schwierig sein, die Bahn genauer zu bestimmen und namentlich die Umlaufszeit wenigstens in ihrem ungefähren Betrag zu ermitteln. Dieses Element hat hier aber besonderes Interesse, da die Bahn große Ähnlichkeit mit der des Kometen von 1652 zeigt, worauf namentlich Prof. Deichmüller in Bonn aufmerksam gemacht hat. Die Elemente der beiden Bahnen sind nämlich:

|                                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|
| K. Brooks 1895 III                | K. 1652           |
| T = Oct. 21.09025 M. Zt. Berlin   | Nov. 12.690       |
| $\omega = 298^{\circ} 46' 19.8''$ | $300^{\circ} 11'$ |
| $\Omega = 83 \quad 5 \quad 3.2$   | $91 \quad 33$     |
| $i = 76 \quad 14 \quad 56.8$      | $79 \quad 28$     |
| $q = 0.843070$                    | $0.8475$          |
|                                   | 1895.0            |

Der Komet stand bei der Entdeckung nicht ganz 60 Mill. km von der Erde ab und näherte sich (am 4. Dec.) noch bis auf 42 Mill. km, um sich dann noch rascher wieder zu entfernen. Dabei durchlief er die Sternbilder Hydra, Sextant, gr. Löwe und großer Bär und wurde Ende Januar in der Nähe von  $\epsilon$  Cassiopeiae stationär. Aber schon vorher, beim Passiren des Sternbildes Giraffe, Ende December, scheint er auch für die größten Fernrohre verschwunden zu sein.

Komet 1895 IV. — Fünf Tage vor der Entdeckung des Kometen 1895 III durch Brooks fand Perrine auf der Lickstern-

warte einen hellen Kometen zwischen den Sternen ζ und τ Virginis. Der Kern glich an Helligkeit einem Stern 7. Größe, war aber scheibenförmig mit etwa 10'' Durchmesser. Außerdem war ein Schweif vorhanden, der in den Fernrohren, je nach dem Luftzustand auf 20' bis 60' Länge zu erkennen war. Mit Hilfe photographischer Aufnahmen konnte dagegen eine viel größere Schweiflänge nachgewiesen werden. Solche Aufnahmen sind von Josef und Jan Fric in Prag am 23. und am 30. November gemacht worden.<sup>1)</sup> Die erste zeigt bei 30 Min. Dauer den fixsternartigen, leuchtenden Kern vorn umgeben von einer schwachen Koma, die sich nach rückwärts fächerförmig ausbreitet. Die südliche Grenze wird durch den geraden Hauptschweif von 3° 30' Länge gebildet, die nördliche durch einen 30' langen gekrümmten Nebenschweif. Beide Schweife bilden gegen einander einen Winkel von 30°. Am 30. Nov. bildete sich der Hauptschweif in einer Länge von 7° ab, obwohl die Exposition nur 20 Min. gedauert hatte. Die ersten 1·5° vom Kern an ist der Schweif nur 3' breit; dann erweitert er sich plötzlich auf 10' und behält diese Breite durch die übrigen 5·5° bei. Der gekrümmte Nordschweif ist auf 50' Länge zu erkennen. Bei rasch zunehmender Helligkeit lief der Komet schnell nach Süden und war im December für uns unsichtbar. Nach der Rechnung sollte er zur Zeit des Perihels beinahe hundertmal heller werden als zur Zeit der Entdeckung. Aus Dar-es-Salaam berichtet Ober-Postsekretär Bastian<sup>2)</sup>, daß am 21. Dec. um 6<sup>h</sup> 40<sup>m</sup> Abends (Ortszeit) niedrig im SW nahe der Stelle des Sonnenuntergangs der Kopf eines glänzenden Kometen sichtbar war. „Trotzdem derselbe in der hellsten Dämmerung stand, schien er an Glanz dem im SO stehenden Canopus, dem hellsten Stern nach dem Sirius, gleich. Ein von der Sonne abgewandter Schweif von 1/2° Länge war sowohl in einem kleinen Fernrohr als auch mit bloßem Auge deutlich erkennbar“. Nach dem Perihel mußte die Helligkeit wieder rapid abnehmen; auch war die Stellung des Kometen in der hellen Dämmerungszone sehr ungünstig, so daß erst wieder Ende Januar 1896 Beobachtungen und zwar auf der Lidsternwarte angestellt werden konnten. Mitte Februar wurde der Komet, der immer

1) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 287.

2) Ebendas Bd. 140, S. 47.

noch mäßig hell war, ziemlich allgemein beobachtet und dürfte noch bis Mitte des Jahres sichtbar bleiben.

Eine neue Aufnahme von Josef und Jan Fric vom 15. Febr.<sup>1)</sup> zeigt einen sternartigen Kern 10. Gr. und einen Schweif von 1° Länge. Letzterer ist immer noch fächerförmig, nach Norden convex und in seiner ersten Hälfte 15' breit. Am 21. Febr. kam der Schweif auf der Platte mit 2° Länge heraus.

Die Bahnelemente dieses schönen Kometen lauten nach der von E. Lamp in Kiel ausgeführten Berechnung:

$$\begin{array}{l} T = 1895 \text{ Dec. } 18 \text{ } 4101 \text{ M. } 3\text{t. Berlin} \\ \omega = 272^{\circ} 58' 2.9'' \\ \Omega = 320 \quad 44 \quad 14.5 \\ i = 141 \quad 28 \quad 15.2 \\ q = 0.191248. \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Aequ. } 1895.0$$

Komet 1896 I. — In etwas ungewöhnlicher Weise wurde dieser, nach der Zeit des Periheldurchgangs vor den Faye'schen zu stellende Komet entdeckt. Als E. Lamp in Kiel den Kometen Perrine zum ersten Male nach dem Perihel am 13. Febr. wieder beobachtet hatte, meldete er die Position telegraphisch den anderen Sternwarten, damit man auch dort sich des Gestirns annehme. Nach der Rücksternwarte gelangte das Telegramm in verstümmelter Form. Perrine, der ja seinen Novemberkometen schon seit 29. Jan. beobachtete, suchte nun am 15. Febr. in dessen Umgebung nach dem gemeldeten und vermeintlich neuen Kometen und fand wirklich einen solchen, der viel heller war als der andere. Daraufhin machte er nach Kiel die Anzeige, der Komet Lamp sei „ein neuer“. Diese Nachricht wurde nun in Kiel wieder für irrig angesehen. Als aber Lamp, kurz nachdem die Depesche eingetroffen war, nach dem Kometen 1895 IV suchte, traf auch er zufällig auf den nur 5° entfernten neuen Kometen, der nun nach beiden Entdeckern als Komet Perrine-Lamp bezeichnet wird. Die Abstände beider Kometen von der Erde waren aber total verschieden, der alte stand in 330 Mill. km, der neue nur in etwa 80 Mill. km Entfernung. Letzterer hatte eine sehr rasche Bewegung nach Norden; von Mitte Februar bis Mitte März lief er vom Sternbild Antinous an Altair vorbei immer an der Grenze der Milchstraße entlang bis in den Perseus.

1) Astr. Nachr. Bd. 140, S. 63.

Die oben erwähnten Aufnahmen des Kometen 1895 IV durch die Herren Fric zeigen auch den neuen Kometen; doch hat sich hiervon wegen des raschen Laufes nur der Weg des Kernes als intensive Linie abgebildet. Als die Entdeckung bekannt gemacht worden war und direct auf diesen Kometen pointirt wurde, bildete sich der Kern als nebliger Stern 7.—8. Gr. ab. Der von der Sonne abgewandte Schweif hatte Fächerform, 30' Länge am 21. Febr. und einen Oeffnungswinkel von  $50^\circ$ . Am 22. Febr. zeigte sich ein  $2.5^\circ$  langer, scharfmarkirter Schweif, von dem Tags zuvor keine Spur vorhanden oder wenigstens auf der Platte erkennbar ist. Er besteht aus zwei Streifen, einem nördlichen helleren und einem südlichen schwachen; beide sind durch einen dunklen Zwischenraum getrennt.

Der Mitentdecker Lamp hat auch die Berechnung der Bahn ausgeführt, deren Elemente lauten:

$$\begin{array}{l} T = 1896 \text{ Jan. } 31.7985 \text{ M. } 3\text{t. Berlin} \\ \omega = 358^\circ 19' 48.1'' \\ \Omega = 208 \quad 53 \quad 13.0 \\ i = 155 \quad 46 \quad 32.3 \\ q = 0.587138. \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Aequ. } 1896.0$$

Am 1. April gelang auf Lockyer's Sternwarte zu South Kensington eine Untersuchung des Spectrums.<sup>1)</sup> Dieses zeigte sich als continuirlicher Farbenstreifen mit drei Lichtmaximis im Grünblau, die sehr wahrscheinlich den Kohlenstoffbändern entsprechen, da sie dieselbe relative Lage besaßen.

Ältere Kometen. — Für eine verhältnißmäßig sehr geringe Anzahl von Kometen haben die Berechnungen auf hyperbolische Bahnen geführt. Aber auch von diesen wenigen Kometen ist die Mehrzahl nur so kurze Zeit oder so ungenau beobachtet gewesen, daß jenes Resultat kein Vertrauen verdient und uns keineswegs zu der Annahme zwingt, die Kometen seien von außerhalb in unser Sonnensystem gelangt und verlassen dasselbe wieder, wenn sie nicht zufällig durch Planetenstörungen festgehalten werden. Ein Komet, dessen Bahn von mehreren Astronomen als Hyperbel berechnet war, ist der von 1771, der vom Anfang April bis Mitte Juli jenes Jahres beobachtet war. Das Resultat hing namentlich von den letzten, nur unvollkommen

1) Nature Bd. LIII, p. 545.



bekannt gemachten Beobachtungen in Marseille ab. Kreuz, der diese Positionen als ungenau oder unzuverlässig bei Seite ließ, konnte die übrigen durch eine parabolische Bahn darstellen. Nunmehr hat Bigourdan auf der Pariser Sternwarte die Marseiller Originalnotizen wieder entdeckt und daraus die Kometenörter neu reducirt. Eine vorläufige Bahnbestimmung ergab die Excentricität kleiner als 1; somit ist auch diese Bahn ganz sicher keine Hyperbel, sondern eine Ellipse von rund 10000 Jahren Umlaufszeit.<sup>1)</sup>

Im vorigen Jahrgang (S. 63) wurde erwähnt, daß der Komet 1886 II, der in der That in hyperbolischer Bahn unser Sonnensystem verläßt, diese Bahn erst durch die Störungen seitens der Planeten Jupiter und Saturn erhalten hat, ebenso wie die Bahn des Kometen 1889 I durch Uranusstörungen zur Hyperbel wurde. Nun sind aber auch für die Kometen 1843 II, 1853 III, 1863 VI, und 1886 IX Hyperbeln, die freilich nur ganz wenig von der Parabel abweichen, als wahrscheinlichste Bahnen berechnet worden. Auf diese Ausnahmefälle paßt sehr schön eine theoretische Untersuchung von Fabry.<sup>2)</sup> Wenn nämlich die große Axe einer Kometenbahn nahezu senkrecht auf der Ekliptik steht und die Periheldistanz nicht groß ist, so wird durch die Störungen aller Planeten zusammen die Excentricität vergrößert. Nimmt man letztere ursprünglich gleich 1 an, so ist sie, wenn der Komet wieder weit von der Sonne sich entfernt hat, auf etwa 1.0005 angewachsen. Bei den vier genannten Kometen ist die Axe um  $41^\circ$ ,  $8^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $78^\circ$  gegen die Ekliptik geneigt. Die Excentricitäten sind: 1.0002, 1.0003, 1.0009 und 1.0004. Gerade in den zwei letzten Fällen, wo die Lage der Axe am steilsten ist, sind die Excentricitäten am stärksten von 1 verschieden und zuverlässig bestimmt. Wir müssen es daher als Erfahrungsthatsache betrachten, daß die Kometen zum Sonnensystem gehören, da sie um den Centraikörper geschlossene Bahnen beschreiben.

Komet 1843 I. — Dieser große Komet war Ende Februar in südlichen Ländern bei Tage dicht bei der Sonne gesehen worden. Im März konnte er in unseren Gegenden Abends beobachtet

1) Comptes rendus Bd. CXX, p. 978.

2) Bull. Astr. Bd. XI, p. 485.

werden, allerdings bei rasch abnehmender Helligkeit. Der Sonnenoberfläche war er auf etwa 130 000 km nahe gekommen. Seine Bahn hat viele Ähnlichkeit mit den Bahnen der großen Kometen 1880 I, 1882 II und 1887 I und man kann wohl annehmen, alle diese und noch verschiedene andere Kometen sind durch Zerteilung eines einzigen Kometen entstanden. So hat ja auch der große Komet 1882 II sich so zu sagen unter den Augen der Beobachter abermals getheilt und die vier Haupttheile werden, nach den Berechnungen von H. K r e u z als selbständige Kometen wiederkehren und zwar in verschiedenen Jahrhunderten, so ungleich sind nach der Theilung ihre Umlaufzeiten geworden. Es ist nun von Interesse zu wissen, wie lang die Umlaufzeiten der anderen Kometen dieses Systems sind. Leider waren alle diese Kometen aber nur kurze Zeit sichtbar und schwer zu beobachten, so daß die Bahnberechnung recht mühsam ist. Indessen gelang es K r e u z wenigstens beim Kometen 1843 I die Umlaufzeit mit einiger Sicherheit zu ermitteln.<sup>1)</sup> Er findet sie gleich 512 Jahren mit einer wahrscheinlichen Unsicherheit von 71 Jahren. Möglich wäre indeß auch noch eine Umlaufzeit ähnlich der des großen Kometen 1882 II, von etwa 800 Jahren, so daß die Abtrennung von letzterem bei der vorigen Sonnennähe hätte eingetreten sein können. Sicherlich ist der Komet nicht, wie man früher glaubte, mit dem von 1668, der wohl auch zu dieser Gruppe gehört, und auch nicht mit dem von 1880 identisch; solche kurze Umlaufzeiten von nur 175 oder gar 37 Jahren sind ausgeschlossen. Auf eine merkwürdige Thatsache weist K r e u z noch hin; die Durchschnittslinie der Bahnebenen, in welchen die zwei Kometen 1843 I und 1882 II sich bewegen, ist nämlich zugleich die große Axe sowohl der einen als der anderen Bahn, beide Bahnen haben also den Perihelpunkt gemeinsam. Somit hat sich der Komet 1843 I von dem anderen getrennt im Moment des Periheldurchganges und hat von da an seinen Weg in einer etwas geänderten Bahnebene fortgesetzt. Bei der Theilung des Kometen 1882 II blieb dagegen die Ebene der Bahnen aller Theile die gleiche (s. Jahrg. XXVII, S. 63).

Komet 1893 II. — Die Bahn des Kometen Nordame-  
Quénisset ist in endgültiger Form von F. Kromm aus

1) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 113.

etwa 300 Beobachtungen bestimmt worden; es ergab sich eine Ellipse mit ungefähr 44 000 Jahren Umlaufszeit.<sup>1)</sup> — Von demselben Kometen hat H u s s e y auf der Licksternwarte 13 Aufnahmen mit einem 6-zölligen Porträtobjectiv und 2 mit einem kleinen photographischen Apparat von  $1\frac{1}{4}$  Zoll Oeffnung in der Zeit vom 11. bis 18. Juli hergestellt (Jahrb. XXX, S. 55), die er nun genauer studirt hat.<sup>2)</sup> Anfänglich zeigte der Komet einen hellen, deutlichen Kern, der aber später mehr zurücktrat, da die Koma an Helligkeit zunahm. Diese war elliptisch gestaltet und war in der Richtung des Schweifes um  $2'$  kleiner als senkrecht hierzu. Am 18. Juli war der Komadurchmesser wesentlich geringer als vom 11. bis 16., vielleicht weil der Himmel durch den 5 Tage alten Mond schon ziemlich stark erhellt war. Indessen sind Durchmesserchwankungen auch bei anderen Kometen beobachtet worden; als Beispiele führt H u s s e y die Kometen Gale und Holmes an. In der Richtung, in welcher nach Bredichin's Theorie der Schweif vom III. Typus liegen sollte, zeigte die Koma des Kometen Nordame eine geringe Verlängerung. Der bis zu  $12^\circ$  lange Schweif setzte sich aus zahlreichen einzelnen Streifen zusammen, deren Aussehen in den verschiedenen Nächten sehr variierte. Gewöhnlich gingen die Streifen bündelweise vom Kern aus und lösten sich erst in einigem Abstand von diesem auf. Die mittleren Bündel enthielten stets die längsten Streifen. Die früheren Zeichnungen von Kometenschweiften lieferten von diesen ein ganz abweichendes Bild; gewöhnlich schien die leuchtende Schweifmaterie in Form eines parabolischen Regelmantels einen hinter dem Kern gelegenen Hohlraum zu umschließen. Mehrfach sind im Schweife unseres Kometen Verdichtungsstellen aufgetreten; so lagen am 13. Juli drei Lichtknoten in  $1.87^\circ$  bzw.  $3.66^\circ$  und  $5.88^\circ$  vom Kern entfernt. Der Abstand vom Kern nahm, wie die Vergleichung mehrerer Aufnahmen zeigte, rasch zu, die Geschwindigkeit dieser Bewegung betrug 71 bzw. 84 und 95 km pro Secunde.

Komet 1892 V, Barnard. — Von diesem periodischen Kometen liegt nun eine definitive Bahnberechnung vor, die J. Coniel in Paris auf die wenig zahlreichen Beobachtungen

1) Bull. Astr. Bd. XII, p. 76.

2) Publ. of the Astron. Society of the Pacific, Bd. VII, p. 161.

basirt hat.<sup>1)</sup> Die Umlaufszeit wäre hiernach 6.52 Jahre (vgl. Jahrb. XXXI, S. 65). Diese Bahn kommt der Jupiterbahn auf 0.07, der Marsbahn auf 0.012 Erdbahnradien nahe.

Komet 1892 III, Holmes. — Für die nächste Wiederkehr dieses Kometen, der durch sein plötzliches Erscheinen im November 1892, seine rasche Auflösung und durch sein abermaliges Ausleuchten am 16. Januar 1893 so viel Aufsehen erregt hat, ist der Lauf bereits durch H. J. Zwiers im Voraus berechnet worden. Die Umlaufszeit ergab sich aus dem gesammten Beobachtungsmaterial zu 2521.2 Tagen mit einer wahrscheinlichen Unsicherheit von weniger als einem Tag. Der nächste Periheldurchgang wird auf den 28. April 1899 fallen, allein schon ein Jahr früher wird die berechnete Helligkeit größer sein als sie bei den letzten Beobachtungen der Erscheinung 1892/93 gewesen ist. Gerade bei diesem merkwürdigen Kometen ist allerdings kein Verlaß auf die Gültigkeit der Helligkeitsformel  $H = 1 : r^2 \Delta^2$ , die man gewöhnlich anwendet; andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, daß ähnliche Lichtausbrüche wie 1892 den Kometen uns sichtbar machen könnten auch bei niedrigen Werthen der theoretischen Helligkeit.

#### Die Fixsterne.

Sternparallaxen. — A. W. Roberts hat die auf der Capsternwarte in den Jahren 1879 bis 1881 angestellten Meridianbeobachtungen der zwei Componenten von  $\alpha$  Centauri benutzt, um die Parallaxe dieses uns am nächsten stehenden Fixsterns zu bestimmen<sup>2)</sup>; er fand  $\pi = 0.71''$ , also nahezu identisch mit den Ergebnissen der Heliometermessungen von Gill und Elkin,  $\pi = 0.75''$ . Ferner berechnete Roberts aus Beobachtungen von 1832 bis 1881 die Eigenbewegung des Schwerpunktes des Systems; dieselbe beträgt jährlich  $3.686''$ . Die Massen der beiden Sterne verhalten sich wie 0.51 zu 0.49. Da die Gesamtmasse doppelt so groß ist als die Sonnenmasse, so ist der Hauptstern nur wenig größer, der Begleiter wenig kleiner als unsere Sonne. An Helligkeit ist dagegen der Hauptstern dem Begleiter 5 bis 6 mal überlegen.

1) Bull. Astr. Bd. XII, p. 245.

2) Astr. Nachr. Bd. 139, S. 177.

H. S. Davis hat die Parallaxe des Doppelsterns  $\eta$  Cassiopeiae aus Rutherford's photographischen Aufnahmen aus den Jahren 1871 bis 1873 abgeleitet<sup>1)</sup>; es ist  $\pi = 0.44$ . Im Vergleich mit mehreren früheren Bestimmungen ist dieser Werth offenbar zu groß. Auch würde sich für  $\eta$  eine sehr kleine Masse,  $\frac{1}{6}$  der Sonnenmasse ergeben.

Am neuen Heliometer der Sternwarte in Leipzig hat B. Peter Untersuchungen über die Parallaxen von neun rasch bewegten Fixsternen begonnen.<sup>2)</sup> Die Resultate für drei dieser Sterne lauten:

| Stern            | Gr.  | E. B.  | $\pi$  | $\pi$         |
|------------------|------|--------|--------|---------------|
| Bradl. 3077      | 6.   | 2.08'' | 0.14'' | $\pm 0.012''$ |
| Arg.=Delt. 10603 | 6.5. | 1.45   | 0.17   | $\pm 0.014$   |
| 31 Aquilae       | 5.5. | 0.96   | 0.07   | $\pm 0.019$   |

Eigenbewegungen von Fixsternen. — Nur bei elf Sternen kennt man gegenwärtig außer der scheinbaren Bewegung noch die Geschwindigkeit, mit der sie sich uns nähern oder von uns entfernen, sowie die Parallaxe  $\pi$ , so daß man für sie die wahre Geschwindigkeit im Raume  $v$  ermitteln kann. H. Kobold hat hierfür folgende Zahlen berechnet<sup>3)</sup>:

| Stern         | $\pi$   | $v$    | Stern          | $\pi$   | $v$   |
|---------------|---------|--------|----------------|---------|-------|
| Arkturus . .  | 0.016'' | 674 km | Sirius . . . . | 0.380'' | 22 km |
| Bollux . . .  | 0.057   | 53     | Prokyon . . .  | 0.341   | 19    |
| Aldebaran .   | 0.101   | 49     | Beteigeuze . . | 0.022   | 18    |
| Altair . . .  | 0.214   | 40     | Regulus . . .  | 0.089   | 17    |
| Capella . . . | 0.095   | 33     | Algol . . . .  | 0.05    | 2     |
| Wega . . . .  | 0.092   | 24     |                |         |       |

Auffallend findet Kobold die Thatsache, daß die Projectionen dieser Bewegungen auf die Ebene der Milchstraße meist größer sind, als die Componente der Bewegung senkrecht zu dieser Ebene.

Derselbe Astronom hat sich auch eingehend mit dem Studium der Bewegung des Sonnensystems beschäftigt. Zwar geben die zahlreichen bisherigen Bestimmungen dieser Bewegung in leidlich guter Uebereinstimmung die Richtung nach AR =  $270^\circ$ , Decl. =  $+30^\circ$  (im Hercules). Allein diese Resultate könnten alle fehlerhaft sein, wenn die Bewegungen der Sterne im Milch-

1) Astron. Journ. Bd. XV, p. 53.

2) Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 22, S. 237.

3) Astr. Nachr. B. 138, S. 244.

straßensystem in analoger Weise vor sich gingen, wie die Planetenbewegungen im Sonnensystem. Je nach der Stellung der Planeten zur Sonne scheinen sie für den Beobachter auf der Erde in östlicher oder westlicher (directer oder retrograder) Bewegung begriffen. Man denke sich die Sonne unsichtbar, die Planeten dagegen selbstleuchtend und habe deren Lauf überhaupt nur während eines Zeitraumes von 24 Stunden beobachten können. Dann würde man eine Anzahl von Bewegungen von ähnlicher Mannigfaltigkeit der Größe und Richtung wie bei den uns näheren Fixsternen kennen, nur daß die letzteren zur Zurücklegung gleich langer Strecken am Himmel ein Jahrtausend brauchen würden. Wollte man nun aus jenen kleinen Bewegungen der Planeten den wahren Lauf der Erde ebenso bestimmen, wie man dies bei der Ermittlung der Sonnenbewegung macht, daß man nämlich alle den andern Körpern besonders zukommenden Eigenbewegungen als ganz gesetzlos vor sich gehend betrachtet, so erhielte man die Erdbewegung direct falsch. Der Mittelpunkt des Planetensystems, die Sonne, ist nun in Wirklichkeit nicht zu übersehen, dagegen ist es ganz ungewiß, wohin man den durch nichts ausgezeichneten Schwerpunkt unseres engeren Fixsternsystems verlegen soll, um den sich möglicher Weise dieses ganze System, und damit auch unsere Sonne, dreht. Eine sichere Entscheidung würde sich dann erst treffen lassen, wenn man von einer großen Anzahl sehr ungleich weit abstehender Sterne genaue Parallaxen und, wie bei den oben angeführten elf Sternen, die wahren Bewegungen in Kilometern kennen würde. Dann würde man zum mindesten die Lage des Schwerpunktes des Systems und darnach die übrigen Bewegungsconstanten ermitteln können.

Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse müssen wir uns darauf beschränken, den momentanen Lauf des Sonnensystems kennen zu lernen, die Ergründung der Ursachen und Gesetze dieser Bewegungen späteren Geschlechtern überlassend. Es bliebe jetzt nur zu untersuchen, ob die Bewegungen örtlich weit getrennter oder physisch ganz verschiedener Sterne für die Sonnenbewegung übereinstimmende Resultate geben oder nicht. Solche Untersuchungen sind neuerdings von Bakhuzen<sup>1)</sup> und von Pannekoeck<sup>2)</sup> angestellt worden. Bakhuzen entnahm dem

1) Bull. Astr. Bd. XII, p. 97.

2) Ebendas. p. 193.

Auwers-Bradley'schen Sternkatalog zunächst 579 Sterne, welche vom nördlichen Pol der Milchstraße (AR =  $192^{\circ}$ , D =  $+28^{\circ}$ ) nicht weiter abstehen als  $50^{\circ}$  (Gruppe I). Er wiederholte dann die Rechnung unter Beiseitelassung von 335 dieser Sterne, die eine jährliche Eigenbewegung von mehr als  $0.075''$  besitzen (II). Die Sterne in der Milchstraßenzone wurden in zwei Gruppen getheilt, nämlich 96 Sterne mit Bewegungen von mehr als  $0.100''$  (III) und 430 Sterne mit weniger als  $0.050''$  (IV). Die vier Resultate für AR. und Decl. des Zielpunktes der Sonne, sowie für die Größe der Bewegung  $q$ , gesehen von der mittleren Entfernung aus, die jeder einzelnen Gruppe zükäme, sind:

|     | AR.              |     |                 |     | Decl.         |    |                 |     | q       |               |
|-----|------------------|-----|-----------------|-----|---------------|----|-----------------|-----|---------|---------------|
| I   | 264 <sup>o</sup> | 21' | $\pm 7^{\circ}$ | 46' | $+30^{\circ}$ | 3' | $\pm 4^{\circ}$ | 47' | 5.799'' | $\pm 0.470''$ |
| II  | 289              | 51  | $\pm 9$         | 38  | $+24$         | 20 | $\pm 5$         | 50  | 2.296   | $\pm 0.247$   |
| III | 276              | 48  | $\pm 9$         | 35  | $+31$         | 23 | $\pm 9$         | 14  | 35.606  | $\pm 6.15$    |
| VI  | 276              | 51  | $\pm 3$         | 31  | $+ 8$         | 46 | $\pm 3$         | 55  | 1.966   | $\pm 0.167$   |

Bei II und IV können die langsamen Sternbewegungen noch durch die der Präcession anhaftende Ungenauigkeit merklich entstellt sein; durch geeignete Annahmen ließe sich eine bessere Uebereinstimmung erzielen.

Die Rechnungen von Pannekoeß betreffen das Verhalten der Sterne verschiedener Spectraltypen. Letztere sind der Potsdamer spectroscopischen Durchmusterung (zwischen  $0^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  Declination), die Eigenbewegungen dem Auwers-Bradley-Katalog entnommen. Die Präcessionsconstante wurde nach L. Struve gleich  $50.3514''$  gesetzt. In folgender Zusammenstellung ist noch  $n$ , die Anzahl der Sterne und  $\mu$  das Mittel der Eigenbewegungen in jeder Gruppe angeführt:

## Sterne des I. Typus.

|     | n   | $\mu$  | AR.                |                    | Decl.              |                   | q      |              |
|-----|-----|--------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------|--------------|
| I   | 203 | 2.11'' | 322.8 <sup>o</sup> | $\pm 19.2^{\circ}$ | $\pm 14.7^{\circ}$ | $\pm 7.0^{\circ}$ | 0.77'' | $\pm 0.07''$ |
| II  | 93  | 5.58   | 304.7              | $\pm 4.6$          | $\pm 12.1$         | $\pm 3.4$         | 5.48   | $\pm 0.81$   |
| III | 58  | 9.84   | 275.8              | $\pm 6.1$          | $\pm 18.3$         | $\pm 3.6$         | 9.16   | $\pm 1.47$   |
| IV  | 48  | 34.36  | 251.6              | $\pm 12.1$         | $\pm 33.0$         | $\pm 7.3$         | 26.91  | $\pm 4.80$   |

## Sterne des II. Typus.

|     |    |        |                    |           |                 |           |        |              |
|-----|----|--------|--------------------|-----------|-----------------|-----------|--------|--------------|
| I   | 77 | 2.07'' | 274.6 <sup>o</sup> | $\pm 9.6$ | $- 2.6^{\circ}$ | $\pm 6.3$ | 1.31'' | $\pm 0.26''$ |
| II  | 52 | 5.93   | 280.1              | $\pm 9.9$ | $+35.8$         | $\pm 6.5$ | 3.67   | $\pm 0.63$   |
| III | 65 | 20.85  | 268.6              | $\pm 7.1$ | $+31.4$         | $\pm 4.6$ | 19.35  | $\pm 4.16$   |

4\*

Besser würde die Uebereinstimmung bei einer um etwa  $0.01''$  größeren Präcessionsconstante, nämlich:

|          |      |                 |         |                 |     |          |
|----------|------|-----------------|---------|-----------------|-----|----------|
| I. Typus | AR = | $295.2^{\circ}$ | Decl. = | $+21.6^{\circ}$ | q = | $0.62''$ |
| II. =    |      | $267.5$         |         | $+17.0$         |     | $1.19$   |

Robold findet, daß die bisher ermittelten Zielpunkte nahe einem größten Kreise liegen, der dem Nordrande der Milchstraße in Ophiuchus, Hercules und Leier entlang läuft und dessen Pol vom Milchstraßenpol  $17^{\circ}$  absteht. Diese Thatsache faßt Robold als eine Stütze der Ansicht auf, daß die Sternbewegungen vornehmlich in der Ebene der Milchstraße erfolgen, theils direct theils retrograd, und daß die Bahn, in welcher die Sonne einhergeht, in eine Ebene fällt, die mit der vorigen einen Winkel von  $17^{\circ}$  bildet.

Endlich ist noch eine Untersuchung von D. Stumpe über die Richtung des Sonnenlaufes zu erwähnen<sup>1)</sup>, welche auf den Eigenbewegungen von 995 Sternen beruht. Dieses Material wurde von verschiedenen Gesichtspunkten aus der Rechnung unterworfen. Zuerst wurden die Sterne in drei Gruppen nach der Größe ihrer Eigenbewegung eingetheilt; zweitens wurden auf Grund der Helligkeitsgrößen drei Classen gebildet. Drittens wurden mit Hilfe von G y l d é n's Formel (Jahrb. XXXI, S. 65) aus den Größen und Bewegungen die sog. mittleren Parallaxen berechnet und nach der Größe der letzteren drei Abtheilungen der Sterne aufgestellt; in gleicher Weise wurden noch speciell die 500 Sterne der I. Gruppe (kleinste Bewegungen) behandelt. Die Resultate lauten (Gr. = Helligkeitsgröße,  $\pi$  = mittl. Parallaxe):

| Gruppe | n   | $\mu$     | Gr.  | AR.             | Decl.           | q               |           |
|--------|-----|-----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|
| I      | 550 | $0.229''$ | 6.34 | $284.4^{\circ}$ | $+41.5^{\circ}$ | $0.142''$       |           |
| II     | 339 | $0.433$   | 6.70 | $275.7$         | $+41.9$         | $0.286$         |           |
| III    | 106 | $0.850$   | 6.38 | $287.7$         | $+33.1$         | $0.583$         |           |
| Classe | n   | $\mu$     | Gr.  | AR.             | Decl.           | q               |           |
| 1      | 284 | $0.384''$ | 8.18 | $286.7^{\circ}$ | $+46.9^{\circ}$ | $0.259''$       |           |
| 2      | 473 | $0.357$   | 6.63 | $290.7$         | $+37.5$         | $0.246$         |           |
| 3      | 238 | $0.358$   | 4.12 | $263.8$         | $+31.1$         | $0.219$         |           |
| Abth.  | n   | $\pi$     | Gr.  | $\mu$           | AR.             | Decl.           | q         |
| 1      | 404 | $0.032''$ | 7.12 | $0.233''$       | $287.4^{\circ}$ | $+45.0^{\circ}$ | $0.147''$ |
| 2      | 348 | $0.048$   | 6.82 | $0.387$         | $282.2$         | $+43.5$         | $0.252$   |
| 3      | 243 | $0.087$   | 4.89 | $0.552$         | $280.2$         | $+33.5$         | $0.376$   |

1) Astron. Nachr. Bd. 140, S. 177.



| Abth. | n   | $\pi$ | Gr.  | $\mu$ | AR.    | Decl.  | q       |
|-------|-----|-------|------|-------|--------|--------|---------|
| I 1   | 139 | 0.026 | 8.17 | 0.237 | 305.3° | +56.0° | 0.159'' |
| I 2   | 265 | 0.034 | 6.58 | 0.231 | 281.8  | +38.3  | 0.146   |
| I 3   | 146 | 0.067 | 4.19 | 0.219 | 276.2  | +30.9  | 0.134   |

Im Durchschnitt wird man Sterne von größerer Helligkeit oder stärkerer Eigenbewegung ( $\mu$ ) als näher bei der Sonne befindlich annehmen können im Vergleich zu schwächeren oder langsamer laufenden Sternen. Dann folgt aber aus obigen Daten, daß die Declination des Sonnenzielpunktes abnimmt, je näher uns die Sterne stehen, aus denen dieser Punkt berechnet wird. Dieses gesetzmäßige Verhalten, das sich theilweise auch bei den Rectascensionen ausspricht, tritt in noch stärkerem Maße hervor, wenn man die Sonnenbewegung unter der Annahme berechnet, daß das Fixsternsystem eine Rotation um den Schwerpunkt der Milchstraße ausführe. Stumpe erhielt nämlich für die oben aufgestellten drei Abtheilungen:

|   | $\pi$             | AR     | Decl. | q       |
|---|-------------------|--------|-------|---------|
| 1 | 0.02'' bis 0.04'' | 292.2° | 52.3° | 0.147'' |
| 2 | 0.04 = 0.06       | 285.6  | 47.6  | 0.252   |
| 3 | 0.06 = 0.12       | 280.5  | 33.7  | 0.376   |

Zum Schlusse hat Stumpe noch zur Prüfung der Hypothese von Kobold die Sterne in den Gruppen I und II, welche „directe“ Bewegung besitzen, von denen mit „retrograder“ Bewegung getrennt behandelt. Es ergab sich hierbei der Zielpunkt der Sonnenbewegung

a) aus den direct laufenden Sternen:

| Gr. | n   | $\mu$   | Gr.  | AR            | Decl.         | q                 |
|-----|-----|---------|------|---------------|---------------|-------------------|
| I   | 394 | 0.230'' | 6.24 | 275.3° ± 2.1° | +13.8° ± 1.7° | 0.219'' ± 0.007'' |
| II  | 243 | 0.429   | 6.70 | 275.9 ± 2.8   | +14.3 ± 2.3   | 0.401 ± 0.015     |

b) aus den retrograd laufenden Sternen:

|    |     |         |      |              |               |                   |
|----|-----|---------|------|--------------|---------------|-------------------|
| I  | 156 | 0.229'' | 6.61 | 77.3° ± 4.0° | +45.8° ± 2.8° | 0.208'' ± 0.010'' |
| II | 96  | 0.443   | 6.71 | 88.8 ± 8.2   | +56.2 ± 3.3   | 0.409 ± 0.023     |

Letzteren, aus den retrograden Sternen berechneten Punkt, hält Kobold für den Antiapex; der diametral gegenüberliegende Apex wäre etwa AR = 262°, Decl. = -50°. Mit Rücksicht auf die Sternzahl würde dann aus a) und b) der wahre Apex bei AR = 270°, Decl. = -3° sich ergeben, ähnlich wie ihn Kobold aus den Sternen des Bradley'schen Kataloges abgeleitet hat.

Die Entscheidung zwischen den bisher gefundenen Resultaten und den angewandten Methoden dürfte, wie Stumpe hervorhebt, erst auf Grund eines viel vollständigeren Materials an Sternbewegungen, das sich über beide Hemisphären des Himmels erstreckt, zu treffen sein.

Doppelsterne. — Dr. See in Chicago hat sich die Aufgabe gestellt, von allen rasch laufenden Doppelsternen neue Bahnelemente zu berechnen. Folgendes sind die bis jetzt veröffentlichten Resultate ( $U$  = Umlaufszeit in Jahren,  $e$  = Excentricität,  $a$  = halbe große Axc, und  $\pi$  die „hypothetische Parallaxe“), nebst einigen Rechnungen anderer Astronomen:

| Stern                          | Berechner    | U      | e     | a      | $\pi$   |
|--------------------------------|--------------|--------|-------|--------|---------|
| $\alpha$ Pegasi . . . . .      | L. J. J. See | 11.42  | 0.49  | 0.42'' | 0.084'' |
| $\delta$ Equulei . . . . .     | =            | 11.45  | 0.14  | 0.45   | 0.089   |
| $\zeta$ Sagittarii . . . . .   | =            | 18.85  | 0.279 | 0.69   | 0.097   |
| 9 Argus . . . . .              | =            | 22.00  | 0.70  | 0.65   | 0.083   |
| 85 Pegasi . . . . .            | =            | 24.00  | 0.388 | 0.89   | 0.107   |
| $\beta$ Delphini . . . . .     | =            | 27.66  | 0.373 | 0.67   | 0.073   |
| $\Sigma$ 3121 . . . . .        | =            | 34.00  | 0.330 | 0.67   | 0.064   |
| $\zeta$ Herculis . . . . .     | =            | 35.00  | 0.497 | 1.43   | 0.134   |
| $\Sigma$ 2173 . . . . .        | =            | 46.00  | 0.20  | 1.14   | 0.089   |
| Sirius . . . . .               | H. J. Zwiers | 51.10  | 0.61  | 7.77   | 0.564   |
| 99 Herculis . . . . .          | L. J. J. See | 54.50  | 0.78  | 1.01   | 0.071   |
| $\xi$ Ursae maj. . . . .       | =            | 60.00  | 0.397 | 2.51   | 0.164   |
| $O\Sigma$ 285 . . . . .        | =            | 76.67  | 0.470 | 0.40   | 0.022   |
| $\gamma$ Centauri . . . . .    | =            | 88.00  | 0.800 | 1.02   | 0.052   |
| $\Sigma$ 3062 . . . . .        | =            | 104.61 | 0.450 | 1.37   | 0.062   |
| $\omega$ Leonis . . . . .      | =            | 116.20 | 0.537 | 0.88   | 0.037   |
| $\xi$ Bootis . . . . .         | =            | 128.00 | 0.721 | 5.56   | 0.219   |
| $\Sigma$ 1879 . . . . .        | L. Lewis     | 146.90 | 0.581 | 0.92   | 0.035   |
| $\gamma$ Coron. austr. . . . . | L. J. J. See | 152.70 | 0.420 | 2.45   | 0.086   |
| $\iota$ Leonis . . . . .       | Miss Everett | 178.60 | 0.757 | 2.49   | 0.078   |
| $\gamma$ Virginis . . . . .    | L. J. J. See | 194.00 | 0.897 | 3.99   | 0.119   |
| $\eta$ Cassiop. . . . .        | =            | 195.76 | 0.514 | 8.21   | 0.243   |
| $\mu^2$ Bootis . . . . .       | =            | 219.42 | 0.537 | 1.27   | 0.035   |
| $\sigma$ Coron. bor. . . . .   | =            | 370.0  | 0.540 | 3.82   | 0.074   |

Als ein Doppelstern mit unsichtbarem Begleiter ist wohl der Stern  $\tau$  im Sternbild Jungfrau zu betrachten. Dieser Stern besitzt nämlich nach den Untersuchungen von F. Cohn

in Königsberg eine veränderliche Eigenbewegung, wie die Sterne Sirius und Procyon. Der Begleiter des Sirius wurde bekanntlich 1862 von A. Clark mit einem neu construirten zwölfzölligen Refractor wirklich aufgefunden. Der Procyonbegleiter harret noch des optischen Nachweises; verschiedene Versuche, die Burnham am 36-zöll. Lidrefractor gemacht hat, diesen Stern zu finden, sind erfolglos geblieben.

Veränderliche Sterne. — Die zahlreichen Entdeckungen von veränderlichen Sternen, die in den letzten Jahren stattgefunden haben, veranlaßten Chandler, eine Ergänzung zu seinem Katalog zu veröffentlichen.<sup>1)</sup> Die wichtigsten Daten des Katalogs hat das Jahrb. d. Erf. in Bd. XXX mitgetheilt, mit Ausschluß der Sterne südlich von  $-30^{\circ}$  Declination. In gleicher Weise geben wir im Folgenden Ort, Maximal- und Minimalgröße, die Periodendauer, die Farbe in Stufen von 0 (ganz weiß) bis 10 (tief roth) und das Jahr der Entdeckung für die Sterne in Chandler's „Supplement“; 24 Sterne in sehr südlicher Stellung sind fortgelassen. Ueberhaupt gehört neuerdings die Mehrzahl der neu aufgefundenen Veränderlichen der Südhälfte des Himmels an; namentlich hat die Untersuchung der Spectralaufnahmen, welche auf der Harvardsternwarte und auf deren peruanischen Station zu Arequiba gemacht werden, viele neue Variable geliefert. Dieselben sind an dem Vorhandensein heller Wasserstofflinien in einem gewöhnlichen Spectrum vom II. oder häufiger vom III. Typus kenntlich. Auch Espin hat bei der Durchforschung des nördlichen Himmels manche Sterne mit auffallenden Spectren als veränderlich nachgewiesen. Wir geben unter „Nachträgen“ eine Zusammenstellung solcher Sterne.

A) Chandler's Supplement zum Katalog veränderlicher Sterne.

| Stern        | AR.<br>1900·0                                  | Decl.<br>1900·0 | M | m   | Periode<br>(Tage) | Farbe | ent-<br>deckt |
|--------------|------------------------------------------------|-----------------|---|-----|-------------------|-------|---------------|
| T Androm.    | 0 <sup>h</sup> 17 <sup>m</sup> 10 <sup>s</sup> | +26° 26'        | 8 | 13? | 265·35            | —     | 1893          |
| W Cassiop.   | 0 48 59                                        | +58 1           | 8 | 11  | —                 | —     | 1888          |
| W Persei . . | 1 55 6                                         | +56 15          | 9 | <15 | —                 | —     | 1890          |
| V =          | 2 43 15                                        | +56 34          | 8 | 10  | 358?              | 5·0   | 1893          |
| U Camelop.   | 3 33 12                                        | +62 19          | 7 | 9   | 371?              | —     | 1892          |

1) Astron. Journ. Bd. XV, p. 81.

| Stern             | AR.<br>1900·0                                 | Decl.<br>1900·0 | M | m   | Periode<br>(Tage) | Farbe | ent-<br>deckt |
|-------------------|-----------------------------------------------|-----------------|---|-----|-------------------|-------|---------------|
| T Leporis . . .   | 5 <sup>h</sup> 0 <sup>m</sup> 36 <sup>s</sup> | −22° 2′         | 8 | 11  | 365               | —     | 1895          |
| V Orionis . . .   | 5 0 47                                        | + 3 58          | 8 | 12  | 266?              | 4·2   | 1887          |
| R Columbae . . .  | 5 46 40                                       | −29 13          | 8 | 11  | —                 | —     | 1893          |
| S Leporis . . .   | 6 1 38                                        | −24 11          | 7 | 8   | unregelm.         | —     | 1891          |
| X Hydrae . . .    | 9 30 44                                       | −14 15          | 9 | 11  | 296               | —     | 1894          |
| Y Bootis . . .    | 14 17 22                                      | +20 16          | 8 | 9   | 2 60              | —     | 1894          |
| RS Virginis . . . | 14 22 16                                      | + 5 8           | 8 | 12? | 360               | —     | 1892          |
| RS Librae . . .   | 15 18 30                                      | −22 34          | 8 | <11 | 222               | —     | 1892          |
| RR Herculis . . . | 16 1 28                                       | +50 46          | 9 | 10  | —                 | —     | 1894          |
| Z Ophiuchi . . .  | 17 14 28                                      | + 1 37          | 8 | 12  | 357?              | 3·0   | 1893          |
| Z Herculis . . .  | 17 53 36                                      | +15 9           | 7 | 8   | 3·9927            | —     | 1894          |
| T Draconis . . .  | 17 54 18                                      | +58 14          | 8 | 10  | 569               | —     | 1895          |
| d Serpent. . . .  | 18 22 6                                       | + 0 8           | 5 | 6   | (kurze P.)        | —     | 1894          |
| T Lyrae . . . .   | 18 28 54                                      | +36 55          | 7 | 8   | —                 | —     | 1886          |
| Y Aquilae . . .   | 19 2 16                                       | +10 55          | 5 | 6   | 4·986             | —     | 1894          |
| S Lyrae . . . .   | 19 9 6                                        | +25 50          | 9 | 12  | —                 | —     | 1893          |
| W Aquilae . . .   | 19 10 0                                       | − 7 13          | 8 | 11  | 490?              | —     | 1893          |
| U Lyrae . . . .   | 19 16 37                                      | +37 42          | 8 | <11 | —                 | —     | 1894          |
| T Sagittae . . .  | 19 17 14                                      | +17 28          | 8 | 10  | 177               | 5·5   | 1886          |
| X Aquilae . . .   | 19 46 31                                      | + 4 12          | 8 | <12 | 356               | —     | 1894          |
| RR Sagittar. . .  | 19 49 43                                      | −29 27          | 7 | <12 | 338               | —     | 1891          |
| RY Cygni . . .    | 20 6 37                                       | +35 39          | 8 | 9   | —                 | —     | 1886          |
| RX = . . . .      | 20 7 46                                       | +47 31          | 7 | 8   | unregelm.         | —     | 1893          |
| Z Aquilae . . .   | 20 9 51                                       | − 6 27          | 9 | 11? | 389               | —     | 1894          |
| RW Cygni . . .    | 20 25 12                                      | +39 39          | 8 | 10  | —                 | 7·0   | 1885          |
| R Microsc. . . .  | 20 33 58                                      | −29 8           | 9 | <11 | —                 | —     | 1894          |
| W Aquarii . . .   | 20 41 10                                      | − 4 27          | 8 | 10? | 381               | —     | 1891          |
| V = . . . .       | 20 41 46                                      | + 2 4           | 8 | 9   | 245               | 2·5   | 1891          |
| V Delphini . . .  | 20 43 14                                      | +18 58          | 9 | 12? | 540               | —     | 1891          |
| RZ Cygni . . .    | 20 48 31                                      | +46 58          | 9 | 13  | —                 | —     | 1893          |
| X Aquarii . . .   | 22 13 12                                      | −21 26          | 8 | 12  | 310               | —     | 1895          |
| W Cephei . . .    | 22 32 39                                      | +57 54          | 7 | 8   | 6·44              | 4·5   | 1885          |
| V Cassiop. . . .  | 23 7 22                                       | +59 8           | 8 | 12  | 224?              | —     | 1893          |
| W Ceti . . . .    | 23 57 0                                       | −15 14          | 8 | <12 | —                 | —     | 1894          |

## B) Nachträge aus 1894—1895.

|                 |         |        |   |     |      |   |   |
|-----------------|---------|--------|---|-----|------|---|---|
| U Androm . . .  | 1 9 47  | +40 12 | 9 | <13 | —    | — | — |
| — Persei . . .  | 2 10 2  | +58 4  | 9 | —   | —    | — | — |
| T Eridani . . . | 3 50 57 | −24 19 | 7 | 11  | —    | — | — |
| W Monoc. . . .  | 6 47 28 | − 7 2  | 9 | —   | 262  | — | — |
| W Puppis . . .  | 7 28 27 | −20 42 | 8 | —   | 415? | — | — |

| Stern           | AR.<br>1900·0                                | Decl.<br>1900 0 | M | m   | Periode<br>(Tage) | Farbe | ent-<br>deckt |
|-----------------|----------------------------------------------|-----------------|---|-----|-------------------|-------|---------------|
| W Cancri . .    | 9 <sup>h</sup> 4 <sup>m</sup> 4 <sup>s</sup> | +25° 39'        | 9 | <13 | 225 ?             | —     | —             |
| — Bootis . .    | 14 19 42                                     | +26 11          | 7 | —   | —                 | —     | —             |
| RT Librae . .   | 15 0 47                                      | —18 21          | 9 | 12  | —                 | —     | —             |
| RU =            | 15 27 41                                     | —14 59          | 8 | <12 | —                 | —     | —             |
| S Urs. min. .   | 15 33 26                                     | +78 58          | 8 | 11  | —                 | 7     | —             |
| V Herculis . .  | 16 54 36                                     | +35 13          | 9 | —   | —                 | —     | —             |
| RS =            | 17 17 31                                     | +23 1           | 8 | 11  | —                 | —     | —             |
| V Sagittar. .   | 18 35 32                                     | —28 20          | 8 | —   | —                 | —     | —             |
| V Lyrae . . .   | 19 5 9                                       | +29 30          | 9 | <12 | —                 | —     | —             |
| W Delphini .    | 20 33 6                                      | +17 56          | 9 | <12 | 4·8064            | —     | —             |
| S Capric. . . . | 20 36 1                                      | —19 25          | 8 | —   | —                 | —     | —             |
| Y Aquarii . .   | 20 39 9                                      | — 5 12          | 9 | 12  | —                 | —     | —             |
| Z Capric. . . . | 21 5 3                                       | —16 35          | 9 | 11  | —                 | —     | —             |
| W Pegasi. . .   | 23 14 46                                     | +25 44          | 8 | 9   | —                 | —     | —             |
| U =             | 23 52 53                                     | +15 24          | 9 | 10  | 0·22996           | 0     | —             |

Ein Veränderlicher von ganz sonderbarem Charakter ist der Stern U Pegasi, den Chandler entdeckt hat.<sup>1)</sup> Der Stern schwankt in seiner Helligkeit zwischen 8·9. und 9·7. Größe in einer Periode von nur 5<sup>h</sup> 31<sup>m</sup> 9<sup>s</sup>. Die Aenderungen verlaufen sehr rasch, Maximum und Minimum prägen sich gleich scharf aus; die Helligkeit bleibt nie stationär, weder im Maximum noch im Minimum. U Pegasi gehört jedenfalls nicht zum Algoltypus. Es hätte über ein Jahr gedauert, bis die Periode richtig festgestellt war. Chandler hatte sie erst gleich 2·06 bis 2·07 Tage angenommen; Mendell schloß aus weiteren Beobachtungen im September 1895, daß die Periode der dritte Theil dieser Zahl, also 0·69 Tage oder 16<sup>h</sup> 34<sup>m</sup> sei; aber auch dieser Zeitraum mußte zuletzt wieder durch 3 dividirt werden. Bei diesem Sterne ist es also unter Umständen möglich, in einer Nacht zwei Maxima und zwei Minima zu beobachten.

Einen für uns sehr südlich stehenden Veränderlichen vom Algoltypus, RS Sagittarii (18<sup>h</sup> 11·0<sup>m</sup>, —34° 8') hat A. W. Roberts genauer untersucht.<sup>2)</sup> Gould hatte schon im Jahre 1872 die Veränderlichkeit vermuthet; die damals gemachten Helligkeitsschätzungen schwankten zwischen 6·2. und 7·4. Gr., sie schienen aber nicht mit einander vereinbar unter

1) Astron. Journ. Bd. XV, p. 181, 191.

2) Ebendas. p. 101.

Voraussetzung eines regelmäßigen Lichtwechsels. Immerhin glaubte Gould eine Periode von 58 Stunden zu erkennen, die nun Roberts bestätigt findet. Der Stern zeigt zwei ungleiche Minima; im Hauptminimum, bei dem Ab- und Zunahme zwölf Stunden umfassen, sinkt er auf 7.65. Gr. herab, im Nebenminimum, das sieben Stunden dauert, wird er 7.0. Gr., im Maximum ist er 6.6. Größe. Die Periode ergab sich zu 2 Tagen 9<sup>h</sup> 59.1<sup>m</sup>, das Nebenminimum fällt fast genau auf die Mitte zwischen zwei Hauptminima.

Dem Algoltypus gehört auch der Stern B. D. +17° 4367 im Delphin an, W Delphini. Mit dem 8-zölligen Draper-Refractor war am 26. Sept. 1891 eine Aufnahme von 16 Min. Dauer jener Sterngegend gemacht worden, auf welcher dieser Stern, wie Miss E. D. Wells im Juli 1895 bemerkte<sup>1)</sup>, gänzlich fehlt. Dagegen ist der Stern auf 71 anderen Aufnahmen, die vom 30. Juni 1890 bis 5. Oct. 1895 gemacht sind, in seiner normalen Größe (9.1.) vorhanden. Am 12. Dec. 1895 um 10<sup>h</sup> 42<sup>m</sup> M. Zt. Greenw. fand Searle, der den Stern schon an mehreren Nächten überwacht hatte, seine Helligkeit um eine Größenklasse geringer als sonst und constatirte eine weitere Abnahme um 0.5 Gr. in der nächsten halben Stunde. Eine gleichzeitig gemachte Aufnahme am 8-Zöller bestätigte die Lichtverminderung, die wegen eintretender Bewölkung nicht weiter verfolgt werden konnte. Am 17. Dec. beobachtete Searle ein anderes Lichtminimum, ein weiteres fand am 5. Jan. 1896 statt und es war nun möglich, die Elemente des Lichtwechsels festzustellen. Die Periode ergab sich zu 4 Tagen 19<sup>h</sup> 21<sup>m</sup> 13<sup>s</sup> und ist auf wenige Secunden genau. Zwei Stunden vor und nach dem Minimum ist W Delphini schwächer als 12. Größe; um wie viel er schwächer ist, bleibt noch zu ermitteln. Die Zunahme erfolgt anfänglich sehr rasch, dann langsamer und fünf Stunden nach dem Minimum ist die volle Helligkeit wieder erreicht. Diese behält der Stern vier Tage lang ohne merkliche Schwankungen bei. Den Lichtwechsel erklärt Pickering<sup>2)</sup> durch die Annahme, daß ein kleinerer leuchtender Stern sich um einen viel größern, dunklen Stern bewegt und von diesem zwei bis drei Stunden hindurch total verdeckt wird; die beim Minimum etwa noch

1) Harvard Obs. Circular Nr. 3.

2) Ebendas. Nr. 5.

übrig bleibende Helligkeit wäre diesem größeren Stern eigen. Bei U Cephei müssen ähnliche Verhältnisse herrschen; hier wird ein Stern durch einen zweiten, der 2.5 Größen schwächer ist, aber einen mindestens um die Hälfte größeren Durchmesser besitzt, gänzlich verdeckt. Bei W Delphini ist nur die Helligkeitsdifferenz viel beträchtlicher.

Neue Sterne. — Die Nova von 1876 im Schwan wurde von Campbell einige Male mit dem großen Lickrefractor aufgesucht.<sup>1)</sup> Ihre Größe war am 5. April und 8. Mai 1894, sowie am 23. Mai 1895 unverändert gleich 14.8. geschätzt worden. Bei seinem Ausleuchten war der Stern im Maximum 3. Gr. gewesen, er hat also jetzt kaum den zehntausendsten Theil jener Helligkeit übrig behalten.

Von der Nova Aurigae sind noch Helligkeitsschätzungen von der Madcliffe-Sternwarte in Oxford bekannt geworden<sup>2)</sup>; darnach hat sich der Stern bis Ende 1894 auf 9.7. Gr. gehalten ohne wesentliche Aenderungen. Im April 1896 schätzte Holschek die Nova um eine Größenklasse schwächer als den Nachbarstern F (nach Burnham).

In der ersten Sichtbarkeitsperiode dieser Nova im Frühjahr 1892 waren im Spectrum besonders die Chromosphärenlinien 501.6 und 492.4  $\mu$  hervorgetreten. Diese Linien gehören nach den Untersuchungen von Runge dem leichteren Bestandtheile der Cleveitgase (dem sog. Parhelium) an. Dann hätte aber auch die Linie 667.8  $\mu$  sichtbar sein müssen, von der die Beobachter keine Erwähnung thun. Nachträglich erfuhr nun Runge von Huggins, daß dieser allerdings eine Linie im Roth bei ungefähr 668  $\mu$  gesehen, ihre Wellenlänge aber nicht bestimmt habe.

Der neue Stern im Sternbild Norma hat seit Anfang 1894 an Helligkeit bedeutend abgenommen. Campbell hat am 36-zöll. Lickrefractor den Stern wiederholt beobachtet<sup>3)</sup>; einige seiner Helligkeitsschätzungen lauten:

|                |          |                |           |
|----------------|----------|----------------|-----------|
| 1894 Febr. 13: | 9.6. Gr. | 1895 Febr. 26: | 12.3. Gr. |
| März 6:        | 10.0. =  | März 23:       | 13. =     |
| Mai 8:         | 10.4. =  |                |           |

1) Astron. Journ. Bd. XV, p. 100.

2) Monthl. Not. Bd. LV, p. 164.

3) Astron. Journ. Bd. XV, p. 100.

Nova Carinae (Kiel des Schiffes Argo). — Eine Aufnahme von 60 Min. Dauer, die am 14. April 1895 auf der Sternwarte zu Arequiba in Peru gemacht ist, enthält ein merkwürdiges Sternspectrum<sup>1)</sup>, mit doppelten Wasserstofflinien je eine helle nach Roth verschobene neben einer dunklen etwas gegen Violett gerückten Componente. Mitten zwischen  $H\gamma$  und  $H\delta$  steht noch eine auffällige dunkle Linie ( $422 \mu\mu$ ). Dieses Spectrum ist in allen wesentlichen Eigenschaften identisch mit den Spectren der Nova Aurigae und Nova Normae. Eine spätere Aufnahme vom 15. Juni, zeigt noch die drei Linien  $H\beta$ ,  $H\gamma$  und  $H\delta$  hell, ferner eine ebenso helle Linie bei  $470.0 \mu\mu$  (vielleicht Helium  $471.3$  ?), die auf der Photographie vom 14. April kaum sichtbar ist. Diese Nova muß im März oder Anfang April 1895 aufgeleuchtet haben. Denn auf 62 Aufnahmen, die zwischen dem 17. Mai 1889 und dem 5. März 1895 von derselben Gegend gemacht sind, ist keine Spur von ihr vorhanden, obwohl einige Aufnahmen Sterne bis herab zur 14. Gr. deutlich erkennen lassen. Die erste Sternaufnahme, auf der die Nova sich findet, ist am 8. April, die letzte am 1. Juli gemacht. In diesen drei Monaten sank die Helligkeit von der 8. bis zur 11. Größe.

Neuer Stern im Centaurus. — Am 18. Juli 1895 wurde zu Arequiba eine Aufnahme von Sternspectren in dem nördlichsten Theil (Kopf) des Centauren gemacht. Auf dieser Platte fand Mrs. Fleming am 12. December ein ganz eigenartiges Spectrum<sup>2)</sup>; dasselbe hat Aehnlichkeit mit dem des Nebels um den Stern 30 Doradus und dem des Sterns Nr. 20937 im Cordobaer „General-Catalogue“. Es ist aber verschieden vom gewöhnlichen Nebelspectrum und weicht auch von den Spectren der drei neuen Sterne in Auriga (1892), Norma (1893) und Carina (1895) ab. Dieses abnorme Spectrum gehört einem Sterne an, der zum ersten Male auf einer Sternphotographie vom 8. Juli 1895 in der Größe 7.2 abgebildet ist. Auf 55, zwischen dem 21. Mai 1889 und 14. Juni 1895 gemachten Aufnahmen ist keine Spur des Sterns zu finden. Er steht in  $AR = 13^h 34.3^m$ ,  $D = -31^{\circ} 8'$ , etwa  $0.5'$  nordöstlich von dem Nebel Nr. 5253 in Dreyer's neuem Nebelcatalog. Sofort

1) Harvard Observatory Circular Nr. 1.

2) Ebendas. Nr. 4 und 5.



nach der spectro-photographischen Entdeckung wurde die Nova auf der Harvardsternwarte aufgesucht, obwohl ihre Stellung am Morgenhimmel tief im Süden recht ungünstig war. Man fand sie als einen Stern 11. Gr., der im Spectroskop ein monochromatisches Spectrum zeigte, genau so wie der danebenstehende Nebel. Darnach scheint auch dieser neue Stern wie die von 1876, 1892 und 1893 bald nach seinem Ausleuchten den Nebelcharakter angenommen zu haben. Am Orte der Nova hat nun freilich die Cordobaer „Durchmusterung“ einen Stern 9.5. Gr., der aber nach Pickering's Meinung nicht die Nova, sondern der benachbarte Nebel ist. Letzterer sieht in einem kleineren Fernrohre bei schwacher Vergrößerung ganz wie ein Stern 9.7. Gr. aus, was Wendell jetzt durch eine specielle Beobachtung nachwies. Da die Cordobaer Durchmusterung noch manche schwächere Objecte in jener Gegend enthält, so wäre es nicht zu verstehen, wie der Nebel hätte übergangen sein können.

Pickering fügt dieser Mittheilung die Bemerkung hinzu, daß auch der im Jahre 1887 achtmal photographirte Stern W Persei (vgl. Chandler's Supplement) vielleicht eine Nova gewesen ist. Auf zwei Aufnahmen von 1885 und 1886 fehlt er, ebenso war er nach 1887 wieder verschwunden und fehlt auf 81 seither von jener Gegend gemachten Aufnahmen. In seinem photographischen Spectrum, das freilich sehr schwach war, sind die Wasserstofflinien hell, ebenso eine Linie bei  $406.0 \mu\mu$ .

Gruppen von Veränderlichen kommen am Himmel mehrfach vor, z. B. S und T Geminorum, R und S Scorpii. J. Roberts hat auf photographischem Wege bei verschiedenen Sternen innerhalb des hellsten Theils des Orionnebels Veränderlichkeit nachgewiesen. Nunmehr hat S. J. Bailey bei der Untersuchung von Aufnahmen einiger kugelförmigen Sternhaufen gefunden, daß diese eine außerordentlich große Zahl veränderlicher Sterne enthalten, während solche in andern Gruppen völlig fehlen.<sup>1)</sup> Im großen Sternhaufen (Messier 3) in den Jagdhunden zeigten bei der Prüfung von fünfzehn Aufnahmen 87 Sterne unzweifelhafte Lichtschwankungen, die bisweilen zwei und mehr Größenklassen erreichen. Außerdem lassen noch andere Sterne Veränderlichkeit vermuthen, die Schwankungen sind jedoch

1) Harvard Obs. Circular Nr. 2.

gering und vielleicht nicht reell. Im Sternhaufen M. 5 (Sternbild Schlange) wurden auf sieben Platten unter 750 Sternen 46 bestimmt und 14 wahrscheinlich veränderliche Sterne entdeckt. In der Gruppe Nr. 7089 in Dreyer's Katalog fanden sich 2 Variable, in Nr. 7099 3, Nr. 362 5, in Nr. 6656 4 solche Sterne. Die Perioden dieser Veränderlichen sind sehr verschieden, manchmal dauern sie nur einige Stunden. Daß der Sternhaufen in den Jagdhunden reich an Veränderlichen ist, hat auch Belopolsky an eigenen Aufnahmen bemerkt.

Bei dieser Gelegenheit mögen auch die Helligkeitsmessungen erwähnt werden, die Lindemann in Pulkowa an 43 Sternen der bekannten großen Sterngruppe im Perseus mit einem Zöllner'schen Photometer in den Jahren 1891 bis 1894 ausgeführt hat. Die Einzelmessungen jedes Sternes stimmen in der Regel gut mit einander überein, die Mittel dürften bis auf 0.1 oder 0.2 Gr. genau sein und kommen den von Krueger und von Hertel gemachten Größenschätzungen recht nahe. Indessen zeigen zwei Sterne Differenzen, welche die möglichen Messungsfehler beträchtlich übersteigen und von reellen Helligkeitsänderungen herrühren müssen. Der eine Stern schwankte zwischen 8.1. und 9.5. Gr., der andere zwischen 8.7. und 10.0. Größe.

Die Ursache des Lichtwechsels bei denjenigen kurzperiodischen Veränderlichen, welche nicht zum Algoltypus gehören und für welche die Verfinsterungs- oder Bedeckungstheorie nicht anwendbar ist, wird von A. W. Roberts in folgender Weise erläutert.<sup>1)</sup> Nachdem Belopolsky durch die Beobachtung der Linienverschiebungen im Spectrum von  $\delta$  Cephei (Jahrb. XXXI, S. 75) nachgewiesen hat, daß dieser Stern doppelt ist und ein voller Umlauf beider Componenten um den Schwerpunkt so lange dauert, wie die Periode des Lichtwechsels, ist man berechtigt, auch andere Veränderliche von gleichem Verhalten als enge Doppelsterne zu betrachten. Charakterisirt sind diese Sterne dadurch, daß ihre Perioden nahezu constant sind, daß die Lichtzunahme kürzere Zeit in Anspruch nimmt als die Abnahme und daß der Betrag der Schwankung der Helligkeit geringer als 2 Größenklassen (meist 0.8 bis 1.0 Gr.) bleibt. Die Helligkeit bleibt in keinem Theil der Periode constant, die Zunahme geht direct in Abnahme über und umgekehrt. Roberts macht nun die Vor-

1) Astroph. Journ. Bd. II, p. 283.

aussetzung, daß um den hellen und heißen Hauptstern ein schwachleuchtender Begleiter eine stark elliptische Bahn beschreibt. Nähert er sich dem Hauptstern in der Gegend des Periastrums, so wird er in Folge der Bestrahlung selbst heißer und glänzender und erreicht rasch ein Helligkeitsmaximum, das in Bezug auf das Periastrum verspätet eintritt. Durch Ausstrahlung verliert der Begleiter hierauf seine Wärme und damit seinen Glanz wieder; das Minimum tritt nach dem Apastrum ein. Die Zunahme findet also in dem Theil der Bahn statt, welcher das Periastrum enthält und vom Begleiter viel rascher durchlaufen wird, als der vom Hauptstern entferntere Bahntheil; daher die kürzere Dauer der Zunahme im Vergleich zur Abnahme der Helligkeit. Wahrscheinlich wird durch die in den Sternatmosphären entstehenden Gezeiten der Lichtunterschied zwischen Maximum und Minimum vermehrt. Eine Folgerung aus dieser Hypothese würde sein, daß schwache Begleiter in Doppelsternsystemen mit stark excentrischen Bahnen, wie z. B.  $\alpha$  Centauri, ebenfalls Helligkeitsschwankungen verrathen müßten.

**Sternspectra.** — Die Entdeckung der neuen Gase Helium und Parhelium im Cleveit durch Ramsay und ihre genaue spectroscopische Untersuchung ist von großer Bedeutung für die Sternspectroskopie, wie H. C. Vogel in einer an interessanten Einzelheiten reichen Abhandlung<sup>1)</sup> darlegt. Zur Vergleichung mit den Sternspectren giebt Vogel folgende Tabelle von Cleveitgaslinien nach Runge und Paschen, wobei die Heliumlinien durch ein Sternchen hervorgehoben sind; jede Heliumlinie hat eine etwa zehnmal schwächere Nebenlinie von 0.015 bis 0.020  $\mu\mu$  größerer Wellenlänge:

| Nr. | Wellenlänge       | Nr. | Wellenlänge      | Nr. | Wellenlänge |
|-----|-------------------|-----|------------------|-----|-------------|
| 1.  | *370.515 $\mu\mu$ | 11. | 393.606 $\mu\mu$ | 20. | 443.772     |
| 2.  | *373.300          | 12. | 396.488          | 21. | *447.165    |
| 3.  | *381.975          | 13. | 400.942          | 22. | *471.325    |
| 4.  | 383.371           | 14. | 402.414          | 23. | 492.210     |
| 5.  | 383.824           | 15. | *402.634         | 24. | 501.573     |
| 6.  | *386.761          | 16. | *412.097         | 25. | 504.782     |
| 7.  | 387.195           | 17. | 414.392          | 26. | *587.587    |
| 8.  | 387.833           | 18. | 416.913          | 27. | 667.837     |
| 9.  | *388.878          | 19. | 438.810          | 28. | *706.548    |
| 10. | 392.668           |     |                  |     |             |

1) Sitzungsberichte d. Akad. Berlin 1895, S. 947.

Hiervon fallen die Linien 370.5, 373.5, 388.9 und 396.5 so nahe an die Wasserstofflinien  $H_{\xi}$ ,  $H_{\lambda}$ ,  $H_{\zeta}$  und  $H_{\epsilon}$  und 393.6 an die Calciumlinie 393.4, daß bei schwacher Dispersion eine Trennung nicht möglich ist. Indessen gestatten die übrigen Linien stets eine sichere Entscheidung, ob auf einem Sterne die Cleveitgase vorkommen oder nicht. Vogel hat nun zunächst die Aufnahmen des Spectrums von  $\beta$  Lyrae neu untersucht und darin 19 der oben angegebenen Linien identificirt, nämlich die Nr. 1, 2, 3, 6, 7, 9!, 10, 12, 13, 15!, 16, 17, 19, 20, 21!, 22, 23, 24 und 26; ein! bedeutet große Intensität. Ähnlich ist das Spectrum von P Cygni beschaffen (vgl. Jahrb. XXX, 88); eine Aufnahme, die Wilking neuerdings gemacht hat, zeigt die Cleveitlinien Nr. 12, 15, 16, 17, 18, 19, 21 und die Wasserstofflinien  $H_{\gamma}$  bis  $H_{\eta}$ .

Der gute Erfolg bei  $\beta$  Lyrae und die Genauigkeit der Messungen in dem nur kurzen Spectrum (10 mm zwischen 370 und 450) bewog Vogel, einen Theil der in Potsdam durch Wilking in den zwei letzten Jahren aufgenommenen Spectra vom I. Typus auf Cleveitlinien zu durchforschen. Da die früher nur bei Sternen in der Driongegend und beim Algol bekannte Linie 447.1 dem Helium angehört, so wurden zunächst diese Sterne untersucht. Am stärksten tritt die Linie 388.9 hervor, von der aber wegen der geringen Dispersion  $H_{\zeta}$  nicht zu trennen ist. Im Uebrigen sind auffallend die Linien Nr. 3!, 10, 12, 13, 15!, 16, 17, 19, 21! und nach Keeler's Beobachtungen außerdem 22!, 23, 24, 26, die letzten drei bei  $\beta$  Orionis.

Neuerdings hat sich übrigens herausgestellt, daß die sogenannten Orionsterne, in welchen die Linie 447.2 des Heliums sichtbar ist, keineswegs eine so beschränkte Verbreitung besitzen wie man bisher angenommen hat. Nach Scheiner's Untersuchungen über die Spectra der helleren Sterne gehören dieser Spectralklasse noch Spica, Algol,  $\beta$  Tauri  $\eta$  Ursae majoris an und Vogel fand bei der Durchsicht der Spectra von 150 helleren Sternen vom ersten Typus noch weitere 25 Sterne dieser Art. In einer Tabelle, die 14 Sterne umfaßt, stellt Vogel die beobachteten Intensitäten der vorkommenden Cleveitgaslinien zusammen; auffallend ist die Thatsache, daß mehrfach die in die Region zwischen 370 und 450  $\mu\mu$  fallenden Linien des „Parheliums“ nicht erkennbar sind. Vogel hält es daher für möglich,

daß es Sterne gebe, deren Spectra nur die Heliumlinien zeigen; er fügt aber hinzu, daß eine Entscheidung über die Richtigkeit dieser Vermuthung nur durch die Untersuchung der weniger brechbaren Spectralregion zu erbringen ist, da die stärksten Linien des Parheliums, 492·2, 501·6 und 667·8, im Grün und Roth liegen.

Für die schärfere Charakterisirung der Unterabtheilungen der Spectralklassen, namentlich des I. Typus, ist die Entdeckung des Heliums von großer Wichtigkeit. Man weiß von den Sonnenbeobachtungen her, daß die Heliumlinie  $D_3$  stets in allen Theilen der Chromosphäre und ebenso in den Protuberanzen mit den Wasserstofflinien zusammen vorkommt. Daraus kann man folgern, daß im Laufe der Entwicklung eines Sternes vom einfachsten Zustand, in dem ausschließlich die Hydrogenlinien im Spectrum auftreten, zuerst die Heliumlinien hinzukommen werden. Von diesen sind am leichtesten nachzuweisen in Folge ihrer isolirten Stellungen die Linien 382·0, 386·8 und besonders 402·6 und 447·2 im brechbareren, „photographischen“ Spectraltheil, sowie 492·2, 501·6 und 587·6 ( $D_3$ ) im optischen Theile. Ein zweites Unterscheidungsmerkmal für die Spectralabtheilungen bildet das Auftreten der Calciumlinien 393·38 und 396·86, letztere dicht bei  $H_\epsilon$ . Je näher ein Sternspectrum dem II. Typus steht, desto breiter werden die Calciumlinien und namentlich bildet dann 393·4 mit der durch 396·9 verbreiterten Linie  $H_\epsilon$  ein sehr auffallendes Linienpaar, das von Fraunhofer mit dem Buchstaben H bezeichnet worden ist.

Mit Rücksicht auf diese neuen Entdeckungen und manche sonstige Erfahrungen der letzten Jahre hat Vogel seine vor zwanzig Jahren aufgestellte Klassificirung der Sternspectra vom I. Typus einer Revision unterzogen, die indessen die Hauptzüge der Eintheilung unberührt läßt, dagegen die Eigenthümlichkeiten der einzelnen Spectralgattungen schärfer hervorhebt.

Darnach enthält die I. Klasse solche continuirliche Spectra, deren brechbarere Theile, Blau und Violett, sich durch besondere Intensität auszeichnen. Diese Spectra sind von der ganzen Reihe Wasserstofflinien durchzogen, die als dunkle, breite, an den Rändern verwaschene, selten als scharf begrenzte und dann schmale Absorptionslinien erscheinen. Gewöhnlich übertreffen sie an Intensität wesentlich die etwa noch vorhandenen Metalllinien. In

ganz seltenen Fällen treten die Linien des Wasserstoffs und von anderen Stoffen nicht als Absorptionslinien, sondern als helle Linien auf continuirlichem Hintergrund auf.

Gattung a. 1. Spectra mit breiten, stark entwickelten Wasserstofflinien ohne sonstige Spectrallinien.

a. 2. Zu den Wasserstofflinien treten noch Metalllinien (Calcium, Magnesium, Natrium) hinzu, jedoch keine Linien der Cleveitgase. Die Calciumlinie 393.4 ist scharf begrenzt und nicht annähernd so breit als die Wasserstofflinien. Die Metalllinien sind schmal und bei schwacher Dispersion nicht leicht zu erkennen.

a. 3. Bei dieser Spectralgattung ist die Calciumlinie 393.4 fast ebenso intensiv als die Wasserstofflinien. Gelegentlich ist sie an ihren Rändern noch scharf, zuweilen aber auch breiter und intensiver als die Wasserstofflinien und dann sehr verwaschen. Die Linie 396.9 verwächst mit H $\epsilon$  zu einer breiten Linie und man sieht dann im Spectrum die starke Doppellinie H. Auch hier sind die Cleveitgaslinien nicht zu erkennen, dagegen zahlreiche Linien verschiedener Metalle, zumal von Eisen; doch überwiegen stets die Wasserstofflinien. Diese Gattung bildet die Uebergangsstufe vom ersten zum zweiten Spectraltypus, dem auch das Sonnenspectrum angehört.

Die Gattung b umfaßt Spectra, in welchen außer den noch dominirenden Wasserstofflinien auch die Cleveitgaslinien vorkommen, vor allen die Linien 402.6, 447.2, 501.6 und D $_3$ . Die Linien von Calcium, Magnesium, Natrium und Eisen sind mehr oder weniger zahlreich vorhanden.

Endlich ist noch die Gattung c zu unterscheiden, die entwicklungsgeschichtlich höchst wahrscheinlich an den Anfang zu stellen ist. Die Abtheilung c. 1. enthält Spectra mit nur hellen Wasserstofflinien, bei c. 2. treten noch helle Linien der Cleveitgase, von Calcium, Magnesium und anderen Metallen hinzu.

Uebergangsstufen bestehen zwischen allen diesen Abtheilungen, namentlich ist die Abgrenzung von Ia 1 und Ia 2 schwierig. Zu Ia 2 gehören Sirius und Wega, zu Ia 3 Deneb, zu II  $\beta$  Cassiop. und der Polarstern. Zu Ib sind die meisten Orionsterne und die eine Componente von  $\beta$  Lyrae zu rechnen, während die andere zu Ic 2 gehört.

Nach der Zahl und Stärke der Metalllinien zu schließen,

die zugleich mit denen des Wasserstoffs auftreten, müßte die Abtheilung Ib mit den Klassen Ia 2 und Ia 3, der Reihe der Entwicklung entsprechend, zusammengestellt werden. Zwar sind keine so auffälligen Beispiele des Uebergangs von Ib zu II gegenwärtig bekannt, wie von Ia 3 zu II; indessen zeigen manche Sterne mit Cleveitgaslinien eine erhebliche Anzahl von Metalllinien, so daß der Abfall von Ib zu II wenigstens nicht allzu plötzlich ist. Daß ein wirklicher, stufenweiser Uebergang existiren muß, beweist das Vorkommen der Cleveitgase auf der Sonne, einem Stern des II. Typus, obschon bekanntlich diese Linien hier nicht umgekehrt, sondern hell sind.

Am 36-zöll. Refractor hat Campbell 32 Sterne mit hellen Wasserstofflinien, also der Klasse Ic angehörend, untersucht<sup>1)</sup> und constatirte, daß die Linie  $H\alpha$  stets die hellste war. Je weiter eine Linie nach Violett hin steht, desto weniger hell ist sie. In der Regel sind nicht alle Wasserstofflinien hell; gewöhnlich sind  $H\delta$  und  $H\epsilon$  schon umgekehrt, also dunkel, oder man sieht wenigstens mitten in der hellen Linie eine schmale dunkle. Bei  $H\alpha$  und  $H\beta$  war diese Umkehrung nie zu erkennen, wahrscheinlich nur wegen zu geringer Breite. Die hellsten Sterne dieser Spectralgattung sind  $\gamma$  Cassiop. (2.3. Gr.),  $\eta$  (2.5.) und  $\delta$  Centauri (2.8.), Alkyone (3.0.) und  $\alpha$  Draconis (3.8. Gr.).

Der Stern  $\alpha$  Aquilae, Altair, ist nach Beobachtungen von Deslandres in Paris als enger Doppelstern oder als vielfacher Stern zu betrachten.<sup>2)</sup> Bereits Scheiner fand im Spectrum von Altair, das seinem ganzen Charakter nach und namentlich wegen der Intensität der Magnesiumlinie 448.2 zum I. Typus gehört, die dichteren Liniengruppen des Sonnenspectrums (II. Typus) als sehr matte Bänder und vermuthete, daß dieser Stern aus zwei Componenten, einem helleren vom I. und einem schwächeren vom II. Typus angehöre. Pickering hat dieselbe Erklärung für solche öfter vorkommende gemischte Spectra (z. B. für Prokyon) gegeben.

Bei den Spectralaufnahmen, die Deslandres seit 1892 am großen Pariser Spiegelteleskop von 120 cm Oeffnung ausführt, um die Bewegungen einer größeren Anzahl von Sternen

1) Astroph. Journ. Bd. II, p. 177.

2) Comptes rendus Bd. CXXI, p. 629.

längs der Gesichtslinie zu bestimmen, haben sich nun für mehrere Sterne veränderliche Bewegungen ergeben. Hierher gehören  $\beta$  Ursae min. und Altair. Bei letzterem Stern nimmt die Entfernung von der Sonne bald ab, bis zu einem Betrag von 38.4 km in der Secunde, bald wächst sie wieder, im Maximum um 11.4 km. Die Bewegung ist sehr verwickelt; man erkennt wohl eine Hauptperiode von 43 Tagen, daneben kommen aber doch andere Schwankungen vor, die auf das Vorhandensein mehrerer ziemlich großer Massen in der unmittelbaren Nähe des hellen Sterns hindeuten.

Für solche sehr enge Sterngruppen muß man auch die meisten veränderlichen Sterne vom Algoltypus halten. Die Lichtverminderung beim Minimum wird hier bekanntlich durch die Verdeckung eines Sternes durch einen zweiten hervorgebracht. Beim Algol selbst konnte die Bahnbewegung spectroscopisch nachgewiesen werden. In einer Bahn, die zwei Körper um ihren gemeinsamen Schwerpunkt beschreiben, ist aber die Umlaufszeit constant, wenn keine anderen, störenden Körper sich in der Nähe befinden. Von den Algolveränderlichen haben aber die Beobachtungen gelehrt, daß die Perioden, und daher die Umlaufzeiten der sich verdeckenden Sterne beträchtlichen Schwankungen unterliegen, welche nur durch Störungen zu erklären sind, die von anderen, ihnen nahestehenden Massen ausgeübt werden. Bei solchen Veränderlichen, deren Periode sich aus zwei ungleichen Halbperioden zusammensetzt, wie bei  $\gamma$  Cygni oder  $\zeta$  Herculis, deren Bahnen also elliptisch sind, erleiden die Bahnaren ebenfalls in Folge von Störungen starke Verschiebungen und hierdurch ändert sich dann wieder das Verhältniß der Dauer beider Halbperioden. Derartige Sterne, die in Wirklichkeit als mehrgliedrige Sterngruppen anzusehen sind, verdienen fortdauernd die genaueste Beobachtung und Ueberwachung. Denn es ist theoretisch wenig wahrscheinlich, daß ein System, in welchem mehrere Körper von ähnlicher Größe in Abständen um einander laufen, die nur einigemal größer sind als die Durchmesser dieser Körper, Bestand haben könne.

Im Jahrb. XXVIII, S. 88 wurde der Untersuchung Chandler's gedacht, der aus den Schwankungen der Algolperiode auf die Existenz eines ziemlich weit abstehenden dritten Sternes schloß, um den der Algol nebst seinem nahen Begleiter in



130 Jahren einen Umlauf ausführt. Diese Bahnbewegung müßte sich auch dadurch verrathen, daß die Eigenbewegung im Lauf der Zeit variabel ist, d. h. daß der sichtbare Stern seinen Weg am Himmel nicht geradlinig sondern in Schlangenlinien zu beschreiben scheine. Chandler fand in der That in den Ortsbestimmungen des Algol eine solche Abweichung von der geraden Linie angedeutet. Von Bauschinger wurden darauf Zweifel an der Zuverlässigkeit mancher älterer Beobachtungen ausgesprochen. Nun hat Tisserand versucht, durch eine andere Hypothese jene Schwankungen zu erklären.<sup>1)</sup> Er nimmt an, der Hauptstern habe eine Abplattung von  $\frac{1}{200}$  und die Bahn des engen Paars sei eine Ellipse mit einer Excentricität von 0.132; dann würde, wenn die Bahn mit dem Algolaequator nahe zusammen fiele, eine Verschiebung der großen Bahnaxe, oder des Periastrums stattfinden, aus der sich dann die Periodenschwankung der Beobachtung entsprechend ergeben würde. Der Unterschied zwischen der Dauer der Lichtabnahme und der Zunahme sei bei der genannten, geringen Excentricität unmerklich. Dagegen würde zu verschiedenen Zeiten der vollständige Verlauf eines Minimums ungleiche Dauer beanspruchen. Ist das Periastrum uns zugewandt, dann wird der dunkle Körper schneller vor dem hellen vorüberziehen als zu Zeiten, wenn die Verfinsterung mit dem Apastrum zusammenfällt. So hätte um 1884 ein Minimum 1.6 Stunden länger dauern müssen als um 1800. Da nun wirklich früher (von Wurm) die Dauer zu 6.5 Stunden angegeben wurde, während man jetzt dafür 9.0 Stunden anführt, so ist die Hypothese von Tisserand anscheinend gerechtfertigt. Aber nur anscheinend; denn die älteren Beobachter haben die ganz leichten Aenderungen der Helligkeit zu Anfang und Ende eines Minimums nicht berücksichtigt. Man hat also zuerst noch weitere Beobachtungen abzuwarten, ehe man zwischen den Erklärungsversuchen von Tisserand und Chandler die Entscheidung trifft.

Daß über die Chandler'sche Theorie noch nicht das letzte Wort gesprochen ist, zeigt eine Untersuchung von Boss über die Eigenbewegung des Algol.<sup>2)</sup> Dieser Astronom ver-

1) Comptes rendus Bd. CXX, p. 125.

2) Astron. Journ. Bd. XV, p. 49.

gleich die Algolörter, welche in den vorhandenen Sternkatalogen sich vorfinden sowie einige neue Reihen von Beobachtungen, an denen er mitbetheiligt ist, mit den zwei Annahmen: I. daß die Eigenbewegung des Algol gleichförmig und geradlinig sei, II. daß eine kreisförmige Bewegung mit einer Periode von 131 Jahren sich mit der Eigenbewegung combinire. Die zweite Annahme giebt folgende periodische Zusatzglieder zu der jährlichen Bewegung in Rectascension und Declination:

$$\begin{aligned} \text{für AR. : } & (0.348'' \pm 0.113'') \sin (M \mp 278.7^\circ \pm 20.6^\circ) \\ \text{für Decl. : } & (0.449 \pm 0.096) \sin (M \mp 230.3 \pm 12.1) \end{aligned}$$

Hier ist  $M$  gleich  $2.75^\circ$ , multiplicirt mit der von 1865 an gerechneten Zahl der Jahre. Man sieht, daß die Werthe der Ablenkungen des Algol von der geradlinigen Bahn drei bis vier Mal so groß sind als die ihnen anhaftende Unsicherheit, so daß die zu Grunde liegende Chandler'sche Annahme jedenfalls für nicht unzulässig erachtet werden darf.

Vor allem wird diese Theorie gerade durch die spectroscopische Entdeckung von Deslandres gestützt, daß Altair ein solches vielfaches System von Sternen ist. Kann ein derartiges System als nachgewiesen gelten, so kann man auch die Existenz noch anderer solcher Gruppen für möglich und selbst für wahrscheinlich erachten.

#### Sternhaufen und Nebelflecken.

Die Praesepe. — Als mattes Lichtwölkchen zwischen den Sternen  $\gamma$  und  $\delta$  im Krebs dem bloßen Auge sichtbar war die Sterngruppe Praesepe schon im Alterthum bekannt. Sie ist aber viel unscheinbarer als die Plejaden; die hellsten Sterne sind nur 7. Größe. Deshalb wurde ihr auch nie so viel Beachtung zu Theil wie der glänzenden Gruppe im Stier. Erst in den Jahren 1857 und 1858 wurden von Winnecke am Heliometer der Sternwarte zu Bonn die Dexter von 45 Sternen genau gemessen. Später haben A. Hall am 9-zöll. Refractor zu Washington (1864 bis 1870) und E. Wolf in Paris (um 1877) die Positionen von 151 bzw. 82 Sternen ermittelt. Außerdem haben Rutherford's photographische Aufnahmen aus den Jahren 1872 bis 1875 nach den von Gould ausgeführten Vermessungen der Platten recht genaue Dexter von 31 Sternen geliefert. Sehr wünschenswerth blieb aber immer noch eine Wieder-

holung der heliometrischen Ausmessung dieser Sterngruppe und diese ist nunmehr am neuen Heliometer der Sternwarte in Göttingen von W. Schur ausgeführt worden, der zugleich die definitive Bearbeitung der Winnecke'schen Messungen übernahm und im Anschluß an seine eigenen veröffentlichte.<sup>1)</sup>

Wir kennen jetzt in dieser Sterngruppe die Stellungen von 45 Sternen zu zwei, um ein Drittel eines Jahrhunderts auseinander liegenden Zeiten und können daher entscheiden, ob und welche Veränderungen in diesem Zeitraum vor sich gegangen sind. Bei Schur's Messungen kann man annehmen, daß der gegenseitige Abstand je zweier Sterne bis auf 0.1'' oder 0.15'' genau ist; bei Winnecke ist, den Umständen entsprechend, die Genauigkeit etwas geringer. Beide Messungen stimmen nun sehr nahe überein, so daß nur in sechs Fällen die Differenz derörter des nämlichen Sterns 0.4'' oder für ein Jahrhundert 1.2'' übersteigt, wenn man die gemeinsame Eigenbewegung der ganzen Gruppe in Abrechnung bringt. Für diese sechs Sterne, von welchen drei am Nordweststrand und drei am Südoststrand der Gruppe stehen, ist die Bewegung (im Jahrhundert) und die Richtung, wie folgt, ermittelt worden:

| NW.     | Bew.  | Richt. | SO       | Bew.  | Richt. |
|---------|-------|--------|----------|-------|--------|
| Stern 5 | 6.1'' | 60°    | Stern 41 | 2.5'' | 78°    |
| = 12    | 5.2   | 81     | = 42     | 3.1   | 0      |
| = 13    | 3.7   | 41     | = 45     | 2.5   | 34     |

Die Richtung geht ziemlich übereinstimmend gegen Nordost, bei Stern 42 genau nach Ost.

Die gemeinsame Bewegung der ganzen Gruppe ist fast genau nach Westen gerichtet; sie könnte fast vollständig als eine Folge der Bewegung unserer Sonne aufgefaßt werden. Allerdings sollte sie dann nur die Hälfte oder ein Drittel des beobachteten Betrages erreichen, wenn man annimmt, die Entfernung der Praesepe sei so groß, wie der durchschnittliche Abstand der Sterne 7. Größe. Will man der Sterngruppe nicht eine ihr eigenthümliche Bewegung zuschreiben, welche den Rest erklärt, dann muß man ihre Entfernung von uns entsprechend geringer setzen. Diese Folgerung rechtfertigt die früher geäußerte Meinung (vgl. Jahrb. XXXI, S. 88), daß solche Sterngruppen — einschließlich der

1) Astr. Mittheil. der Stw. Göttingen, Bd. 4.

Milchstraße — uns verhältnißmäßig nahe stehen und aus kleinen Sternen sich zusammensetzen, klein im Vergleich mit unserer Sonne.

Veränderliche Nebelflecken. — Im Februar und März 1895 hat Barnard den Hind'schen Nebel wieder beobachtet<sup>1)</sup>, der 36'' südwestlich von dem veränderlichen Stern T Tauri steht. Der Nebel war zwar schwach, indessen im 36-Zöller der Reichsternwarte leicht sichtbar und zeigte in der Mitte eine geringe Verdichtung. Der Nebel wurde von Hind am 11. Oct. 1852 entdeckt und als recht hell bezeichnet; auch wurde er später wiederholt von d'Arrest, Struve, Cassell u. A. beobachtet. Im Jahre 1861 konnte ihn d'Arrest nicht finden; Struve und Cassell sahen von da an höchstens eine schwache Spur desselben in ihren großen Fernrohren. Dagegen fand D. Struve 1868 einen zweiten, früher nicht bemerkten Nebel mit einem excentrisch darin stehenden Stern, 15.85<sup>s</sup> westlich und 55'' südlich von T Tauri. Diesen Struve'schen Nebel sah Tempel am 8. Nov. 1877 wieder; bei einer Revision am 12. Dec. fand er an dessen Stelle bloß zwei feine Sternchen. Im Jahre 1890 untersuchten Burnham und Barnard mit dem 36-Zöller die Region um T Tauri, wobei sie diesen Stern, „wenn es überhaupt ein Stern sei“, in einen dichten elliptischen Nebel eingehüllt fanden, dessen längerer Durchmesser 4.4'' betrug. Im Spectrum war nur eine Linie bei 500  $\mu\mu$  zu erkennen. Dicht bei T, aber ganz getrennt davon, zeigte sich damals noch ein äußerst schwacher, runder, 45'' großer Nebel am Platze des Hind'schen Nebels. Der Struve'sche Nebel hingegen war unsichtbar. Als Barnard Anfangs 1895 diese Gegend wieder nachsah, konnte er, wie erwähnt, den Hind'schen Nebel bei klarer Luft ganz gut sehen; der Veränderliche T Tauri, der 1890 nur 12.5 Gr. war, hatte jetzt die 10. Gr., schien aber nun ganz sternartig zu sein. Erst bei genauer Vergleichung mit einem Nachbarstern von gleicher Helligkeit und Farbe vermochte Barnard noch eine ganz schwache Nebelhülle von wenigen Secunden Durchmesser um T zu erkennen. Die Veränderung der Helligkeit dieser Nebelhülle muß reell sein; sie ist zu beträchtlich, als daß man sie durch die Annahme erklären könnte, der heller gewordene Stern

1) Monthl. Not. Bd. LV, p. 442.

habe den Nebel überstrahlt. Der Struve'sche Nebel war nicht mit Sicherheit wahrzunehmen.

Im September 1895 revidirte Barnard diese merkwürdige Gegend abermals an drei Nächten.<sup>1)</sup> Am Orte von Hind's Nebel war absolut nichts zu sehen. Auch Struve's Nebel war unsichtbar, das kleine Sternchen, das man früher darin beobachtet hatte, stand an seinem unveränderten Plage und 10'' südlich davon schimmerte noch ein anderes Sternchen 17. Größe.  $\tau$  Tauri schien noch in einem schwachen undeutlichen Nebel zu stehen; die auffällige Nebelhülle vom Jahre 1890 war aber verschwunden.

Wir haben also hier auf engem Raume, kaum 5' auseinander, einen veränderlichen Stern und drei veränderliche Nebelflecken. Die Vermuthung liegt nahe, daß diese Objecte in physischem Zusammenhange unter sich stehen. Die Verhältnisse erinnern an eine von dem eifrigen Nebelbeobachter Tempel im Jahre 1879 gemachte Bemerkung. Er suchte den Stern  $+8^{\circ}$  Nr. 215 in der Bonner Durchmusterung auf, fand aber statt des Sterns einen schwachen Nebel. Schon früher habe er einmal statt eines Veränderlichen, der ganz verschwunden war, einen Nebelschein gesehen; der Stern sei aber später von Goldschmid wieder beobachtet worden. Dies sei vielleicht ein Zeichen, daß auch der Stern Nr. 215 wieder erscheinen würde.

Anzahl der Nebelflecken. — Im Jahre 1887 veröffentlichte Dreyer, Director der Sternwarte in Armagh, einen Katalog der Positionen nebst Beschreibung aller damals bekannten Nebelflecke und Sterngruppen, deren Anzahl 7840 betrug („New General Catalogue“). Die Beobachtungen der letzten sieben Jahre haben zur Entdeckung von weiteren 1529 Nebeln geführt, die von Dreyer in einen Nachtragskatalog (Index Cat.) vereinigt worden sind. Mehr als die Hälfte der Entdeckungen rührt von Faville in Nizza her, der am 26 cm-Refractor dieser Sternwarte beobachtet. Die meisten der neuen Nebel sind sehr klein und schwach und machen nur einen geringen Theil der in großen Fernrohren sichtbaren Objecte dieser Art aus. Die Gesamtzahl der aufgefundenen Nebel beträgt also jetzt 9369, oder rund Zehntausend; sichtbar für das freie Auge sind hiervon am ganzen Himmel nur etwa zehn.

1) Monthl. Not. Bd. LVI, p. 66.

## II. Physik und Meteorologie.

### Allgemeine Physik.

Ein neues Normalbarometer hat Koch<sup>1)</sup> angegeben. Er macht darauf aufmerksam, daß ein wirkliches „Normalbarometer“ eigentlich gar nicht existirt. Denn „die Richtigkeit der Angaben beruht nur auf Treu und Glauben in den Namen der Verfertiger“ und verschiedene Beobachter haben schon Abweichungen von über 0.6 mm bei Normalbarometern gefunden. Es ist bisher ganz unmöglich die Angaben irgendwie zu prüfen, was um so unangenehmer wird, wenn in dem betreffenden Laboratorium zwei Normalbarometer existiren, die von einander in ihren Angaben abweichen. Es kommt bei den Barometern in der Hauptsache auf drei Dinge an, nämlich auf die Güte des Vacuums, die Temperatur des Quecksilbers und dessen spezifisches Gewicht. Das Koch'sche Barometer nimmt allerdings etwas mehr Platz weg als die gewöhnlichen und dürfte mindestens schwierig zu transportieren sein, läßt aber nicht nur zu, die drei genannten Größen leicht und einfach zu prüfen, sondern auch mit Leichtigkeit, das Vacuum neu herzustellen. Es wird dies erreicht dadurch, daß das Barometer mit einem Reservoir verbunden ist, aus welchem gutgereinigtes Quecksilber stets frisch in das Barometer nachdestillirt werden kann, zweitens daß an das Vacuum eine Hittorf'sche Röhre angeschlossen ist, welche dieses genau auch dann noch zu kontrolliren gestattet, wenn anderweite Messungen unmöglich geworden sind und drittens, daß man aus dem offenen Schenkel immer reines Quecksilber zur Prüfung des spezifischen Gewichts entnehmen kann. Ferner besitzt das Baro-

1) Wied. Ann. 55. S. 391. 1895.

meter zwei eingeschmolzene Thermometer, welche in das obere und untere Ende der Quecksilbersäule tauchen und so die Temperatur des Quecksilbers stets genau angeben. Der ganze Apparat kann leicht an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen werden, so daß er stets wieder frisch ausgepumpt werden kann. Das offene Ende ist mit einem Dreivegehahn verschlossen, welcher gestattet, es erstens mit der Luft in Communication zu setzen, und sodann mit einem kleinen Handgebläse versehen, so daß man stets unter Druck das ganze Barometer verschließen kann und dann beim Oeffnen stets eine reine Quecksilberoberfläche besitzt. Nimmt man das Gebläse ab, so kann man durch einen Heber etwas Quecksilber entnehmen, sein spezifisches Gewicht prüfen und sodann durch Nachdestillieren die entnommene Menge ersetzen.

Zum Zwecke des Ablesens benutzt Koch einen schräg stehenden Faden und stellt auf den Schnitt desselben mit seinem Spiegelbild in der Quecksilberoberfläche ein.

Die im 31. Jahrgang dieses Jahrbuchs S. 109 besprochenen Untersuchungen von Kohlrausch und Hallwachs über die Dichte verdünnter Lösungen sind von dem ersteren fortgesetzt worden.<sup>1)</sup> Es ist dabei gelungen, die Dichten nunmehr bis auf die siebente Decimale genau zu ermitteln, während bisher nur die sechste erhalten worden war. Allerdings ist dies nur bei wässerigen Lösungen möglich, da man bei allen andern Flüssigkeiten die Temperatur bis auf  $0.001^{\circ}$  genau haben müßte. Bei wässerigen Lösungen ist man wenigstens innerhalb des Temperaturintervalls von der Temperatur unabhängig, in welchem die Ausdehnung des Senkkörpers gleich dem der Lösung ist. Bei einem gläsernen Senkkörper liegt dies Intervall zwischen  $4^{\circ}$  und  $8^{\circ}$ .

Da Kohlrausch bei diesen Untersuchungen einen Senkkörper von ungefähr 1 kg Gewicht benutzte, so war die Anwendung eines Coconfadens unmöglich. Er verwendete daher einen Platindraht, den er zur Erreichung einer größeren Constanz der Benetzung mit einer lockeren Oberfläche versah. Er überzog nämlich den Draht elektrolytisch mit Platinschwarz und glühte ihn dann aus, wodurch das Schwarz in Grau überging und den Glanz verlor. Da der Draht nur  $\frac{1}{25}$  mm Dicke besaß, so mußte mit

1) Wied. Ann. 56. S. 185. 1895.

großer Vorsicht dabei verfahren werden. Der Draht bewährte sich für die Untersuchungen ausgezeichnet.

Die Anordnung der Versuche war dieselbe, wie bei den früheren Untersuchungen, sie kann also hier übergangen werden. Es ergab sich, daß der Auftrieb auf weniger als 0.1 mg und, da das Volum knapp 1000 ccm betrug, die Dichte auf die 7. Decimale genau sich finden läßt. Es lassen sich demnach die Molekularvolumina selbst bei  $\frac{1}{5000}$  normaler

Lösung noch genau bestimmen. Die Resultate sind ganz ähnliche wie in der früheren Arbeit. Essigsäure und Schwefelsäure zeigen eine deutliche Depression der Verdichtung. Die molekulare Verdichtung wächst nur bis zu einem gewissen Verdünnungsgrade und nimmt dann wieder ab. Es geht dies parallel mit dem elektrischen Leitvermögen.

Interessant ist, daß sich mit dieser Methode Unterschiede in der Güte destillirten Wassers bemerkbar machen. Es läßt sich noch  $\frac{1}{1000}$  Prozent eines verunreinigenden Salzes mit Sicherheit nachweisen.

Mit diesen Untersuchungen steht deshalb eine frühere Arbeit desselben Verfassers über reines Wasser<sup>1)</sup> in enger Beziehung. Es sind allerdings hier nicht die spezifischen Gewichte, sondern die elektrischen Leitfähigkeiten des destillirten Wassers bestimmt worden. Es ist jedoch aus verschiedenen umfangreichen Untersuchungen von Kohlrausch, Lenz, Ostwald und anderen bekannt, in wie starkem Maße die elektrischen Leitfähigkeiten mit der Verdünnung der Lösungen sich ändern, so daß die Leitfähigkeit ein ausgezeichnetes Mittel zur Prüfung der Reinheit des Wassers, d. h. des Freiseins von fremden gelösten Bestandtheilen ist.<sup>2)</sup> Er hat sich nun gezeigt, daß wirklich reines Wasser kaum herzustellen ist, weil entweder Glas oder irgendwelche Gase stets in verschwindend kleinen Mengen darin gelöst bleiben. So zeigt in der Luft destillirtes Wasser bei 18° nicht unter  $0.7 \cdot 10^{-10}$  Quecksilbereinheiten als Leitvermögen, während Destillation im Vacuum von 0.01 mm Hg den Betrag auf  $0.25 \cdot 10^{-10}$  er-

1) Kohlrausch u. Heydweiler Wied. Ann. 53. S. 209. 1894.

2) Vergl. hierzu d. Jahrb. Bd. 28, S. 119. 1892.



niedrigt. Dieses Wasser ist aber immer noch nur eine sehr verdünnte Glaslösung. Die neuen Untersuchungen haben für sehr wenig glashaltiges Wasser  $0.04 \cdot 10^{-10}$  als Leitungsvermögen ergeben, und daraus ist für reines Wasser der Werth  $0.036 \cdot 10^{-10}$  Quecksilbereinheiten

abgeleitet worden. Demnach waren nur einige Tausendtel Milligramm verunreinigende Substanz im Liter des reinsten Wassers. Dieses Gewicht ist ungefähr 10 000 mal so klein, wie das vom Wasser aus der Atmosphäre absorbirte Luftgewicht.

Der Einfluß des Glases ließ sich nur beseitigen durch Benutzung eines 10 Jahre lang gewässerten Elektrodengefäßes. Trotzdem zeigte sich bei zwei Füllungen, die je ein Vierteljahr in dem Gefäß standen, eine tägliche Zunahme des Leitvermögens von  $0.009 \cdot 10^{-10}$  u.  $0.017 \cdot 10^{-10}$  im Mittel. Immerhin sind diese Zahlen so klein, daß die Versuche als sehr zuverlässige Resultate liefernd bezeichnet werden können.

Die Reinigung wurde durch mehrfaches Destilliren im Vacuum eines vorher noch durch Ausfrierenlassen gereinigten Destillats vorgenommen. Dieses Wasser wird in eine aus dem oben erwähnten Glas hergestellte Glasugel gebracht, die mit einem kleinen Glasgefäß, in welches Platinelektroden eingeschmolzen sind, durch eine Röhre in Verbindung steht. Das Ganze ist an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen. Durch vorsichtiges Erwärmen treibt man die genügende Wassermenge in das Elektrodengefäß über. Durch das Einfüllen vergrößerte sich das Leitvermögen bedeutend, fiel aber nach 1 bis  $1\frac{1}{2}$  stündigen Evacuieren bei  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  Erwärmung, sodaß man trotz der durch die Erwärmung gesteigerten Löslichkeit des Glases einmal sogar  $0.17 \cdot 10^{-10}$  als Leitvermögen erhielt. Es mußten also flüchtige Bestandtheile gelöst sein.

Die Atmosphäre zeigte einen sehr großen Einfluß auf die Reinheit des Wassers. Man ließ zu einem guten Destillat vorsichtig Luft hinzutreten. Dabei zeigte sich folgendes:

Bei  $14.6^{\circ}$

| min. | Leitvermögen K . $10^{10}$ |
|------|----------------------------|
| 0    | 0.100                      |
| 4    | 0.129                      |
| 9    | 0.143                      |
| 13   | 0.189                      |

| min. |                  | Leitvermögen K . 10 <sup>10</sup> |
|------|------------------|-----------------------------------|
| 14.5 | geschüttelt      | 0.216                             |
| 18.5 | viel geschüttelt | 0.350                             |
| 23   | " "              | 0.418                             |
| 68   | ruhig gestanden  | 0.431                             |
| 71   | viel geschüttelt | 0.463                             |
| 118  | " "              | 0.532                             |
|      | bei 18°          | 0.58                              |

Es ist weder künstlich hergestelltes Wasser noch ein in der Natur vorkommendes Destillat (Regenwasser) selbst in größeren Höhen der Atmosphäre so rein wie die von Kohlrausch erreichten reinen Wässer.

Ein weiterer eigenthümlicher Umstand war der, daß längerer Stromdurchgang das Leitungsvermögen verminderte. Diese Steigerung verschwindet aber wieder, namentlich, wenn das Wasser geschüttelt wird. Jedensfalls werden beim Stromdurchgang elektrolytische Zerzeugungsprodukte in das Wasser getrieben, aus welchem sie dann langsam wieder verschwinden.

Das Wasser wurde erst nach mehrmaligem Destilliren brauchbar, namentlich, wenn man aus den Elektrodengefäß das Wasser rückwärts destillirte. Denn es schienen leicht flüchtige Verunreinigungen das Wasser zu verschlechtern, die bei der Destillation in das Destillat mit übergangen. Folgende Tabelle giebt das Ergebnis von 5 Destillationen wieder, die im Laufe von 2 Monaten mit demselben Wasser vorgenommen wurden:

| Nr.         | nach Tagen | K . 10 <sup>10</sup> des |            | Nr. | nach Tagen | K . 10 <sup>10</sup> des |            |
|-------------|------------|--------------------------|------------|-----|------------|--------------------------|------------|
|             |            | Vorraths                 | Destillats |     |            | Vorraths                 | Destillats |
| 1           | 0          | 0.17                     | 0.075      | 27  | 24         | 0.57                     | 0.0409     |
| 3           | 1          | 0.18                     | 0.069      | 31  | 31         | 0.69                     | 0.0409     |
| 7           | 10         | 0.35                     | 0.058      | 35  | 39         | 0.82                     | 0.0405     |
| 13. 14. 15. | 16         | 0.43                     | 0.044      | 36  | 39         | 0.28                     | 0.0404     |
| 20. 21.     | 22         | 0.53                     | 0.0425     | 42  | 55         | 1.05                     | 0.0407     |
| 23.         | 23         | 0.55                     | 0.0412     |     |            |                          |            |

Die flüchtigen leitenden Bestandtheile wurden mit der Zeit offenbar vermindert. Wahrscheinlich bestanden sie in einem Rest von Kohlensäure.

Schließlich wird der schon Eingangs erwähnte Werth für reines Wasser durch Extrapolation abgeleitet. Eine Vergleichung mit dem kleinsten gefundenen Werth  $0.0404 \cdot 10^{-10}$  ergab,

daß man dem Leitvermögen des reinen Wassers auf 10% nahe gekommen war. Waren die verunreinigenden Bestandtheile Salze, so wäre der Gehalt an Verunreinigungen von der Ordnung  $0.00000004$  g — Aequ/Liter oder Tausendtel mg/Liter oder bei der verwendeten Menge von 15 cem Destillat einige Hunderttausendtel mg gewesen. Bei der sorgfältigsten Destillation an Luft beträgt der Ueberschuß des Leitvermögens über 0.036 etwa 150 mal so viel.

Vorrichtungen zum Schutz gegen Erschütterungen werden mehrfach beschrieben. Airy<sup>1)</sup> verwendet eine Tischplatte, die er an Kautschukbändern aufhängt. Die Aufhängepunkte befinden sich an einem Holzgerüst, das auf einer zweiten Tischplatte befestigt ist, die wieder an Kautschukbändern in derselben Weise an einer dritten Tischplatte aufgehängt ist. Ein Quecksilberhorizont kommt auf diese Weise zur Ruhe.

W. S. Julius,<sup>2)</sup> befestigt an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, welches mit horizontaler Fläche an der Zimmerwand angebracht ist, Drähte von 2 bis 3 m Länge aus Stahl. An diesen hängt ein nicht sehr schweres aber stark konstruirtes Stativ, welches eine freisrunde Platte trägt, und auf die betreffenden Apparate zu stehen kommt. Unter dieser in der Mitte ist an einer Zahnstange ein Gewicht von 3 bis 4 kg verschiebbar und läßt sich in jeder Höhe fixiren. Der Apparat, der geschützt werden soll, wird mit seinem Schwerpunkt in die Axe der ganzen Vorrichtung gestellt und das Gewicht so regulirt, daß der Schwerpunkt in die Ebene fällt, welche durch die Befestigungspunkte der drei Drähte am Stativ bestimmt ist. Durch Platten, die in Oel tauchen, dämpft man die Schwingungen des Ganzen. Auf diese Weise werden die Drähte immer gleich stark gespannt, und da man annehmen kann, daß die Drähte oben an den drei Drahtenden mit gleicher Phase anfangen, so werden sie auch unten mit gleicher Phase ankommen, so daß von den Drahtenden unten auf das Stativ gleiche und gleichgerichtete horizontale Impulse übertragen werden. Liegt nun der Schwerpunkt in der Ebene der Drahtenden unten, so kann eine Drehung um eine horizontale Axe nicht eintreten. Drehungen um die

1) Monthly notices of the Royal Astron. Soc. 17. p. 160.

2) Wied. Ann. 56. S. 151. 1895.

Verticalaxe der ganzen Aufhängung sind kaum zu erwarten, weil sie nur von einer Drehung der drei oberen Aufhängepunkte herrühren könnten, oder bei Parallaxverschiebung der letzteren durch ungleiche Spannung hervorgerufen sein könnten. Beides ist kaum zu erwarten. Dagegen sind horizontale Verrückungen des Schwerpunkts unvermeidlich. Diese kann man unschädlich machen dadurch, daß man verhindert, daß zwischen den Perioden der Erschütterungen und denen der Aufhängevorrichtung einfache Verhältnisse bestehen. Dies wird um so weniger zu befürchten sein, je größer die Periode der Aufhängevorrichtung ist gegenüber den am meisten vorkommenden Erschütterungsperioden. Andernfalls muß man die Länge der Drähte ändern. Im Allgemeinen wird genügen, die Drähte recht lang zu machen. Auch werden lange Drähte die Größe der beeinflussten Störungen verringern.

Der Verfasser hat mit seiner Schutzvorrichtung sehr gute Erfahrungen gemacht. Ein guter Radiomikrometerkreis von 20 mg, der in einem 2 kg schweren Apparate an einem 1.5 Mikron dicken, 5 cm langen Quarzfaden hing, wurde auf einen steinernen Pfeiler gestellt. Das Lichtbild führte auf einen 2 m entfernten Skala Schwingungen von 10 bis 20 mm Amplitude aus. Schritte im Zimmer ergaben Ausschläge von mehreren Dezimetern. Nach der Aufhängung des Apparats kam das Lichtbild in einer Minute ganz zur Ruhe und die Sicherheit der Einstellung war nur durch Schwankungen von  $\frac{1}{2}$  mm getrübt. Die Drähte waren hier nur an einem kleinen Balken befestigt, der auf zwei Schränke aufgelegt war. Trotzdem hatte kräftiges Stampfen nur Schwankungen von ein Paar Millimetern zur Folge. Vertikale Verschiebungen des Schwerpunkts erhöhten die Ausschläge.

Eine andere Maßregel beschreibt Eindhoven.<sup>1)</sup> Er beobachtete, daß eine mit Quecksilber gefüllte Schale, die auf einer anderen Schale schwamm, geringere Runzelung der Oberfläche zeigte als eine Schale, die neben die erste direct auf einen fundirten Pfeiler gesetzt war. Vergebliche Versuche, ein Capillarelektrometer durch ähnliche Anordnung vor Erschütterung zu schützen, veranlaßten weitere Untersuchungen, und es ergab sich, daß nur die Form und das spezifische Gewicht homogener

1) Wied. Ann. 56. S. 161. 1895.

auf Quecksilber schwimmender Gegenstände einen Einfluß auf ihre Erschütterung haben. Wenn z. B. auf die Mitte einer auf Quecksilber schwimmenden Spiegelglasplatte ein langer Holzblock mit der Längsaxe vertikal gestellt und oben mit einem aufgesetzten Gewicht beschwert wird, so sind die Erschütterungen größer, als wenn man außerdem noch eine Anzahl flacher Gewichte direkt auf das Glas setzt. Sind also die zu isolirenden Instrumente leicht, so kann die Platte, auf der sie schwimmen, auch leicht sein, sind sie aber schwer, so muß die Platte auch schwer sein. EINTHOVEN benutzt eine quadratische eiserne Platte von 11 mm Dicke und 1 m Seitenlänge, die in einem nur 4 mm breiteren Trog schwimmt. Auf dieser sind die Instrumente — ein Capillarelektrometer und ein Mikroskop in diesem Falle — so befestigt, daß ihr Schwerpunkt möglichst tief liegt. Das Kunzeln einer Quecksilberoberfläche ist dann kaum sichtbar. Ein von der Oberfläche gespiegelter glühender Draht erscheint auch in der Photographie als ein überall gleich breiter Strich, während er, in einer direkt auf dem Pfeiler stehenden Quecksilberschale gespiegelt, trübe, in der Mitte stark verbreitert und einen fast runden, matten Fleck bildend erscheint. Selbst wenn das Capillarelektrometer 800 fach vergrößert projicirt wird, ist keine Spur von Erschütterungen wahrnehmbar. Die eiserne Platte behält ihre Lage fast unverändert bei, und die Einstellung der Apparate findet leicht und ohne Verzögerung statt.

Eine einfache Methode, Torsionsbeobachtungen mit Zeitbeobachtungen zu verbinden, beschreibt WOOD.<sup>1)</sup> Man kann mit ihr die Uhr und die Torsionsschwingungen gleichzeitig beobachten. Ein Fernrohr ist in ca 2 m Entfernung auf den Spiegel des schwingenden Systems eingestellt. Zwischen Fernrohr und Spiegel ist nahe dem letzteren ein dünn versilbertes Planglas unter 45° gegen die Vertikale aufgestellt, welches etwas mehr Licht reflektirt als durchläßt. Unter den Spiegel wird eine Taschenuhr so gelegt, daß ihr Bild im Spiegel stark vergrößert erscheint. Die Uhr wird durch eine Lampe hell erleuchtet und man rückt den Sekundenzeiger ins Gesichtsfeld.

Eine andere Lampe wird beim Fernrohr so aufgestellt, daß ihre durch den durchsichtigen Belag gehenden Strahlen

1) Wied. Ann. 56. S. 171. 1895.

von dem kleinen Spiegel in das Fernrohr zurückgeworfen werden. Schwingt das System mit dem Spiegel, so erscheint bei jeder Schwingung im Bilde der Uhr ein Lichtblitz. Es ist dann möglich, die Zeit bis auf eine Viertelsekunde zu bestimmen. Natürlich muß man darauf achten, daß der Sekundenzeiger im Bilde sich rückwärts bewegt.

Als Entgegnung zu der im letzten Bande des Jahrbuchs<sup>1)</sup> besprochenen Arbeit von Quincke über Oberflächenspannung des Wassers bringt Volkmann<sup>2)</sup> neue Untersuchungen über denselben Gegenstand. Auch er untersucht den Einfluß verschiedener Glasarten auf die Capillarität, indem er die Steighöhen bestimmt und findet, daß die Glasorte keinen merklichen Einfluß besitzt, und daß die Capillaritätsconstante des Wassers bei ca. 20·2° C den Werth

$$a^2 = 14.79 \text{ [mm}^2\text{]}$$

die Oberflächenspannung den Werth

$$T = 7.38 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{mm}} \right]$$

besitzt. Er hält seine Oberflächen für rein und findet bei genügender Reinigung der Röhren, wobei jedoch das Auskochen vermieden werden muß, vollkommene Benetzbarkeit, d. h. den Randwinkel Null. Die Verunreinigung reiner Wasseroberflächen beim Stehen, wie sie sich z. B. bei der Beobachtung von Luftblasen zur Bestimmung der Capillarität bemerkbar macht, wird auf kleine unlösliche Theilchen zurückgeführt, welche von vornherein im Wasser suspendirt sind.

Von weiteren Arbeiten über Oberflächenspannung ist eine Untersuchung von Kaiser<sup>3)</sup> beachtenswerth. Bekanntlich vereinigen sich unter Umständen zwei aufeinander treffende Wasserstrahlen oder zwei Seifenblasen nicht, während sie bei Annäherung eines elektrischen Körpers sofort zusammenschießen. Namentlich haben Lord Rayleigh und Boys dies beobachtet.

Kaiser legt sich die Frage vor, ob diese Vereinigung dadurch erfolgt, daß die gegenüberliegenden Oberflächen eine Poten-

1) S. Jahrb. XXXI. S. 105. 1895.

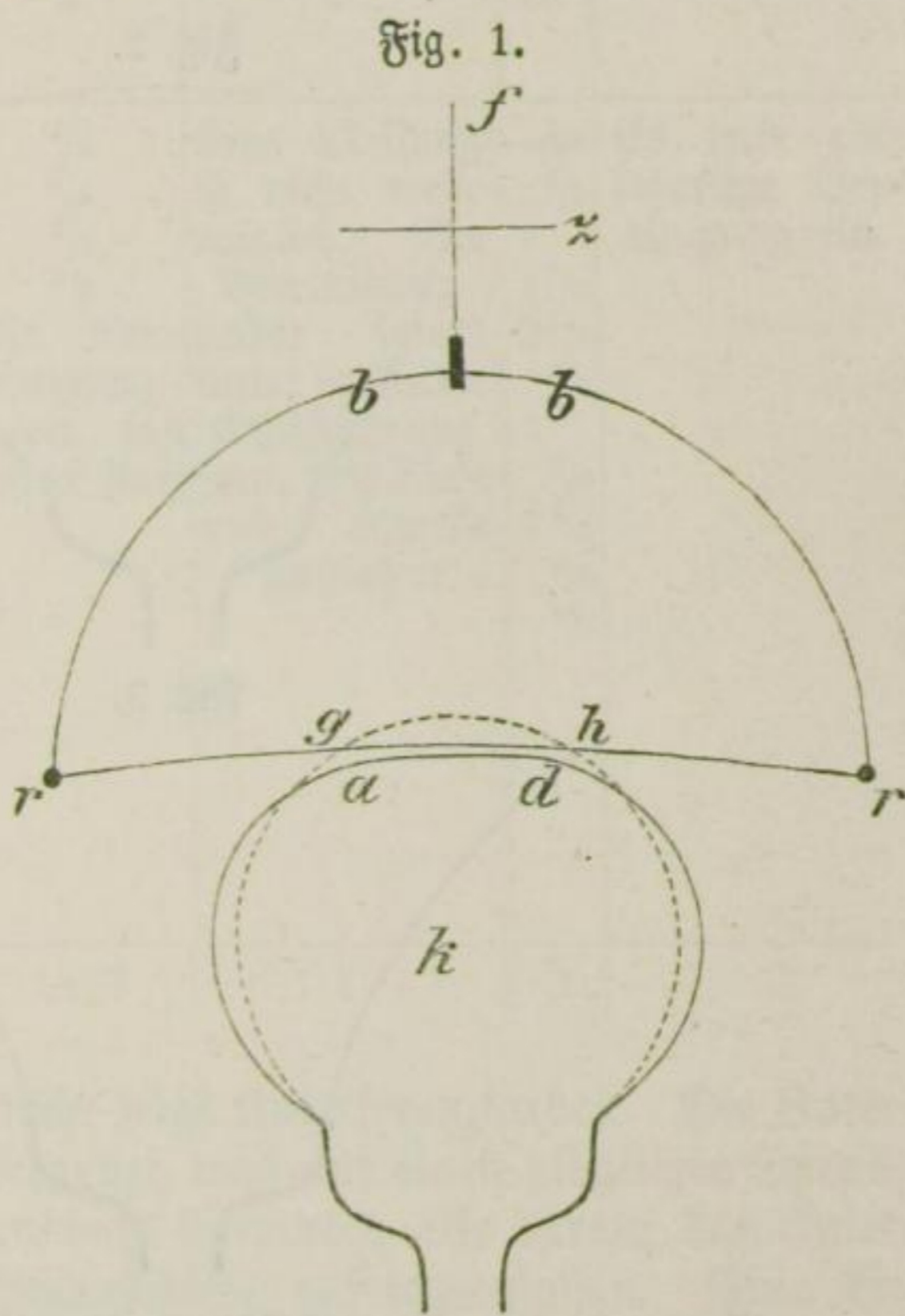
2) Wied. Ann. 53. S. 633. 1894.

3) Wied. Ann. 53. S. 667. 1894.

tialdifferenz aufweisen, und insolge dessen wie die Belegungen eines Condensators wirken, so daß die Flächen sich anziehen. Dadurch wird aber auf die zwischenliegende Luftschicht ein Druck ausgeübt, so daß die Luft gezwungen wird, abzufließen. Es tritt also eine Annäherung der Oberflächen ein, bis der Abstand auf dem Radius der Molekularwirkung gesunken ist, und das Zusammenfließen stattfindet.

Eine andere Erklärung wäre, daß der Contact durch einen Funken bewirkt wird, der die Lusthaut durchbricht.

Kaiser benutzte die Terquem'sche Seifenlösung. 20 g Mar-seiller Seife werden in 1 Lit. warmem Wasser gelöst und nach 24-stündigem Stehen bis zur Klarheit filtrirt. Zu je 100 g Lösung werden 30 g Zucker hinzugesügt. Die Versuchsanordnung dabei war folgende. Der kreisförmige Ring  $r r$  (Fig. 1.) wird mit einer Seifenlamelle überzogen. Dieser Ring



hängt an einem Bügel  $r b b r$ , welcher wieder am untern Ende einer sehr empfindlichen Federwaage  $f$  befestigt ist. Der Zeiger  $z$  dient zur Ableseung an einer auf einen Spiegel eingeätzten Skala. An diese Lamelle wird die Blase  $k$ , welche an eine Metallöffnung angeblasen ist, durch einen Hebel angedrückt. Der Hebel wird dann festgeklemmt. Dadurch wird die Feder etwas verkürzt. Die der Verkürzung entsprechenden Gewichte sind vorher ermittelt. Die Blase wird etwas platt gedrückt, so daß sie mit der Fläche  $a d$  die Lamelle in  $g h$  berührt. Diese Fläche ist

als eben aufgefaßt. Es wird nun die Zeit gemessen, welche bis zur Vereinigung verstreicht. Nach derselben hat das Ganze das Aussehen der Fig. 2. wenn keine Zerreißung eintritt, oder der Fig. 3, wenn Lamelle oder Blase platzt. Es zeigte sich im Gegensatz zu einer Bemerkung von Boys, daß die beiden sich durch Druck stets vereinigen, und zwar ist die Zeit bei verschieden starkem Druck ungefähr die gleiche.

Fig. 2.

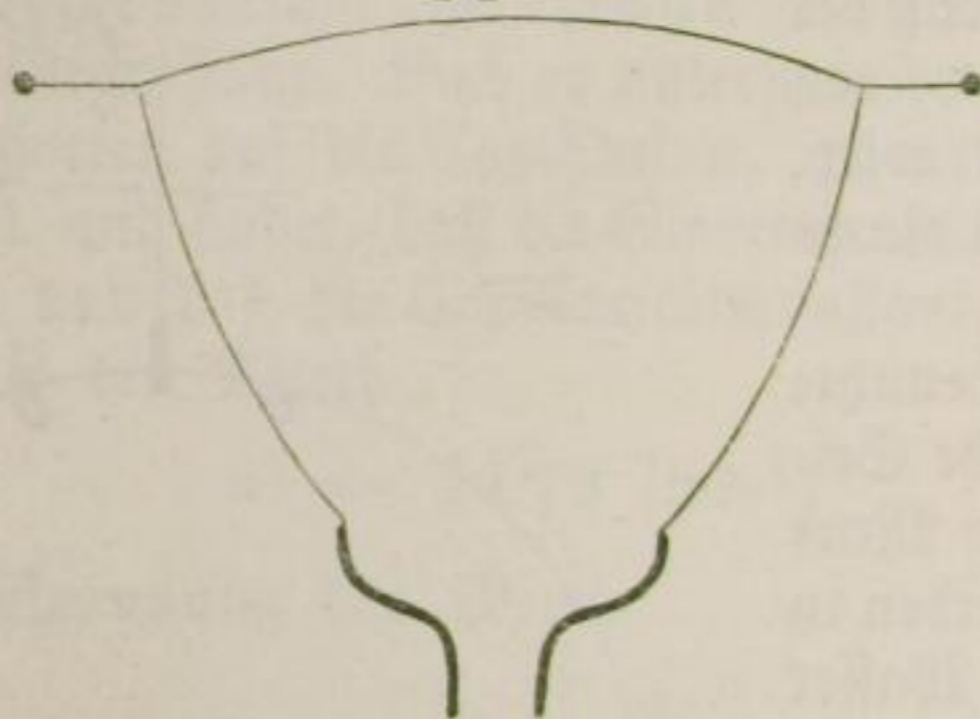
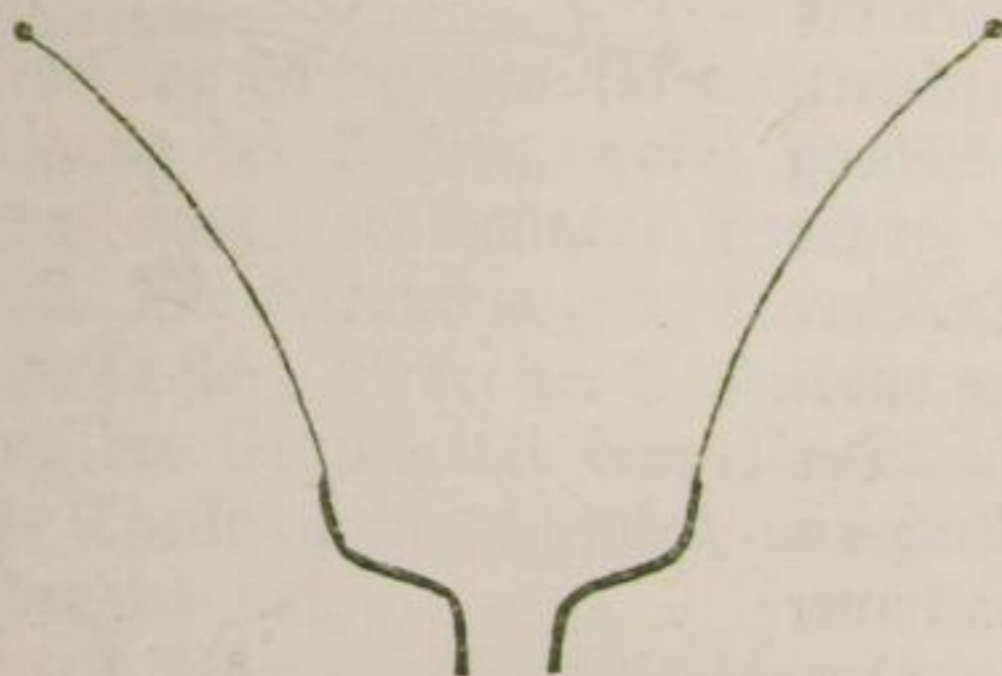


Fig. 3.



Wenn ferner Boys behauptet, daß die Vereinigung bei Einwirkung einer Potentialdifferenz augenblicklich erfolge, so ist dies auch nicht ganz richtig. Sehr geringe Potentialdifferenzen kürzen die Zeit des Zusammensießens nur merklich ab, führen also keine momentane Vereinigung herbei. Wenn bei den bisherigen Versuchen der Ring  $r$  und die Röhre, welche die Blase trug, durch einen Draht verbunden waren, so wurden jetzt in diesen Draht ein oder mehrere Daniellelemente eingeschaltet. Die Berührungsfäche war von derselben Größe wie früher und es ergab sich folgende Tabelle:



|                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                          |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Durchmesser der Blase                                          | 3.5 — 4 cm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                           | 1.5 — 2 cm                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                          |
| Durchmesser des Ringes r r                                     | 5.5 cm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                           | 4.5                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                          |
| Zahl der eingeschalteten Elemente                              | 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2                                                                                                                                                                            | 3                                                                                                                                         | 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1                                        |
| Zeit von der ersten Berührung bis zur Vereinigung in Sekunden. | 4<br>2 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>2<br>1 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>4 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>4 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>1<br>1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1<br>1 <sup>3</sup> / <sub>5</sub> | 1 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>4 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1<br>1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>3</sup> / <sub>5</sub> | 4 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>Die Vereinigung findet fast sofort statt | Eine Messung ist nicht mehr möglich. Die Vereinigung findet sofort unter so starker Erschütterung statt, daß Blase und Lamelle zerplatzen | 3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>4 <sup>4</sup> / <sub>5</sub><br>1<br>1 <sup>2</sup> / <sub>5</sub><br>2 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1<br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>1 <sup>1</sup> / <sub>5</sub><br>3 <sup>3</sup> / <sub>5</sub><br>4 <sup>4</sup> / <sub>5</sub> | Es tritt eine sofortige Vereinigung ein. |
| Mittel                                                         | 3 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1 <sup>2</sup> / <sub>5</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 2 <sup>2</sup> / <sub>5</sub> ?                                                                                                                                              | ?                                                                                                                                         | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                          |

Die Berührungsfläche zeigt Interferenzfarben. Die Interferenzfigur war scharf begrenzt, was auf einen plötzlichen Sprung in der Dicke der Zwischenschicht hindeutet, also darauf, daß Interferenzfigur und Berührungsfläche zusammenfallen. Eine Berechnung der Fläche gab eine ziemlich gute Uebereinstimmung mit der Beobachtung.

Die Interferenzfarben bei Anwendung von weißem Licht oder die Newton'schen Ringe bei homogenem Licht ändern sich während des Versuchs gemäß der Verkleinerung des Abstandes. Bei Beginn der Beobachtung erhält man eine Farbe vierter Ordnung, was einer Schichtdicke von  $950 \cdot 10^{-6}$  mm entspricht. Die Vereinigung erfolgt, wenn keine Potentialdifferenz da ist, kurz nach Auftreten des Graublau der ersten Ordnung oder  $79 \cdot 10^{-6}$  mm. Bei Potentialdifferenz erfolgt die Vereini-

gung nach Auftreten des Grün der zweiten Ordnung oder  $400 - 300 \cdot 10^{-6}$  mm.

Die Vermehrung der Druckkräfte durch Einschaltung der Elemente zeigt folgende Tabelle:

| Durchmesser<br>der Blase in<br>cm | Durchmesser<br>der Berüh-<br>rungsfläche in<br>cm | Druckkraft bei |                |                |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                   |                                                   | 1 Daniell in g | 2 Daniell in g | 3 Daniell in g |
| 3.75                              | 0.59                                              | 0.0165         | 0.0660         | 0.1485         |
| 1.75                              | 0.40                                              | 0.0076         | 0.0304         | 0.0684         |

Bei Einschaltung der Daniells wechseln die Farben viel rascher, also die Zwischenschicht nimmt an Dicke rasch ab. Dabei werden die Spannungen auch wachsen, es muß also schon früher (bei Farben zweiter Ordnung) eine Vereinigung erfolgen, da bereits bei 3 Daniells eine momentane Vereinigung eintritt.

Daß Funken überspringen, ist aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich. Es ist z. B. nachgewiesen, daß von einem gewissen kleinen Abstand zweier Leiter an eine größere Potentialdifferenz zur Erzeugung eines Funkens nöthig ist, als bei größeren Entfernungen. Es scheint also erwiesen, daß die Vereinigung auf Grund der elektrischen Anziehung der Seifenblasen erfolgt.

Es möge bei dieser Gelegenheit eines kleinen Buchs von Boys<sup>1)</sup> gedacht werden, in welchem eine ganze Reihe sehr hübscher Versuche mit Seifenblasen, Wasserstrahlen und andere auf die Capillarität bezügliche Experimente erläutert werden.

Ueber Absorption des Wasserstoffs in Wasser und wässrigen Lösungen liegt eine Untersuchung von Steiner<sup>2)</sup> vor. Er wählte Wasserstoff, ein indifferentes Gas, um der Frage näher zu kommen, ob man sich bei der Absorption nicht vielleicht einen chemischen Vorgang vorzustellen habe, oder ob dies bloß in manchen Fällen — besonders bei starken Absorptionen — anzunehmen sei. Sein Apparat war eine Verbesserung eines früher von Ostwald für rasche Bestimmungen, bei denen es nicht gerade auf Genauigkeit ankam, construirten.

1) Boys, Seifenblasen. Vorlesungen über Capillarität. Deutsch von Mayer. Leipzig 1893.

2) Wied. Ann. 52. S. 275. 1894.

Ein birnenförmiges Gefäß, welches durch zwei Hähne abgeschlossen werden kann, ist durch eine kupferne Capillare mit einem Meßrohr verbunden, in dem sich der Wasserstoff unter Quecksilberabschluß befindet. Das Volumen wird dadurch gemessen, daß dieses Meßrohr mit einem Manometer in Verbindung steht und außerdem an einen „Druckapparat“ angeschlossen ist. Es kann nämlich ein mit dem Meßrohr communicirendes Quecksilbergefaß gehoben und gesenkt werden und dadurch der Druck im Meßrohr modificirt und der Wasserstoff in das birnenförmige Absorptionsgefäß hinüber getrieben werden. Dieses letztere wird mit der entgasten Flüssigkeit gefüllt. Sodann wird wieder etwas Flüssigkeit herausgelassen und gleichzeitig Wasserstoff in das Gefäß hineingetrieben, das Absorptionsgefäß wird dann in einem Wasserbad geschüttelt bis keine Druckänderung am Manometer mehr eintritt, sodann wird wieder eine Volummessung vorgenommen und der Absorptionscoefficient berechnet.

Der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs in reinem Wasser wird gleich 0.01883 gefunden. Sodann wurden folgende Salze untersucht:  $KCl$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $LiCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ , außerdem Rohrzucker.

Die Curven ergaben das Resultat, daß sie in zwei Gruppen zerfallen, von denen die eine den einwerthigen, die andere den zweiwerthigen Salzen entspricht. Der Abfall der letzteren ist ungefähr doppelt so steil wie der der ersten. Rechnet man die Absorptionscoefficienten, die in dieser Darstellung auf Grammmoleküle bezogen werden, auf Grammäquivalente um, so ist der Verlauf durch Curven nicht mehr darstellbar, weil sie zusammenfallen würden. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Absorptionscoefficient  $\beta$  für  $15^\circ$  der Lösungen.

|                                  | m=0  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7   | 8   | 9   |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
|                                  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Li Cl                            | 1883 | 1574 | 1325 | 1121 | 0949 | —    | —    | —   | —   | —   |
| K NO <sub>3</sub>                | —    | 1524 | 1276 | 1076 | —    | —    | —    | —   | —   | —   |
| $\frac{1}{2}$ Al Cl <sub>3</sub> | —    | 1511 | 1221 | 0993 | 0810 | 0667 | 0505 | —   | —   | —   |
| K Cl                             | —    | 1502 | 1217 | 0996 | 0820 | —    | —    | —   | —   | —   |
| Na NO <sub>3</sub>               | —    | 1496 | 1201 | 0984 | 0808 | 0667 | 0542 | —   | —   | —   |
| $\frac{1}{2}$ Ca Cl <sub>2</sub> | —    | 1493 | 1195 | 0058 | 0780 | 0635 | 0510 | —   | —   | —   |
| Na Cl                            | —    | 1478 | 1144 | 0880 | 0699 | 0573 | —    | —   | —   | —   |

|                                                 | m=0 | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|-------------------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{1}{2}$ Mg SO <sub>4</sub>                | 0·0 | 0·0  | 0·0  | 0·0  | 0·0  | 0·0  | 0·0  | 0·0  | 0·0  | 0·0  |
| $\frac{1}{2}$ Zn SO <sub>4</sub>                | —   | 1451 | 1120 | 0856 | 0659 | 0499 | —    | —    | —    | —    |
| $\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | —   | 1446 | 1113 | 0852 | 0667 | 0510 | —    | —    | —    | —    |
| $\frac{1}{2}$ K CO <sub>3</sub>                 | —   | 1370 | 0991 | 0710 | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| $\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | —   | 1338 | 0967 | 0700 | 0508 | 0372 | 0273 | 0206 | 0172 | 0158 |
| C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> | —   | 1340 | 0967 | 0679 | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
|                                                 | —   | 1280 | 0731 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |

Bemerkenswerth ist, daß die Curve für Zucker die andern starkgebogenen Curven fast geradlinig durchschneidet. Ferner fallen fast genau zusammen Magnesium- und Zinkulfat und Kalium- und Natriumcarbonat, während die beiden anderen Paare von Kalium- und Natriumsalzen ganz andere Resultate zeigen.

| m | $\left( \beta_{\text{K NO}_3} - \beta_{\text{NaO N}_3} \right) 10^5$ | $\left( \beta_{\text{K Cl}} - \beta_{\text{Na Cl}} \right) 10^5$ | Differenz |
|---|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 28                                                                   | 24                                                               | + 4       |
| 2 | 75                                                                   | 73                                                               | + 2       |
| 3 | 92                                                                   | 116                                                              | - 24      |

Auffallend ist hier, daß die Differenzreihen sich sehr wenig von einander unterscheiden. Die Absorptionen scheinen sich „additiv“ aus zwei der Säure resp. der Base angehörigen Componenten zusammensetzen. Jedoch war eine genaue Formel zur Berechnung der Absorptionscoefficienten nicht möglich aufzustellen. Indes ist ein Zusammenhang zwischen der Wasserstoffabsorption und der von S e t s c h e n o w untersuchten Kohlen säureabsorption vorhanden, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die Verhältnisse des Absorptionscoefficienten des Salzes zu dem des reinen Wassers für Kohlen säure ( $\beta' : \beta'_0$ ) und für Wasserstoff ( $\beta : \beta_0$ ) und die Differenz d aufgezeichnet sind.

|                                               | m    | $\frac{\beta'}{\beta'_0}$ | $\frac{\beta}{\beta_0}$ | d · 10 <sup>3</sup> |
|-----------------------------------------------|------|---------------------------|-------------------------|---------------------|
| Li Cl                                         | 1·18 | 0·808                     | 0·807                   | + 1                 |
| K Cl                                          | 1·26 | 0·819                     | 0·755                   | + 64                |
| Na NO <sub>3</sub>                            | 1·22 | 0·795                     | 0·757                   | + 38                |
| Na Cl                                         | 1·08 | 0·778                     | 0·766                   | + 12                |
| $\frac{1}{2}$ Mg SO <sub>4</sub>              | 1·31 | 0·669                     | 0·714                   | - 45                |
| $\frac{1}{2}$ Zn SO <sub>4</sub>              | 0·83 | 0·783                     | 0·799                   | - 16                |
| $\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1·00 | 0·700                     | 0·728                   | - 28                |

Diese Uebereinstimmung ist um so bemerkenswerther, als die absoluten Werthe der Absorptionscoefficienten sich bekanntlich sehr bedeutend unterscheiden. Auch die Ordnung der Salze nach der Größe des Absorptionscoefficienten ist im Allgemeinen hier wie dort dieselbe. Bei gleicher Base und äquivalentem Gehalte ist der Absorptionscoefficient der Nitrate am größten, dann folgen die Chloride und die Sulfate. Für Wasserstoff folgen hier noch die Carbonate, die mit Kohlensäure saure Salze bilden, also nicht in Betracht kommen können. Ebenso ist bei beiden Gasen bei gleicher Säure die Absorption für die Kalisalze größer als für die Natronsalze.

Von deutlichem Einfluß auf die Absorptionscoefficienten einer Lösung ist von den Eigenschaften des Salzes nur die Werthigkeit und zwar kommt nicht das Molekulargewicht, sondern das Aequivalentgewicht in Betracht.

A. Töpler's Drucklibelle<sup>1)</sup>, mit welcher neuerdings eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden sind, ist wohl bisher das feinste Instrument für Messung sehr kleiner Druckunterschiede. Das Princip dabei ist folgendes. Zwei senkrechte Röhre, die sogenannten Druckröhre, sind oben und unten durch Röhren verbunden, und außerdem ist in die obere Verbindung eine Communication mit der äußeren Atmosphäre eingeschaltet. Es war so für gleichen Druck in den Druckröhren gesorgt. Die untere Verbindung enthielt den Meßapparat. Dieser bestand aus einem schwach geknickten Rohr von etwa 3 bis 3.5 mm Weite, welches mit einem mindestens 200 bis 300 mm langen sehr leicht beweglichen Flüssigkeitsfaden gefüllt war. Dieser befand sich in einem Wasserbade mit planparallelen Wänden dicht vor einer Millimeterscala. Das eine Ende des Fadens wird mit einem Mikroskop beobachtet, welches auf derselben Platte mit der Röhre steht, jedoch hin und her geschoben werden kann. Die Platte ist um eine in conischen Spitzen gelagerte Drehaxe drehbar und kann durch eine eingetheilte Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden. Die beiden Enden dieser Libelle sind durch ein genau horizontales Capillarsystem mit den unteren Enden der Druckröhre verbunden, so daß die Libelle

1) Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 16. März 1888 und Wied. Ann. 34. S. 790. 1888. Ferner Wied. Ann. 56. S. 609. 1895.

in die oben genannte untere Verbindung derselben eingeschaltet ist. Außerdem ist durch zwei Röhren eine Umschaltung der Verbindungen ermöglicht, so daß die linke Druckröhre einmal mit dem linken und einmal mit dem rechten Ende der Libelle verbunden werden kann und ebenso die rechte.

Die Benutzung des Instruments ist nun sehr einfach. Es seien in den Druckröhren verschiedene spezifische Gewichte der Füllung vorhanden, hervorgerufen entweder durch Temperaturänderungen, verschiedene Füllungen, barometrische Unterschiede u. dgl. Z. B. sei links das spezifische Gewicht größer wie rechts, so wird der Flüssigkeitsfaden, infolge des größeren Bodendruckes des Gases links, nach rechts verschoben. Man kann nun entweder die Verschiebung selbst ablesen, oder durch Verschiebung des Mikroskops bestimmen oder, was dasselbe leistet durch Senkung oder Hebung der ganzen Platte mit Hilfe der Mikrometerschraube compensiren. In letzterem Falle kehrt man die Verbindungen nach der ersten Beobachtung um, dann verschiebt sich der Flüssigkeitsfaden in der entgegengesetzten Weise und man hat in entgegengesetzter Richtung zu compensiren. Dabei mißt man die doppelte Verschiebung, erreicht also die doppelte Genauigkeit. Ist die Schraubendrehung  $\Delta z$ ,  $\Delta p$  die Druckdifferenz,  $\varphi$  der Drehungswinkel der Platte bei einer Umdrehung der Meßschraube um je ein Theilungsintervall,  $\lambda$  die horizontale Entfernung der beiden Kuppen und  $\sigma$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, so ist

$$\Delta p = \lambda \sigma \frac{\varphi}{2} \Delta z$$

wozu allerdings noch einige Correctionen unbedeutender Größenordnung kommen. Bei dem Töpler'schen Apparate betrug

$$\frac{\varphi}{2} = 0.000001263, \text{ und zwar war diese Zahl bis auf die}$$

letzte Ziffer genau.

Die Compensationsmethode namentlich ist außerordentlich bequem. Man bedarf nicht der Kenntniß des Knickungswinkels und der Prüfung der Geradheit der Rohrschenkel. Verschiedenheiten des Querschnitts der Röhren haben keinen Einfluß und endlich ist der Einfluß der Wärmeausdehnung der Meßflüssigkeit eliminirt. Das Wasserbad hat im Wesentlichen den Zweck, eine

ungleichmäßige Verdampfung der Libellenflüssigkeit auf beiden Seiten und dadurch entstehende Verschiedenheit der specifischen Gewichte des Gases in den Libellenschenkeln zu verhindern. Wesentlich ist nur die genaue Horizontalstellung des Capillarsystems.

Die Meßflüssigkeit ist Äylol.

Mit diesem Apparate hat M. Töpler, der Sohn des vorigen, zwei interessante Untersuchungen angestellt. Die eine bezieht sich auf Windwogen.<sup>1)</sup> Es ist in diesem Jahrbuche von solchen Erscheinungen schon die Rede gewesen.<sup>2)</sup> Solche Windwogen sind aber außer von Finsterwaller und Sohnde auch noch anderwärts z. B. in Oberitalien des öfteren beobachtet worden. Sie entstehen durch übereinander gelagerte, scharf getrennte, verschieden warme und somit auch verschieden schwere Luftschichten, die sich in verschiedener Richtung bewegen und so durch ihre gegenseitige Reibung Wellen erzeugen. Auch Helmholtz hat verschiedentlich dieser Windwogen gedacht und sie theoretisch nachgewiesen.

Die Drucklibelle wurde zur Beobachtung derselben ein wenig abgeändert. Es wurde die Libelle an einer Seite mit einem offenen genau horizontalen Rohr versehen, an das andere Ende war ein weites Rohr angesetzt. Dieses letztere sei zunächst geschlossen gedacht und zur Wärmeisolation gut in Baumwolle eingewickelt. Es werden somit die Druckrohre und das ganze Capillarsystem gar nicht verwendet.

Bei dieser Anordnung wird jede Luftdruckschwankung durch Verschiebung des Äylolsadens angezeigt. Es lassen sich so sehr kleine Aenderungen messen, denn es entsprach bei den Dimensionen, die Töpler anwandte, einer Kuppenverschiebung um einen Theilstrich des Mikroskops (deren 60 auf den Millimeter kommen), eine Luftdruckänderung von  $\frac{1}{80}$  mm Quecksilberdruck. Da so das Instrument auch gegen kleine Temperaturänderungen zu empfindlich gewesen wäre und es weniger auf absolute Messungen der Schwankungen, die bei der raschen Veränderung derselben ohnehin unmöglich gewesen wären, als auf Beobachtung von regelmäßigen Oscillationen ankam, setzte Töpler an das weite

1) Wied. Ann. 57. S. 472. 1896.

2) Dieses Jahrb. XXXI. S. 215. 1895.

in Baumwolle gepackte Rohr eine genau horizontale Capillare von 43 cm Länge und 0.00379 qcm Querschnitt. Durch diese gleichen sich zwar Druckschwankungen langsam aus, aber für die rasch wechselnden Aenderungen fand ein Ausgleich nicht statt.

Das Volum der weiten Röhre, das also hier als abgesperrt anzusehen ist, durfte nicht zu groß genommen werden, weil sonst durch locale Einflüsse Störungen auftreten. So machte sich bei einem Volum von 11 cem jedes rasche Oeffnen und Schließen von Thüren selbst in 30 m Entfernung auch durch andere verschlossene Thüren hindurch bemerkbar. Bei einem Volum von 180 cem gab jedes Gehen durch offene Thüren der Nachbarschaft einen Ausschlag, ja sogar die Luftdruckänderungen, veranlaßt durch Gehen in einem Zimmer über dem Beobachtungsraum, gaben Ausschläge in dem auf erschütterungsfreiem Isolirpfeiler aufgestellten Apparate.

So war es auch unmöglich in freier Luft zu beobachten, da die Richtung der Stöße der bewegten Luftmassen hier hätte störend wirken müssen. Es wurde also im Laboratoriumszimmer beobachtet, das durch die Undichtigkeiten der Fenster und durch die geöffnete Ventilation mit der freien Atmosphäre in Verbindung stand.

Die regelmäßigen Oscillationen sind nun nicht immer zu finden, sondern sind direct Ausnahmen. In der Regel sind die Luftdruckschwankungen unregelmäßig. Es wurde im Ganzen 420 Min. beobachtet und nur während 50 Min. Oscillationen gefunden. Wahrscheinlich hat die Lage des Beobachtungsraums im Innern einer großen Stadt (Technische Hochschule in Dresden) einen Einfluß auf die Oscillationen ausgeübt.

Es erfolgten 23 Einzelablesungen in der Minute. Von den 8 Diagrammen Töpler's seien nur 2 wiedergegeben. Die Zeiten sind die Abscissen, alle Minuten ist ein Verticalstrich gezogen. Die Ordinaten sind die Ruppenstände nach Theilstrichen (1 Theilstr. =  $\frac{1}{80}$  mm Quecksilberdruck). Wegen der Umkehrung des Mikroskopbildes bedeuten zunehmende Ordinaten abnehmende Luftdrucke.

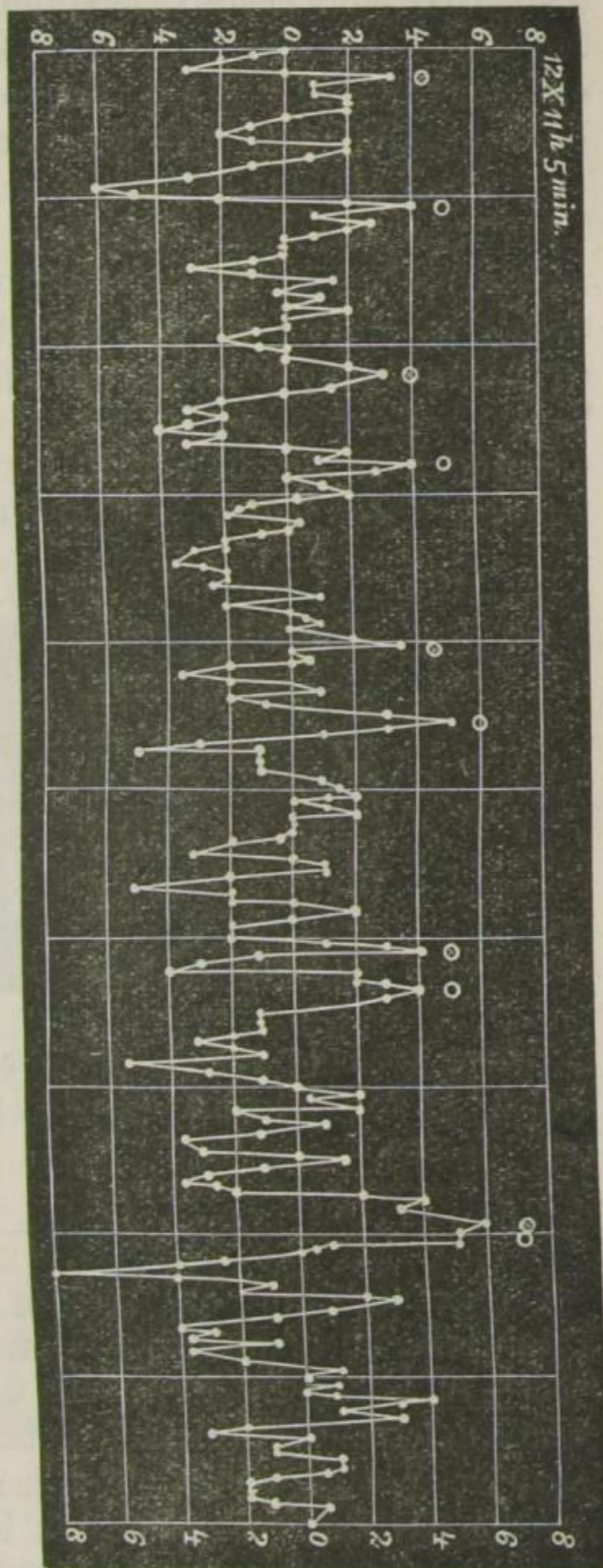
Die Diagramme erinnern an die Diagramme von Schwebungen und Combinationstönen. Fig. 5 zeigt dies deutlich. Hier war sowohl während 10 vorangehender als während 20 folgender Minuten keine Regelmäßigkeit zu constatiren. Fig. 4



zeigt die Superposition zweier Wellen. Die Perioden sind durch Kreise bzw. Kreuzchen markirt. Man sieht deutlich wie eine besonders große Amplitude entsteht an der Stelle, an welcher die erste Welle die zweite einholt

Ferner weist M. Töppler<sup>1)</sup> auf die Verwendbarkeit der Methode zur Gas- und Dampfdichtenbestimmung hin. Er bringt zu diesem Zwecke die beiden Druckrohre dicht nebeneinander und umschließt sie mit einem Mantel, der durch Wasserfüllung oder durchströmenden Dampf beide Röhren auf gleiche Temperatur bringt. Man füllt dann das eine Rohr mit dem zu untersuchenden Gas oder Dampf, das andere läßt man mit Luft gefüllt. Hier darf man natürlich die beiden Röhren nicht mehr direct verbinden, sondern man läßt von jeder eine genau horizontale, möglichst lange Capillare ausgehen und in die freie Luft enden. Die beiden Enden müssen dicht nebeneinander liegen, um locale Störungen zu vermeiden. Die Länge der Capillare verhindert das Eindiffundiren von Luft während

Fig. 4.

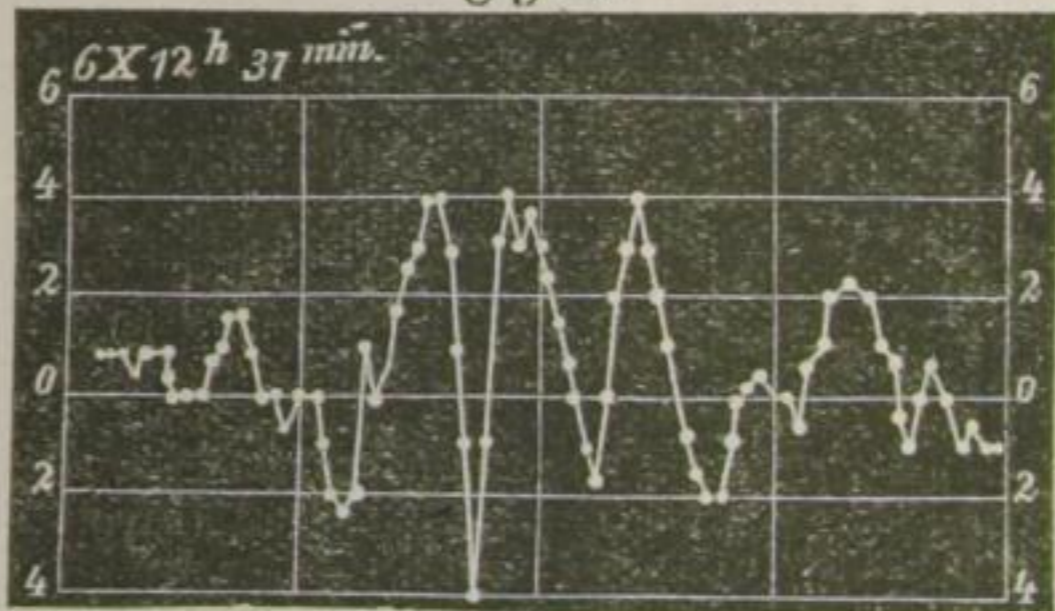


1) Wied. Ann. 57. S. 311. 1896.

einer Bestimmung. Uebrigens kann man durch bloßes Umstellen der Hähne sofort neues Gas einfüllen und das Capillarsystem von Äylol befreien. Etwaige Fehlerquellen werden genau untersucht und es zeigt sich, daß die Methode sehr leistungsfähig ist, namentlich wenn man die Compensationsmethode anwendet.

Eine Vereinfachung der Formel ergibt folgende Abänderung des Verfahrens. Man füllt das eine Rohr, z. B. das linke, mit einem Gas von genau bekanntem specifischen Gewicht und ermittelt die Anzahl der Schraubentheile, um welche die Mikrometerschraube zur Compensation gedreht worden ist. Diese Zahl sei  $\Delta z_1$ . Sodann füllt man dasselbe linke Rohr mit dem zu untersuchenden Gas und erhält bei der Compensation  $\Delta z$  Schraubentheile. Ist dann  $S$  das gesuchte specifische Gewicht,  $S_1$  das

Fig. 5.



specifische Gewicht des zuerst in das linke Druckrohr gefüllten Gases,  $S_0$  das specifische Gewicht des Gases im andern Druckrohr, so ist

$$S = S_0 + (S_1 - S_0) \frac{\Delta z}{\Delta z_1}.$$

Hier sind also alle Größen verschwunden, die von der Drucklibelle allein abhängen, wie  $g$ , oder die Differenz der Höhen in beiden Schenkeln, alle Correctionen für Temperaturunterschiede, Unterschiede der Oberflächenspannung, das specifische Gewicht des Äylols u. s. w. Die Formel enthält also nur die specifischen Gewichte der beiden Vergleichsgase in den Druckrohren und die direct abgelesenen Zahlen an der Meßschraube. Es hat sich gezeigt, daß für die Bestimmung einer Gasdichte bis zum Werthe 2 Luft und Kohlensäure als Versuchsgase ausreichen.

Töpler giebt die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kohlensäure, welche noch nicht mit dieser letzten Verbesserung ausgeführt worden ist und auch sonst unter ungünstigen Verhältnissen stattfand, da nach derselben noch einige kleine Verbesserungen am Apparate vorgenommen wurden. Es ergaben sich die Werthe von  $\Delta z$  für vier Einzelbeobachtungsätze im Mittel

zu: 2185·34; 2183·36; 2185·17; 2183·83.

Das Gesamtmittel  $\Delta z = 2184·4$  ist sicher bis auf eine Einheit, d. h. bis auf mindestens  $\frac{1}{2000}$  seines Werthes. Die vier specifischen Gewichte für die Beobachtungsätze waren  
0·0019599; 0·0019592; 0·0019598; 0·0019594  
oder im Mittel:

0·0019596.

Dieser etwas kleine Werth rührt davon her, daß die Kohlensäure nicht gereinigt war. Mit reiner Kohlensäure ergab sich

0·0019703,

ein Werth, der sich von dem Werthe Regnault's um nur 0·000007 unterscheidet.

Die zur Messung nöthige Gasmenge kann sehr klein sein, da ein kleiner Werth des Querschnitts im Druckrohr sehr günstig ist. Bei der mitgetheilten Bestimmung betrug die Kohlensäuremenge nur etwa 100 mg. Diese Menge läßt sich bei Druckrohren von 1 qmm Querschnitt bis auf etwa 1·5 mg reduciren. Die Zahlen zeigen aber, daß noch  $\frac{1}{2000}$  der Länge der angewandten Gasäule eine merkliche Libellenanzeige giebt. Dieses Säulenstück besitzt aber nur eine Masse von  $\frac{1}{1300}$  mg.

Um die Verkürzung des Äylolsadens durch Verdunstung zu vermeiden, hat Töpler an beiden Enden der Libelle kleine Kugeln mit einigen Tropfen Äylol angebracht, sodaß über den Enden des Äylolsadens sich stets gesättigter Dampf befindet.

#### Akustik.

Ueber Fortpflanzung des Schalls in verschiedenen Gasen und Dämpfen, in Röhren von verschiedenem Durchmesser und bei verschiedenen Tonhöhen hat Webster Low<sup>1)</sup> Versuche angestellt. Er

1) Wied. Ann. 52. S. 640. 1894.

benutzte dazu eine Röhre, die am offenen Ende ein seitliches Rohr trug, von dem ein Gummischlauch ins Ohr führte. Unten war die Röhre durch Wasser verschlossen, das oben einen Schwimmer aus Kork trug. Das Niveau konnte gesenkt und gehoben werden durch Senken und Heben einer Wasserflasche, die durch einen Schlauch mit dem unteren Ende der Röhre in Verbindung stand. Die Röhre wurde durch eine Stimmgabel zur Resonanz gebracht. Befand sich an dem zum Ohr führenden Ansatzstück ein Bauch, so erschien dort ein Tonminimum, war dagegen ein Bauch am Ende der Röhre, so entstand eine größere Dichtigkeitsänderung am Ansatzstück und somit ein Maximum des Tons. Die Differenz zwischen zwei auf einanderfolgenden Maximis oder Minimis ist eine halbe Wellenlänge. Hieraus wurde die Fortpflanzungsgeschwindigkeit berechnet. Zur Erregung der Resonanz wurden die Stimmgabeln  $e_1$ ,  $e_1$ ,  $g_1$ ,  $e_2$  benutzt. Später wurde noch  $e_3$  hinzugezogen. Es ergab sich

1) für atmosphärische Luft:

Die Schallgeschwindigkeit in engeren Glasröhren ist kleiner als in freier Luft, wächst aber mit dem Durchmesser und mit der Tonhöhe.

Die Verzögerung, die die Schallgeschwindigkeit in engeren Glasröhren erleidet, ist umgekehrt proportional dem Durchmesser und der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl. Es gilt also die Formel (nach Kirchhoff):

$$a - v = \frac{\gamma}{2 r \sqrt{\pi r}}$$

wenn  $a$ , die wahre Schallgeschwindigkeit, gleich 330.582 m,  $\gamma$  die Constante für Reibung und Wärmeleitung, gleich 0.007989 gesetzt wird,  $v$  die gesuchte Fortpflanzungsgeschwindigkeit und  $r$  die Schwingungszahl ist.

Das Verhältniß der specifischen Wärme für Luft ergibt sich  $k = 1.3968$ .

2) für Kohlensäure:

Die Kirchhoff'sche Formel für die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Röhren gilt auch für Kohlensäure, wenn die Geschwindigkeit im freien Gase gleich 257.03 m und  $\gamma = 0.004577$  gesetzt wird.

Das Verhältniß der specifischen Wärmen bei Kohlensäure ist  $k = 1,2914$ .

Für Wasserstoff haben sich keine Resultate ergeben.

Da sich später ergab, daß die Stimmgabeln nicht die richtigen Schwingungszahlen hatten, so wurden nach entsprechender Correctur folgende Werthe gefunden: Luft =  $330,88$  m; Kohlensäure =  $257,26$  m; Wasserstoff =  $1237,6$  m (?), Aetherdampf =  $175,93$  m.

Ueber die Abnahme der Schallstärke mit der Entfernung lagen bisher nur zwei Arbeiten vor, die eine ältere von Bierordt, die zweite jüngere von Wien.<sup>1)</sup> Der erstere setzte die ganze physikalische Welt in Erstaunen durch seine Versuche, experimentell zu beweisen, daß die Schallstärke im directen Verhältniß mit der Entfernung abnimmt, daß also das Gesetz von der Abnahme mit dem Quadrate der Entfernung, welches doch für jede andere Kraft gilt, falsch sei. Wien fand dieses Gesetz im Allgemeinen bestätigt und nur geringe Abweichungen, die er auf Reibungswiderstände zurückführte. Die beiden Untersuchungen widersprechen sich also direct. Nun hat Schäfer<sup>2)</sup> eine Untersuchung der Frage vorgenommen. Seine Methode war folgende.

Es sei die Hörweite, d. h. die Entfernung, auf der eben noch ein Ton zu hören ist, für eine Schallquelle  $d$ , für eine zweite von derselben Beschaffenheit aber anderer Intensität  $d_1$ . Dann muß einem Punkte  $A$  der Strecke  $d$  ein Punkt  $A_1$  der Strecke  $d_1$  entsprechen, sodaß in beiden Punkten gleiche Intensitäten herrschen. Die Abstände der Punkte  $A$  und  $A_1$  von den Schallquellen seien  $b$  und  $b_1$ , dann muß sich  $b_1$  aus  $b$ ,  $d$  und  $d_1$  finden lassen. Wenn nun nach Bierordt die Schallstärke proportional mit der Entfernung abnimmt, d. h. auf jede Längeneinheit das gleiche Quantum Schallstärke entfällt, so muß  $A$  von der Hörweite für die erste Schallquelle ebensoweit entfernt sein, wie  $A_1$  von der Hörweite für die zweite. Also muß sein

$$d - b = d_1 - b_1$$

oder  $b_1 = d_1 - d + b$ , ( $d < d_1$ ).

Nach dem quadratischen Gesetz würde die Formel lauten

1) Vgl. d. Jahrb. 26. S. 123. 1890.

2) Wied. Ann. 57. S. 785. 1896.

$$b_1 = d_1 \frac{b}{d}$$

Denn bezeichnet man die Hörweiten mit  $S$  und  $S_1$ , so müßte für die Intensitäten gelten

$$\begin{aligned} I_A : I_S &= d^2 : b^2 \\ \text{und} \quad I_{A_1} : I_{S_1} &= d_1^2 : b_1^2 \\ \text{oder, da ja } I_A &= I_{A_1} \text{ und } I_S = I_{S_1} \text{ sein soll} \\ d^2 : b^2 &= d_1^2 : b_1^2, \end{aligned}$$

woraus die obige Formel folgt.

Es wurde nun  $b_1$  auf folgende Art bestimmt. Im gemessenen Abstände vom Ohr wurde eine ganz gleichmäßig tickende Taschenuhr aufgestellt und dann ein, von dem Induktionsstrom eines du Bois'schen Schlittenapparates durchflossenes Telephon, dessen Hörweite  $d$  vorher festgestellt war, von der Uhr her dem Kopfe genähert, bis das Uhrtickeln neben dem Telephonsummen eben nicht mehr gehört wurde. Dasselbe Verfahren wurde wiederholt, nachdem die Hörweite des Telephons auf  $d_1$  gesteigert worden war. Der erste Abstand des Telephons vom Ohr sei  $b$ , der zweite  $b_1$ . Denn es sind zwei qualitativ gleiche akustische Empfindungen, welche nach einander dieselbe dritte eben verdecken auch als quantitativ gleich anzusehen, und es müssen ihnen auch gleiche physikalische Intensitäten am äußeren Ohre entsprechen, oder es herrscht auf der „Hörstrecke“  $d$  im Abstände  $b$  dieselbe Intensität, wie auf der „Hörstrecke“  $d_1$  im Abstände  $b_1$  vom Telephon.

Das Telephon wurde dem unbewegten Kopfe derart genähert, daß der Experimentirende über die Entfernung des Telephons im Unklaren blieb. Die Differenzen der Einzelversuche waren geringer als 10 cm, während die Entfernungen nach Metern maßen.

Es ergab sich zunächst die Unhaltbarkeit der Bierordt'schen Theorie. Z. B. fand sich für eine Entfernung des Ohres und der Uhr von 6 m :  $d = 6$  m,  $b = 1$  m,  $d_1 = 9$  m,  $b_1 = 1.45$  m. Das Bierordt'sche Gesetz hätte  $b_1 = 4$  m ergeben, das quadratische  $b_1 = 1.5$  m. Für  $d_1 = 12$  m war  $b_1$  nach dem Versuch gleich 1.83 m, nach dem quadratischen Gesetz gleich 2 m, nach Bierordt gleich 7 m.

Dagegen galt aber das quadratische Gesetz auch nicht.

Es ergab sich nämlich bei 6 m Entfernung des Ohrs von der Uhr

|                   |                      |                     |                        |
|-------------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| $d = 2 \text{ m}$ | $b = 0.16 \text{ m}$ | $d_6 = 8 \text{ m}$ | $b_6 = 1.31 \text{ m}$ |
| $d_1 = 3 =$       | $b_1 = 0.41 =$       | $d_7 = 9 =$         | $b_7 = 1.45 =$         |
| $d_2 = 4 =$       | $b_2 = 0.63 =$       | $d_8 = 10 =$        | $b_8 = 1.58 =$         |
| $d_3 = 5 =$       | $b_3 = 0.83 =$       | $d_9 = 11 =$        | $b_9 = 1.71 =$         |
| $d_4 = 6 =$       | $b_4 = 1.00 =$       | $d_{10} = 12 =$     | $b_{10} = 1.83 =$      |
| $d_5 = 7 =$       | $b_5 = 1.16 =$       | $d_{11} = 13 =$     | $b_{11} = 1.94 =$      |

Nach dem quadratischen Gesetze hätte sich hier  $b : b_1 : b_2 : b_3 = 2 : 3 : 4 : 5$  verhalten müssen. Es ist aber:

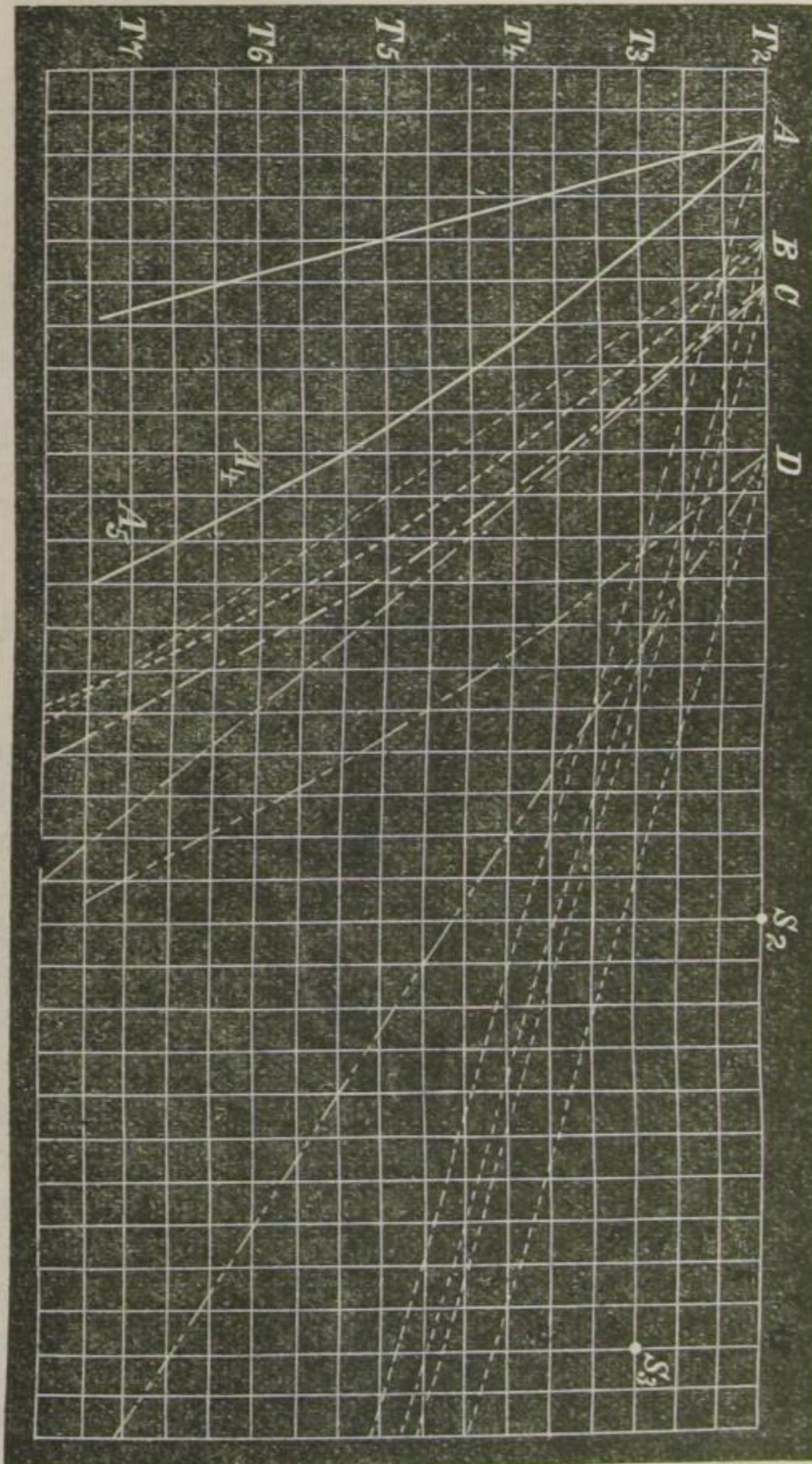
|                        |               |                                                                                 |
|------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $b : b_1 = 2 : 5.12$   | statt $2 : 3$ | } ↑ in der Pfeilrichtung zunehmende<br>Abweichung vom quadratischen<br>Gesetze  |
| $b_1 : b_2 = 3 : 4.61$ | = $3 : 4$     |                                                                                 |
| $b_2 : b_3 = 4 : 5.27$ | = $4 : 5$     | } ↓ in der Pfeilrichtung zunehmende<br>Abweichung vom quadratischen<br>Gesetze. |
| $b_3 : b_4 = 5 : 6.02$ | = $5 : 6$     |                                                                                 |
| $b_4 : b_5 = 6 : 6.92$ | = $6 : 7$     | } also Gültigkeit des quadratischen Gesetzes                                    |
| $b_5 : b_6 = 7 : 7.91$ | = $7 : 8$     |                                                                                 |
| $b_6 : b_7 = 8 : 8.86$ | = $8 : 9$     |                                                                                 |

Also sieht man, daß die Schallintensität in der Nähe der Schallquelle (Telephon) langsamer abnimmt, als mit dem Quadrate des Abstandes. Mit wachsender Entfernung geht die Abnahme immer rascher vor sich, sodaß in der Proportion  $b_3 : b_4$  das quadratische Verhältniß erreicht und von da an zunehmend überschritten wird.

Dies ergibt folgende graphische Darstellung (Fig. 6.). Es bedeutet dabei  $T_2$  die Strecke von 2 m, längs welcher das Telephon bei  $d = 2 \text{ m}$  hörbar ist. Das entsprechende bedeuten dann  $T_3, T_4$  u. s. w. Dann ist  $S_2$  die Hörweite = 2 m, da der Abstand zweier Linien 10 Centimeter bedeuten soll. Die Punkte A, B, C, D bedeuten verschiedene Abstände  $b$  des Ohrs vom Telephon, also  $A = 16 \text{ cm}$ ,  $B = 40 \text{ cm}$ ,  $C = 50 \text{ cm}$ ,  $D = 90 \text{ cm}$ . Die vom Punkte A ausgehende mittlere Curve verbindet alle die den Telephonen  $T_2, T_3, T_4$  u. s. w. zugehörigen Punkte ( $b_1, b_2$  u. s. w.), in denen dieselbe Intensität herrscht wie in A, nach den Versuchen Schäfers. Die rechts davon liegende Linie giebt die Punkte gleicher Intensität nach Vierordt, die links nach dem quadratischen Gesetze. Bei der A-Curve Schäfers nimmt also der Schall mit einer zwischen der ersten und zweiten liegenden Potenz ab, die B-Curve nähert sich bereits

der quadratischen, die C-Curve fällt fast mit ihr zusammen, die D Curve fällt schon darüber hinaus.

Fig. 6.

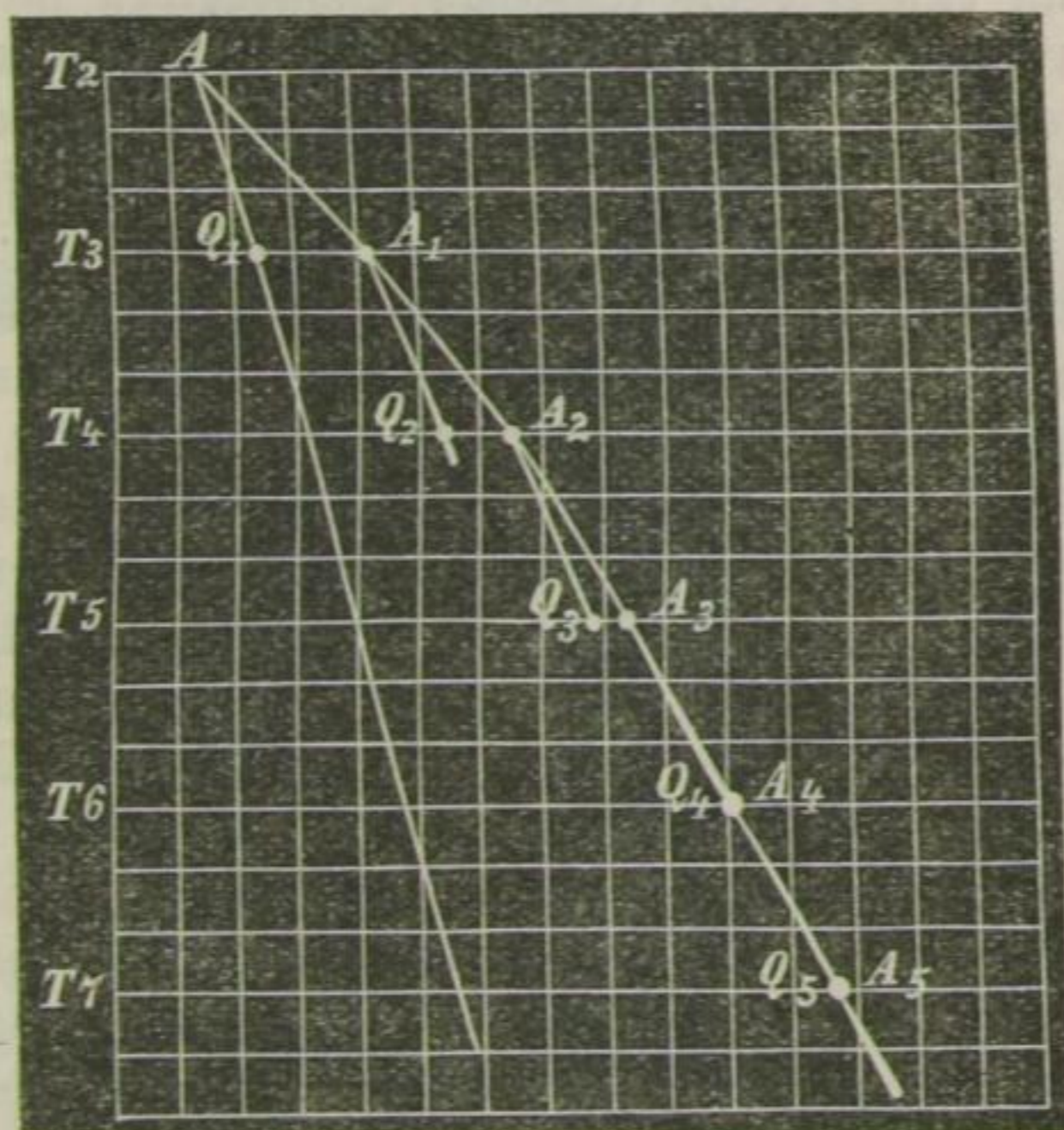


Dies stimmt übrigens mit Wien, welcher eine etwas schnellere Abnahme der Tonstärke fand, als es die Theorie



verlangt. Aus seinen Tabellen geht auch hervor, daß die Abweichung vom quadratischen Gesetz langsam wächst. Seine Versuche liegen also alle jenseits des Punktes, in welchem das quadratische Gesetz gilt. Die Verhältnisse werden auch durch Fig. 7. sehr gut illustriert. Die Curve rechts ist die Curve A der Fig. 6. Die gleiche Intensität wie A hat nach Schäfer der Punkt  $A_1$  auf Strecke  $T_3$ , nach dem quadratischen Gesetz  $Q_1$ ; ebenso gilt dies für  $A_2$  und  $Q_2$  auf Strecke  $T_4$ ,  $A_3$  und

Fig. 7.



$Q_3$  auf  $T_5$  u. s. w. Man sieht deutlich, wie die Winkel immer spitzer werden, bis  $A_5$  und  $Q_5$  zusammenfallen. Also stellt  $A_4 A_5$  die Strecke der Gültigkeit des quadratischen Gesetzes dar.

Die Untersuchungen waren im Zimmer ausgeführt; Reflexionen an den Wänden waren der Complicirtheit der verwendeten Geräusche wegen schon unwahrscheinlich und außerdem durch passende Bekleidung der Wände ausgeschlossen. Wien hatte im Freien operirt und war durch Luftzug, Winde und allerhand Geräusche gestört worden.

Im 18. Jahrgang dieses Jahrbuchs S. 131 ist bereits ein Instrument beschrieben, welches jetzt von seinem Erfinder

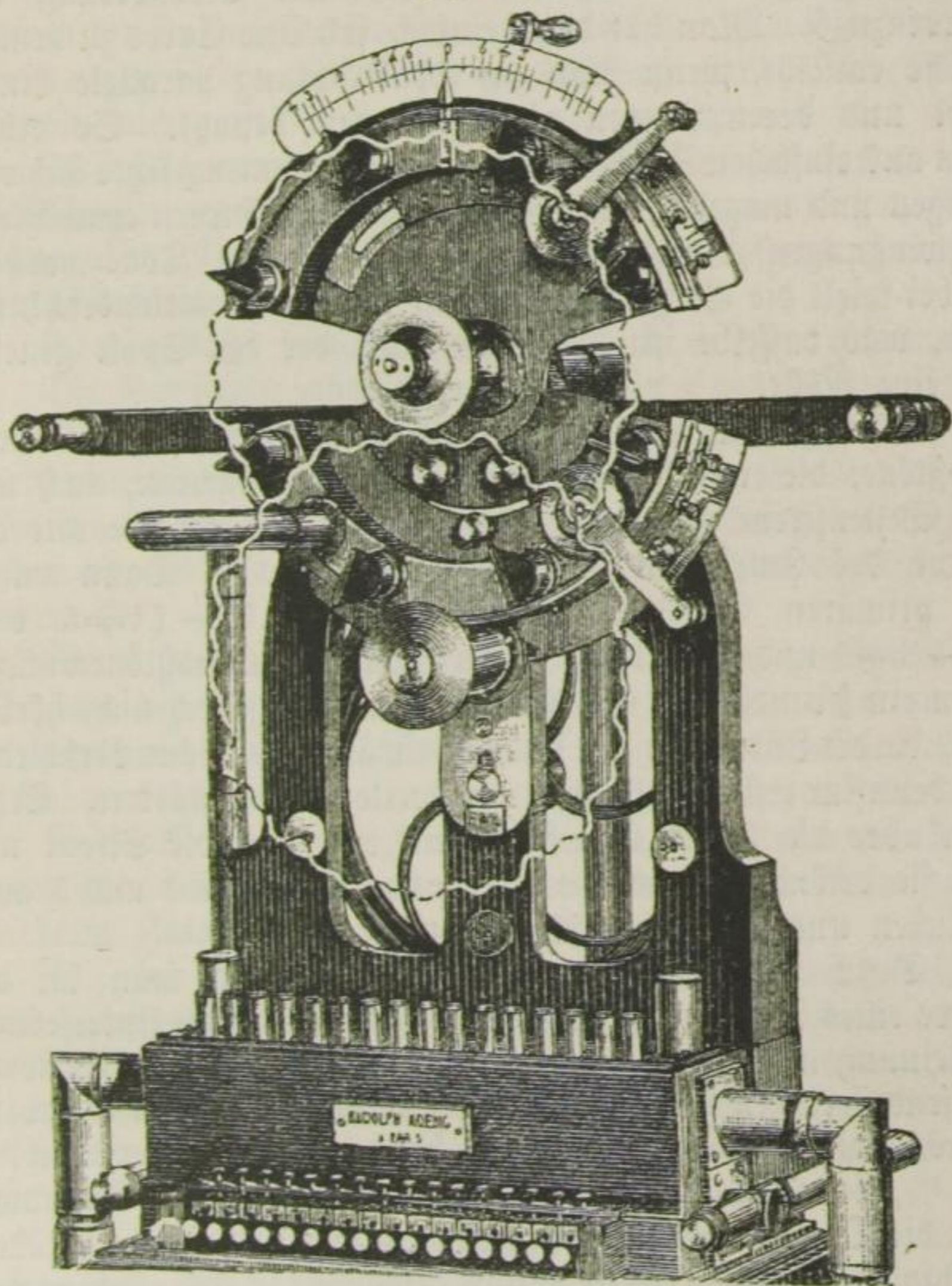
vervollkommnet und im größeren Maßstabe ausgeführt worden ist. Es ist das die Wellensirene von R. König in Paris. Mit der älteren Construction sind eine Anzahl Versuche und wichtige Untersuchungen bereits angestellt worden, jetzt ist das verbesserte Instrument im Stande, eine ganz außerordentlich große Mannigfaltigkeit von Klängen hervorzurufen.<sup>1)</sup> Der Grundgedanke ist der, daß man die Schwingungscurve eines Klanges auf einer Scheibe mehrmals hintereinander ausschneidet und gegen diese aus einem Spalt einen Luftstrom blasen läßt. Man kann entweder die einzelnen Sinuscurven für die harmonischen Töne gesondert anblasen, oder die Zusammensetzung der Curven am Rande einer Metallscheibe ausschneiden und diese anblasen. In beiden Fällen erhält man dasselbe Resultat. Den Apparat selbst zeigt Fig. 8. Wir sehen zwei parallele Axen unter einander angebracht. In der Figur ist die untere leer, die obere trägt zwei Kreissectoren mit je vier Windspalten, welche um  $\frac{1}{8}$  der vollen Umdrehung von einander abstehen. Jeder dieser Sektoren ist durch eine an der rechten Seite sichtbare Kurbel mit Zahnrad in beliebigen Grenzen zwischen  $\pm 60^\circ$  drehbar. Man kann die Sektoren aber auch feststellen, oder ihre Bewegung nach beiden Seiten hin begrenzen, um plötzlich von einer Stellung in die andere gehen zu können. Der obere Sektor ist außerdem noch einmal um  $135^\circ$  drehbar und seine Stellung wird durch einen Zeiger an der oben sichtbaren Theilung angegeben, welche nach Bruchtheilen von  $\frac{1}{8}$  ausgeführt ist ( $2 = \frac{1}{16}$  u. s. w.). Der untere Sektor kann losgeschraubt und an der unteren Ase befestigt werden, um gleichzeitig zwei Wellenscheiben anblasen zu können. Es kann jedoch auch die obere Ase verlängert werden, sodaß beide Scheiben auf derselben Ase 14 cm von einander entfernt aufgesetzt werden können. Man ist dann sicher, daß sie genau isochron laufen.

König untersucht alle möglichen Einflüsse, welche auf eine reine Tonbildung etwa störend wirken könnten und findet sie belanglos. Nur die Breite des Spaltes ist von wesentlichem Einfluß. Vergrößert man nämlich einen unendlich feinen Spalt bis zur Länge der Sinuscurve, so erhält man eine wachsende Amplitude, welche bei der Spaltbreite von der halben Wellen-

1) Wied. Ann. 57. S. 339. 1896.

länge ihr Maximum erreicht und bei der Breite von der ganzen Wellenlänge wieder gleich Null wird. Es läßt sich dies durch verstellbare Spalte leicht nachweisen. Dies Gesetz wird namentlich

Fig. 8.



dann von Einfluß, wenn außer dem Grundton noch andere Töne gleichzeitig erklingen sollen, also eine zusammengesetzte Curve angeblasen wird. Es wird dann die Intensität einzelner Bestandtheile theils stärker, theils schwächer, sodaß der Klang eine

ganz andere Färbung bekommt. Man muß also entweder bei der Herstellung der Curven Correcturen an den Amplituden anbringen oder die Spaltbreite so eng nehmen, daß sie nicht mehr von Einfluß ist.

Neigungen des Spaltes wirken wie Veränderung des Curvenzugs. Man hat dann einfach sich eine Curve zu denken, welche entsteht, wenn man zur Spaltrichtung parallele Linien zieht und deren Längen als Ordinaten benutzt. So erhält man aus einfachen Sinusschwingungen zusammengesetzte Schwingungen und umgekehrt kann man aus den Curven combinirter Schwingungen durch Spaltenneigung einfache Töne machen. Dabei spielt die Größe der Neigung und die Rotationsrichtung, oder, was dasselbe ist, die Seite, nach der der Spalt geneigt ist, eine Rolle.

Rönig hat nun Versuche über die von ihm entdeckten Stoßtöne, die er früher an Stimmgabeln beobachtete, auch mit der Wellensirene angestellt. Er benutzte eine Scheibe mit der Curve des Intervalls  $8:11$  oder mit  $8:13$ . Dann waren die primären Stoßtöne  $11-8=3$  und  $16-11=5$  oder  $13-8=5$  und  $16-13=3$ . Aus den beiden Stoßtönen mußte dann ein secundärer  $5-3=2$  entstehen, der jedoch nicht hörbar war, da die Intensität der beiden primären Stoßtöne verschieden ist, denn im ersten Fall ist 3, im zweiten 5 der stärkere. Setzte man aber die beiden Scheiben gleichzeitig auf die Sirene und ließ sie ertönen, so wurden die Intensitäten von 3 und 5 ausgeglichen und 2 erschien sofort deutlich.

Durch Drehung des einen Sektors kann man bei der Curve eines Intervalls, Accords oder Klanges auch Interferenzerscheinungen hervorbringen, weil dann die beiden Sektoren Phasendifferenzen hervorrufen. So mußte z. B. beim Octavenintervall die Octave verschwinden bei den Phasendifferenzen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$ , der Grundton dagegen bei  $\frac{1}{2}$ . Weder der Grundton noch die Octave verschwinden jedoch in den betreffenden Fällen vollständig, sondern werden nur geschwächt. Es werden eine ganze Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand beschrieben, die aber nie eine vollkommene Auslöschung, sondern nur eine relative Schwächung ergeben.

Die Frage, ob einfache Sinuscurven auch einfache Töne ergeben, wurde mit diesen Interferenzen entschieden, indem man

durch Phasenverschiebung den Grundton schwächte und die Obertöne verstärkte. Außerdem wurden Resonatoren angewendet. Es wurden stets Obertöne außer der Octave constatirt. Nur bei Verringerung der Windstärke verschwanden alle Obertöne mit Ausnahme der Octave. Es traten auch Unregelmäßigkeiten in der Intensitätsabnahme ein, die König auf Resonanzerscheinungen in den Windladen zurückführt, obwohl eine solche Resonanz nicht mit Bestimmtheit nachweisbar war.

Schließlich wurden eine ganze Reihe von Versuchen mit Vokalclängen gemacht, wobei besonders A, O und E gute Resultate gaben. Das erhaltene U war nicht befriedigend. I wurde nicht untersucht.

König faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen.

Die Amplitude eines Grundtones wie eines harmonischen Tones der Wellensirene wächst nach dem Sinusgesetze mit der Spaltenbreite, bis diese die halbe Länge der Curve des betreffenden Tones erreicht hat, und nimmt nach demselben Gesetze wieder ab, bis sie der ganzen Länge dieser Curve gleich geworden ist.

Wenn die Anblasespalte vor einer Curve geneigt wird, so erzeugt die Wellensirene einen Klang, welcher einer neuen Curve entspricht, deren Ordinaten die Länge der Geraden haben, welche parallel zur Spalte die ursprüngliche Curve schneiden.

Beim Anblasen der Curven, welche den Zusammenklang zweier Töne darstellen, beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie beim Zusammenklang zweier Stimmgabeltöne.

Die bei der Phasenverschiebung zweier Stimmgabeltöne eines harmonischen Intervalls entstehenden Tonschwankungen, wie auch der Einfluß der Phasendifferenz der harmonischen Töne auf die Klangfarbe, welche eine nothwendige logische Folge dieser Erscheinung ist, lassen sich beide mit der Wellensirene zur Wahrnehmung bringen.

Alle Interferenzerscheinungen, welche beim Zusammenklange zweier Tongemische mit verschiedenen Phasendifferenzen von der Theorie gefordert werden, lassen sich mit der Wellensirene, was die relative Intensität der einzelnen Töne zu einander anlangt, auf das Deutlichste darstellen. Jede geforderte absolute Auslöschung einzelner, oder auch ganzer Reihen von Tönen aus den Klängen, wird jedoch immer nur annähernd erreicht.

Der durch das Anblasen von Sinuscurven erzeugte Ton ist bei geringer Intensität und mittlerer Tonhöhe nur von einer leisen Octave begleitet, bei größerer Tiefe auch wohl noch außer dieser leisen Octave von einer noch schwächeren Duodecime. Bei sehr großer Intensität kann er aber von harmonischen Tönen begleitet sein, die, wenn auch nur sehr schwach, sich doch mitunter sogar bis zum fünften erkennen lassen.

Wenn man Vocalscurven anbläst, deren harmonische Bestandtheile bekannt sind, so findet man bei der Analyse ihrer Klänge in diesen dieselben Bestandtheile wieder; die größere oder geringere Deutlichkeit der Vocale, welche man dabei hört, hängt also hauptsächlich von der Treue der Curven selbst ab, und kann im Falle eines ungünstigen Resultats nicht der fehlerhaften Art ihrer Uebertragung in Luftschwingungen zugeschrieben werden.

Die König'sche Behauptung, daß die Phasenverschiebung die Klangfarbe ändere, steht mit der Helmholtz'schen Theorie der Klangwahrnehmungen in directem Widerspruch. Bekanntlich lehrt dieser, daß das Ohr jeden Klang analysire, d. h. ihn in seine einzelnen Bestandtheile zerlege, dieselben getrennt empfinde, aber durch das Gehirn wieder vereinige. Sonach muß es ganz gleichgiltig sein, ob die Phasen der einzelnen Bestandtheile verschoben werden oder nicht, da bei einem einfachen Ton eine Phasenverschiebung nichts ausmacht. Die Frage, wer hier recht hat, steht demnach im Brennpunkte des Interesses. Nun hat Hermann<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, in der er für Helmholtz eintritt und die König'schen Versuche widerlegt. Er hatte nur die ältere, kleine Wellensirene zur Verfügung, welcher sechs Curven beigegeben sind: I. alle Partialschwingungen sind vertreten mit den Phasendifferenzen 1. 0; 2.  $\frac{1}{4}$ ; 3.  $\frac{1}{2}$ ; 4.  $\frac{3}{4}$ ; II. Nur die ungeraden Partialschwingungen sind vertreten mit den Phasendifferenzen 5. 0 oder  $\frac{1}{2}$ ; 6.  $\frac{1}{4}$  oder  $\frac{3}{4}$ . Dabei sind die Curven 1 und 3 sowohl wie 2 und 4 Umkehrungen von einander, und zwar 1 und 3 derart, daß die Abscissen umgekehrt sind, also daß die Curve 1 im Falle 3 in umgekehrter Richtung gezeichnet ist, oder daß 1 und 3 Spiegelbilder zur Ordinatenaxe sind, und 2

1) Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie 56. S. 467. 1894.

und 4 derart, daß die Ordinaten umgekehrt sind, also daß sie als Spiegelbilder zur Abscissenaxe angesehen werden können. Auch die Fourier'schen Reihen, welche die Curven darstellen, ergeben diese Umkehrung. Nun hört man nach König beim Anblasen der Curve 2 den lautesten und schärfsten, bei 4 den schwächsten und sanftesten Klang, 1 und 3 stehen in der Mitte. Von den Curven 5 und 6 giebt letztere den schärferen Klang. König schließt daraus, daß die Phasenverschiebung die Klangfarbe ändert.<sup>1)</sup> Hermann findet die Beobachtungen vollkommen bestätigt, jedoch ist ihm auffallend, daß der Unterschied zwischen 2 und 4 so außerordentlich groß ist, während dagegen der Klang 5, in dem nur die ungeraden Theiltöne enthalten sind, kaum verschieden ist von 1 und 3, die doch alle Theiltöne enthalten. Sonach würde der Einfluß der Zusammensetzung nach Theiltönen verschwindend klein sein gegenüber der Phase; er vermuthete also, daß die Sirene vielleicht nicht im Stande sei, eine den Curven entsprechende Luftbewegung hervorzubringen. Er untersuchte daher die oben schon erwähnte Wirkung der Schrägstellung der Luftspalte und fand: „daß der Schall unter sonst gleichen Umständen am schärfsten ist, wenn die Spaltöffnung durch die Curve so plötzlich als möglich verdeckt oder freigelegt wird, und zwar wirkt das plötzliche Verdecken weit schärfer als plötzliche Oeffnung.“

Daß die Ordinatenumkehr (Curve 2 und 4) von keinem Einfluß sein kann, geht daraus schon hervor, daß das Ohr einen Klang, der nach Reflexion an den Wänden ins Ohr gelangt, also mit Phasenverschiebung, nicht anders empfindet, als wenn er direct gehört wird. Gegen den Einfluß der Abscissenumkehr führt Hermann einen Versuch mit dem Phonographen an, der sogleich besprochen werden soll. Die Klangverschiedenheit liegt also offenbar daran, daß die Wellensirene die Luftschwingungen nicht einfach nach dem Gesetze der angeblasenen Curven hervorrufft. Ob die von König bestrittenen Stauungen und Wirbelbewegungen störend wirken oder nicht, entscheidet Hermann

1) Abgesehen von der oben besprochenen Abhandlung König's, sind für diese Frage folgende Arbeiten desselben Verfassers zu nennen: Wied. Ann. 12. S. 344. 1881. Wied. Ann. 14. S. 374. 1881. Quelques expériences d'acoustique. Paris 1882. S. 157. 222 ff. Wied. Ann. 39. S. 403. 1890, sowie die unten citirte Abhandlung.

auch in einer späteren Arbeit (siehe unten) nicht. Es ist jedoch schwer einzusehen, daß solche nicht stattfinden sollten.

Hermann stellt nun folgenden Versuch mit dem Phonographen an. Er nimmt auf dem Wachscylinder Vocalflänge oder Musikstücke auf und zeigt, daß es für die Klangfarbe ganz gleichgiltig ist, in welcher Richtung der Phonograph gedreht wird. Bei Umkehrung der Rotationsrichtung werden aber die Phasen vollständig durcheinander geworfen. König bemerkt übrigens dasselbe für die Vocalcurven seiner Wellensirene.

Aber auch die Ordinatenumkehr läßt sich mit dem Phonographen nachprüfen. Läßt man nämlich die Uebertragung von der auf dem Wachscylinder eingegrabenen Curve auf die Membran einmal direct erfolgen, ein andermal durch einen kleinen Hebel, so wird im ersten Fall die Membran bei einer Vertiefung der Curve nach unten gezogen, bei einer Erhöhung nach oben gestoßen werden, bei Hebelübertragung erfolgt die Bewegung der Membran gerade umgekehrt. Trotzdem hört man nicht den geringsten Klangunterschied.

Endlich bringt Hermann einen Beweis mit Stimmgabeln für die Helmholtz'sche Theorie. Klingt ein Ton mit seiner Octave zusammen, so entstehen für die Phasenverschiebungen  $0$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$  vier verschiedene Curven a, b, c, d, von denen a und c in Abscissenumkehr (also wie oben 1 und 3), b und d in Ordinatenumkehr (wie oben 2 und 4) stehen. Von diesen Unterschieden ist nichts zu hören. Verstimmt man aber die Octave um  $p$  Schwingungen, so kehrt die Reihenfolge der Phasenverhältnisse a bis d  $p$  mal in der Secunde wieder. Dann müßten, wenn alle Phasenverschiebungen hörbar wären  $4p$  Klangabwechslungen auftreten, oder giebt man zu, daß c wie a und d wie b klingt, so müßten wenigstens  $2p$  Abwechslungen eintreten, also zweimal soviel Schwebungen, wie zwischen verstimmtter und reiner Octave, oder 4 mal soviel, wie zwischen verstimmttem Grundton und reinem Grundton. Man hört aber nur  $p$  Schwebungen, also nur soviel wie der erste Oberton des Grundtons, die Octave, mit der verstimmtten Octave giebt. Sie sind auch undeutlich, wenn die Octave stark angegeben wird, und werden erst dann deutlich, wenn die Octave so schwach erklingt, daß sie gleiche Intensität mit dem ersten Obertone des Grundtons hat. Also macht der Grundton an sich mit der Octave



an sich überhaupt keine Schwebungen, wie es sein müßte, wenn die Phase einen Einfluß hätte, sie besitzt ihn also nicht.

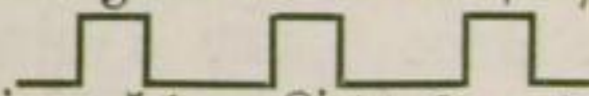
König wendet sich in einer Entgegnung<sup>1)</sup> zunächst gegen den letzten Versuch, und citirt Lord Kelvin, der auf Grund desselben Experiments auch zu Königs Schluß kommt. Er bemerkt: „Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Ohr zwischen den beiden Klängen bei der Coincidenz der Maxima und der Coincidenz der Minima (Curven b und d von Hermann), wie auch zwischen den beiden Klängen der Phasencoincidenz von 0 und  $\frac{1}{2}$  (Curve a und e bei Hermann) unterscheiden kann, und somit während der ganzen Periode eines Stoßes sich die Klangfarbe beständig verändert, und hierin ist dann auch der Grund zu sehen, daß die Anzahl der Stöße nicht doppelt so groß wird, als der Fehler der Frequenz der höheren Note. Eine solche Verdoppelung der Anzahl der Stöße wird in der That nur entstehen, wenn das Ohr etwa die beiden Klänge b und d nicht von einander unterscheiden könnte und nur diese beiden Klänge von den beiden Klängen a und e, oder etwa wenn, wie Hermann glaubt, das Ohr wirklich unfähig wäre, die beiden Klänge a und e unterscheiden zu können, während es die beiden Klänge b und d verschieden empfindet.“ Abgesehen davon, daß König Hermann in diesem Punkte überhaupt mißverstanden hat, weist letzterer<sup>2)</sup> nach, daß er mit Lord Kelvin nur darin auseinander geht, daß jener Stimmgabeltöne für einfache Töne ohne Obertöne hält, während die Existenz von Obertönen bei Stimmgabeln zweifellos constatirt ist. So sucht Lord Kelvin nach einer Erklärung, da ihm für die einfachste und selbstverständliche Deutung der Sache die Anhaltspunkte fehlen.

Sodann führt König die Erscheinungen bei der Neigung der Anblasespalte auf Erhöhung der Amplituden zurück, welche den Klang verschärften, und verweist auf die Construction der Curven, die bei dieser Schrägstellung an die Stelle der wirklich angeblasenen zu setzen seien, wie oben bereits erwähnt wurde.

Dagegen sagt Hermann, daß die Art der Tonerzeugung überhaupt niemals einen der Curve entsprechenden Klang geben

1) Wied. Ann. 57. S. 554. 1896.

2) Wied. Ann. 58. S. 391. 1896.

könne. Es würde dies der Fall sein, wenn man annimmt, daß die gesetzmäßige Aenderung der Spaltweite durch die Curven eine periodisch sich ändernde Ausströmung bewirke, und daß man von der Trägheit der Lufttheilchen und einer Rückwirkung auf den Druck im Rohr absähe. Da aber König dies gerade in Abrede stellt und meint, die Curve bewirke keine ihrer Ordinate entsprechende Verdichtung der Luft, sondern nur eine Inter-coupirung der stets gleichmäßig durch die ganze Spaltlänge ausströmenden Luftlamelle, ohne Stauungen und Wirbel hervorzurufen, sondern die Luft einfach seitlich ablenkend, so meint Hermann, es sei schwer zu begreifen, daß überhaupt ein Ton entstehe. Er wiederholt übrigens hierbei seine mathematische Deduction aus einer Umformung der Fourier'schen Reihen, die gegen die Einwirkung der Phasenverschiebung spricht. Dafür, daß die plötzliche Oeffnung und Schließung der Spaltöffnung die Verschärfung des Klanges herbeiführe, bringt er einen Versuch vor mit einer Scheibe, die in der Form  ausgeschnitten ist und einer anderen, bei welcher Lichtes und Blech vertauscht war. Die erste hat schmale Zähne, die andere schmale Einschnitte, die erste giebt einen schwachen, die letztere einen scharfen Klang. Hier wird eine Erklärung durch Phasenverschiebung kaum zulässig sein. Bläst man die obenerwähnten Curven 2 und 4 gleichzeitig an, so ist immer die Summe der freigegebenen Theile der Spalten dieselbe, wenn die Spalten genau complementären Coordinaten gegenüberstehen. Man müßte also eigentlich nach König gar nichts hören, hört aber beide Klänge vollkommen ungeschwächt. Gegen den Versuch mit dem Phonographen wirft König ein, daß nicht alle Phasenveränderungen bemerkbar werden, da es dabei auch auf die Intensitätsverhältnisse ankomme, da ja auch die Stöße bei verstimmtten Octaven nur bei gewissen Intensitäten auftreten. Hermann weist auf die Reproduction von complicirten Musikstücken wie Trios, Hornquartette, hin, die bei entgegengesetzten Drehungsrichtungen dieselben Klangfarben zeigen, obwohl doch hier alle denkbaren Fälle der Phasenverschiebung vorkommen.<sup>1)</sup>

Der Streit, der wohl noch nicht abgeschlossen ist, scheint

1) Vgl. zu der ganzen Frage auch die im Folgenden besprochene Arbeit von Stumpf.

demnach für König wenig günstig zu stehen. Aber selbst wenn die Helmholtz'sche Hypothese den Sieg behält, so bleibt König's Wellensirene doch eine äußerst werthvolles und für viele Fragen der Akustik nützliches Instrument.

Ueber Obertöne veröffentlicht Stumpf<sup>1)</sup> eine ziemlich ausführliche Untersuchung. Man kann Obertöne auf die mannigfachste Art untersuchen. Zwei der schärfsten Methoden sind jedenfalls, einmal eine auf den Oberton gestimmte Stimmgabel durch Resonanz ertönen zu lassen, oder durch eine ein klein wenig gegen den Oberton verstimmt Stimmgabel Schwebungen mit dem Oberton zu erzeugen. Es haben sich jedoch gegen beide Methoden Bedenken erhoben. König wenigstens und andere behaupten, daß die Stimmgabel, welche mit dem Obertone gleichgestimmt ist, durch den Grundton schon zur Resonanz gebracht wird, oder, wenn sie um einige Schwingungen verstimmt ist, mit dem Grundton Schwebungen angiebt. Also eine Gabel

von  $n$  Schwingungen soll auch mit den Tönen  $\frac{n}{2}$ ,  $\frac{n}{3}$ ,  $\frac{n}{4}$  resoniren, selbst wenn diese den Oberton  $n$  gar nicht besitzen, oder  $n \pm h$  Schwingungen sollen nicht nur mit  $n$  sondern auch mit  $\frac{n}{2}$ ,  $\frac{n}{3}$  . . . Schwebungen geben.

Zur Entscheidung dieser wichtigen Fragen hat Stumpf den Klang einer Zunge von 50 Doppelschwingungen in der Secunde, die in einem auf dem Blasetisch aufsitzen, mit einer oberen Oeffnung versehenen Kasten befestigt war, mittelst eines 3 cm weiten Schlauchs durch die Wand in ein anderes Zimmer geleitet, welches mit dem ersten nicht durch eine Thür in Verbindung stand. Die Dicke der Wand betrug 60 cm. Hier wurde ein Interferenzapparat eingefügt, durch welchen der 8. Theilton (400 Schwingungen) ausgelöscht wurde. Wird nun eine Stimmgabel von 400 Schwingungen vor die Mündung des Interferenzapparats gesetzt, so tönt diese nicht mehr, sobald der Oberton ausgelöscht ist, tönt aber sofort, wenn durch Verstellen oder Zudrücken der Leitungsschläuche am längern Arm des Interferenzapparats der Oberton wieder hergestellt wird. Der Ton war zwar auch noch durch die Mauer hindurch hörbar, aber

1) Wied. Ann. 57. S. 660. 1896.

er versetzte die Gabel nicht mehr in Resonanz, wenn die Schlauchleitung verstopft wurde. Dasselbe ergab sich, wenn statt 50 Schwingungen deren 200 als Grundton gewählt wurden. Wurde der Grundton ausgelöscht und nur der betreffende Oberton im Tönen erhalten, so hatte das auf die Resonanz der Gabel gar keinen Einfluß.

Die Stärke der Schallquelle wurde noch gesteigert dadurch, daß ein Bombardon und eine Bassposaune von zwei Militärmusikern gleichzeitig geblasen wurden, so daß die Schallbecher der Instrumente gegen einen großen Schalltrichter gerichtet waren, welcher an die Schlauchleitung angefügt war. Der Ton machte 100 Schwingungen, das Resultat war dasselbe. War der Oberton vorhanden, so schwang die Stimmgabel mit, war er ausgelöscht, so that sie es nicht.

So kommt Stumpf zu dem Schluß, daß bei allen Klangquellen, die überhaupt bei Versuchen über Tonempfindungen verwendet werden, das Mitschwingen einer Resonanzgabel von multipler Schwingungszahl ausschließlich durch einen Oberton von gleicher Höhe verursacht wird.

Dasselbe Resultat hatten seine Untersuchungen über die Schwebungen der verstimmtten Resonanzgabel mit dem Grundton. Um hier die Schwebungen mit dem direct durch die Wand hindurch dringenden Ton zu vermeiden, leitete Stumpf die Schwingungen durch eine weitere Schlauchleitung in ein drittes Zimmer, in dem von dem angeblasenen Ton nichts zu hören war. Hier wurde wieder entweder der Oberton, oder der Grundton durch Interferenz ausgelöscht, und es ergab sich, daß die Schwebungen immer bemerkbar sind, wenn der bezügliche, der Gabel nahezu gleiche Oberton der Zunge in dem aus der Röhrenöffnung dringenden Klange vorhanden ist, daß sie dagegen verschwinden, wenn er durch Interferenz beseitigt wird.

Zu beachten war dabei, daß sowohl der tiefe Grundton wie der hohe Oberton Schwebungen zeigte. Die letzten sind selbstverständlich, die ersten dagegen erklären sich aus Schwebungen des Grundtons mit Differenztönen. Schwingen z. B. die Töne 200 und 405 zusammen, so entsteht der Differenzton 205, der mit 200 zusammen 5 Schwebungen giebt. Die tiefen Schwebungen haben also denselben Rhythmus wie die hohen.

Demnach kann ein Klang mit einer Gabel, die ein um

wenige Schwingungen alterirtes Multiplum seiner Schwingungszahl giebt, nur durch den entsprechenden in ihm enthaltenen Oberton Schwebungen bilden, nicht aber durch den Grundton, was ja der Theorie vollkommen entspricht.

Von Bedeutung werden diese Untersuchungen Stumpfs für verschiedene wichtige Fragen. Es ist namentlich die letzte Methode sicherlich die feinste, die man zur Auffindung und Untersuchung der Obertöne verwenden kann. So entscheidet Stumpf zunächst die Frage nach der Existenz einfacher Klangquellen, wie solche Helmholtz in den Stimmgabeln vermuthete. Andere, z. B. Quincke, wollten Obertöne gefunden haben, Preyer sogar bis zum zehnten Theilton. Stumpf ermittelte nun bei allen Gabeln, die er besaß, Theiltöne bis zum dritten und vierten, ja bei einer König'schen Gabel von 64 Schwingungen sogar bis zum zwölften. Hier war der zehnte Oberton sogar noch mit bloßem Ohr herauszuhören. Dasselbe Resultat ergaben elektromagnetisch erregte Gabeln, bei denen zum Theil sogar der 17. Theilton erkennbar blieb. Nur dicke Gabeln zeigten kaum die Octave, z. B. eine von König mit 880 Schwingungen und dem Querschnitt der Zinken von  $13\frac{1}{2} \times 20$  mm. Angeblasene Flaschen zeigten noch den fünften Oberton. Bei der König'schen Wellensirene ergab sich, selbst bei einfacher Sinuscurve noch der vierte Theilton. Demnach scheint es kaum eine Klangquelle zu geben, welche nicht wenigstens die Octave mit erzeugt.

Zuletzt wird namentlich untersucht, von welchem Einfluß die Phasenverschiebung der Partialtöne auf die Klangfarbe ist. König glaubte ihn, wie oben bemerkt, durch die Wellensirene nachgewiesen zu haben, während die Existenz dieses Einflusses die Helmholtz'sche Lehre von der Analyse des Klanges durch das Ohr über den Haufen wirft. Stumpf findet nun zwar das oben beschriebene Experiment Königs bestätigt. Es ist jedoch schon mit bloßem Ohr zu constatiren, daß die relative Intensität der Theiltöne trotz der gleichen Gestalt der Curven keineswegs die gleiche ist. Bei a (Phasendifferenz  $\delta = \frac{1}{4}$ ), also dem rauheren Klange, kann man den fünften Theilton sehr kräftig hören, bei b (Phasendifferenz  $\delta = 0$ ), dem weicheren Klange, ist er sehr schwach. Die Schwebungen der Gabeln bestätigen das für diesen und andere Theiltöne. Die große Wichtigkeit der ganzen Frage liegt auf der Hand.

## Optik.

Ueber die Vergleichung des Lichtemissionsvermögens der Körper bei hohen Temperaturen hat Chas. E. St. John<sup>1)</sup> Untersuchungen angestellt. Es handelte sich hierbei hauptsächlich um die Lichtemission des Auer'schen Brenners. Wenn man nämlich nach Rosetti und Rogers annimmt, daß die höchste Temperatur im Bunsenbrenner sich auf  $1300^{\circ}\text{C}$  beläuft, so erscheint es unmöglich, daß der Auer'sche Brenner sein helles, an brechbaren Strahlen so reiches Licht allein vermöge der Temperatur nach dem Kirchhoff'schen Gesetze ausstrahle. Vielmehr scheint dann noch eine Luminescenzerscheinung von Einfluß zu sein. Diese Ansicht ist auch von Nichols bereits ausgesprochen worden, und hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, wenn man daran denkt, daß die Leuchtkraft eines solchen Brenners mit der Zeit abnimmt. Es würde dann in den im Auer'schen Brenner leuchtenden Substanzen eine Summe von Energie aufgespeichert sein, welche bei der Erhitzung wieder abgegeben wird und so die Strahlung vergrößert. Ist diese Energie erschöpft, so leuchtet der Brenner nur noch infolge der Temperatur und somit weniger intensiv. Es hat sich aber unterdessen ergeben, daß die Maximaltemperatur des Bunsenbrenners über der Schmelztemperatur des Platins oder wenigstens um  $1725^{\circ}\text{C}$  liegt. Somit würde sich die große Strahlungsintensität nur durch die Temperatur erklären lassen. Dies ist von John auch bestätigt worden.

Es wurde zunächst die Luminescenz der Verbindungen, die im Glühkörper des Auer'schen Brenners enthalten sind, untersucht. Diese Körper sind im letzten Bande dieses Jahrbuchs<sup>2)</sup> aufgezählt, auch ist dort die Herstellung des Glühkörpers beschrieben. Es ergab die Untersuchung, daß weder mit dem Lenard'schen Funkenphosphoroskop noch bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, noch endlich durch Beleuchtung mit irgend einem farbigen Licht Luminescenz in nennenswerthem Betrag erhalten wurde.

Im Bunsenbrenner mit dem Spektrophotometer von Glan<sup>3)</sup>

1) Wied. Ann. 56. S. 433. 1895.

2) Jahrb. 31. S. 339 ff.

3) s. Frick, Phys. Technik. II. S. 863. 1895.

untersucht ergaben die Körper nur die Emissionsmaxima der betreffenden, darin enthaltenen Elemente.

Sodann erfolgte eine Untersuchung der Körper auf einem elektrisch geglühten Platinblech. Es zeigte sich jedoch, daß infolge der verschiedenen Wärmeleitung der Substanzen ganz unzuverlässige Werthe herauskamen, denn die auf das Blech aufgestrichenen Substanzen änderten die Temperatur des Platins in verschiedener Weise.

Schließlich wurden die Substanzen im Ofen geglüht. Sie wurden auf Platinbleche gestrichen, und die Emission mit Magnesiumoxyd verglichen. Die Platinbleche wurden im Ofen einem Loche gegenüber neben dem mit Magnesiumoxyd bestrichenen Platinblech aufgestellt und ihre Strahlung mit dem Spektrophotometer gemessen. Dabei zeigte sich, daß die Substanzen scheinbar dieselbe Emission besaßen. Dies rührt daher, daß in einem geschlossenen Raum, dessen Wände gleiche Temperatur besitzen, ein Flächenstück Strahlen aussendet, die aus emittirten und reflectirten Strahlen bestehen und nach Kirchhoff dieselbe Beschaffenheit zeigen, als wenn sie von einem absolut schwarzen Körper herkämen. Es mußte also die Reflexion abgehalten werden, was durch eingeschobene Porzellanröhren geschah. Die Beobachtung mußte erfolgen, ehe die Röhren ins Glühen kamen. Die Ofentemperatur betrug ungefähr 1100—1200°.

Setzt man die Helligkeit des blanken Platins gleich 1·00, so ergibt sich:

| $\lambda$ | Platin | Magnesiumoxyd | Zirkonoxyd | Lanthanoxyd | Erbiumoxyd | Zinkoxyd |
|-----------|--------|---------------|------------|-------------|------------|----------|
| 0·643     | 1·00   | 2·68          | 2·84       | 2·23        | 2·50       | 2·44     |
| 0·568     | 1·00   | 2·99          | 3·15       | 2·15        | 2·55       | 2·65     |
| 0·515     | 1·00   | 3·81          | 4·03       | 2·27        | 3·35       | 3·04     |

Man sieht, wie viel stärker die Oxyde emittiren, als Platin von derselben Temperatur.

Um nun noch die Abnahme der Helligkeit mit der Zeit zu erklären, welche bei den von John angestellten Versuchen durchaus nicht zu bemerken war, da sich die Körper alle wie thermaktinische verhielten, untersuchte John die Veränderung des Strumpfes durch die Temperatur und fand durch mikroskopische Untersuchung, daß das Gewebe sich bedeutend zusammen-

zieht, während er geglüht wird, so daß er nach dieser Operation nur noch halb so groß ist, wie vorher. Dabei verkleinert sich nicht nur die strahlende Fläche, sondern auch die Heizfläche im Brenner, also die Strahlung.

Demnach leuchtet der *Auerbrenner* nur infolge der hohen Temperatur. Seine große Leuchtkraft beruht in erster Linie auf dem hohen Emissionsvermögen der Imprägnirung, verbunden mit der kleinen Masse, der kleinen Wärmeleitfähigkeit und der großen Oberfläche des Strumpfes, welcher in den heißesten Theil des Bunsenbrenners gebracht wird. Die Temperatur dieses Theils ist nach *Waggener* höher als die Schmelztemperatur des Platins und nach *Mac Crae*  $1725^{\circ}$  C.

Auf die alte, schon so oft untersuchte und noch nie beantwortete Frage, ob der Lichtäther mit der Materie sich bewegt oder durch sie hindurchströmt, hat *Zehnder*<sup>1)</sup> wieder eine Antwort zu geben versucht. Es giebt drei Hypothesen in dieser Angelegenheit.

Entweder ist der Aether adhärirend und wie an die Körpermoleküle befestigt anzunehmen und theilt demzufolge die Bewegungen, welche diesen Körpern mitgetheilt werden können;

oder der Aether ist frei und unabhängig und wird nicht durch den in Bewegung begriffenen Körper mitgerissen;

oder endlich ist nur ein Theil des Aethers frei, der andere mit den körperlichen Molekülen fest verbunden, und nur dieser Theil würde die Bewegungen des Körpers mitmachen.

Die letzte Hypothese ist von *Fresnel* aufgestellt. Versuche über die Frage sind mit den mannigfaltigsten Veränderungen stets derart angestellt, daß man einen durchsichtigen Körper in Bewegung versetzt und untersucht, ob die Lichtgeschwindigkeit dabei geändert wird oder nicht. Dies letztere geschah meist mit Interferenzversuchen. *Zehnder* benutzte einen gußeisernen Kolben, der in einen ebensolchen Cylinder eingeschliffen war. Die beiden Cylinderabtheilungen standen durch eine Rohrleitung in Verbindung. Das Ganze wurde ausgepumpt. Schickte man zwei Lichtstrahlen in entgegengesetzten Richtungen durch das Rohrsystem und ließ sie dann interferiren, so mußten Streifen

1) *Wied. Ann.* 55. S. 64. 1895.



entstehen, wenn Aetherbewegung eintrat, während dagegen die Streifen ausbleiben mußten, wenn der Aether in Ruhe blieb.

Aetherbewegung mußte nun aber in den ersten beiden Fällen eintreten, während nach der Hypothese Fresnels eine solche nicht eintreten konnte. Nach der ersten Hypothese wird durch die Kolbenbewegung aller Aether mitgerissen und muß sich demgemäß vor dem Kolben verdichten. Der Aether wird dann in derselben Weise durch das Rohrsystem strömen, wie etwa Luft oder eine Flüssigkeit, wenn der Cylinder damit angefüllt wäre. Die Geschwindigkeit der Strömung berechnet sich durch die Querschnitte des Cylinders und der Rohrleitung.

Nach der zweiten Hypothese wird der Kolben bei der Bewegung stets den in ihm eingeschlossenen Aether hinter sich zurücklassen. Da der Brechungscoefficient der Körper fast stets größer als 1 ist, also der Aether in den Körpern eine größere Dichte besitzt, so wird hinter dem Kolben eine Aetherverdichtung entstehen, also der Aether in der entgegengesetzten Richtung, wie ein durch den Kolben verdichtetes Gas, durch die Rohrleitung strömen.

Für die Fresnel'sche Hypothese spielt das Verhältniß des Volums der Körpermoleküle zum Volum des ganzen Körpers eine wichtige Rolle. Wird zunächst einmal angenommen, dieses Verhältniß  $\varepsilon$  sei nahezu 0, also das vom Aether in dem Körper eingenommene Volum sei nur um unendlich wenig von dem des Körpers verschieden. Nach der dritten Hypothese wird nun nur soviel Aether vom Körper mitgeführt, als der Ueberschuß der Dichte des Aethers im Körper zur Dichte des freien Aethers entspricht. Demnach kann sich die Aetherdichte weder vor noch hinter dem Körper ändern, da, wenn  $\varepsilon = 0$ , auch die Moleküle keinen Betrag der Aethermasse vor sich herschieben können, es kann also auch keine Aetherbewegung eintreten. Ist aber  $\varepsilon$  von 0 verschieden, so müssen die Moleküle, die unbedingt als für den Aether undurchdringlich angenommen werden müssen, ihrem Volumtheil  $\varepsilon$  entsprechend bei der Kolbenbewegung ein Aethervolum vor sich herschieben. Also wird bei endlichem  $\varepsilon$  stets vor dem Kolben eine Verdichtung entstehen und der Aether sich, wie im ersten Falle, also wie ein verdichtetes Gas, durch die Rohrleitung bewegen.

Die Verdünnung im Cylinder wurde bis auf  $\frac{1}{200}$  des

Atmosphärendrucks getrieben. Den Cylinder dabei dicht zu halten, war eine schwierige Aufgabe. Da Gußeisen nicht dicht ist, so wurde die Oberfläche des Cylinders sehr gut gepuzt, mit Alkohol gewaschen und sodann mit einer Lösung von Schellack und Mastix in Alkohol bestrichen, während der Cylinder ausgepumpt war. Diese Bestreichung wurde wiederholt, wenn der vorige Ueberzug trocken war und so die Poren ausgefüllt. Das ganze wurde dann noch mit Terpentinöl eingerieben, welches mit Schellack verharzt. Die Kolbenstange ging durch eine Vorkammer, welche mit der Luftpumpe in Verbindung stand und durch zwei Stopfbüchsen abgedichtet war. Der Kolben selbst war dadurch abgedichtet, daß er einen Hohlraum enthielt, der mit Quecksilber angefüllt war, und mit einer Rinne am Rande des Kolbens communicirte, die an die Wände des Cylinders angeschlossen. Der Kolben war im ausgepumpten Cylinder sehr leicht beweglich.

Für die optische Beobachtung war das Rohrsystem, welches die beiden Cylinderabtheilungen verband, so gebogen, daß zwei Rohrstücke dicht nebeneinander parallel zu liegen kamen. Durch diese wurden mit Hilfe eines Jamin'schen Interferentialrefractors oder einer ähnlichen Vorrichtung zwei Strahlen geschickt und dann zur Interferenz gebracht.

Das Resultat war, daß keinerlei Streifenverschiebung wahrgenommen wurde. Dann scheinen auch feste Körper, wie die Metalle, für Aether vollkommen durchlässig zu sein, d. h. es war bei Zehnder's Anordnung durch die Kolbenbewegung die Geschwindigkeit des durch das Rohrsystem getriebenen Aethers noch nicht einmal auf die halbe Kolbengeschwindigkeit (etwa 150 cm) zu bringen. Es kann auch die Zahl  $\epsilon$  nicht ermittelt werden. Bei genügend großem  $\epsilon$  kann nach der zweiten Hypothese die Bewegung verschwinden, bei verschwindend kleinem  $\epsilon$  muß nach der dritten Hypothese die Bewegung des Aethers aufhören. Soll nach anderen Versuchen von Fizeau, Morley und Michelson die dritte Hypothese richtig sein, so würde sich bei der Zehnder'schen Anordnung  $\epsilon < 1/560$  ergeben, oder es würde weniger als  $1/560$  des ganzen Kolbenvolums von den materiellen, wägbaren Atomen angefüllt sein, das übrige würde vom Aether eingenommen, eine Vorstellung, die nicht sehr wahrscheinlich ist.

Zehnder hat noch die Frage nach der Bewegung des

Aethers mit der Erde dadurch untersucht, daß er auf einem exponirten Punkt (dem Roßkopf bei Freiburg i. B.) eine offene und eine geschlossene Röhre ost-westlich nebeneinander aufstellte und mit dem Famin'schen Interferentialrefractor Streifenverschiebung suchte. Bei den gewählten Dimensionen hätte er eine Verschiebung um 80 Streifen wahrnehmen müssen, und konnte in seinem Apparat  $\frac{1}{10}$  der Streifenbreite noch messen. Da er keine Verschiebung wahrnahm, so folgt entweder, daß die relative Bewegung zwischen Erde und Weltäther nicht den 800. Theil der Erdgeschwindigkeit beträgt, oder daß durch die Construction des Apparats das Hindurchblasen des Aethers durch die Röhrenwandungen nicht um den 800. Theil vermindert werden konnte. Das Resultat ist also durchaus negativ.

Eine Anzahl spectroscopischer Untersuchungen sind zu verzeichnen. Runge<sup>1)</sup> hat die Wellenlängen der ultravioletten Aluminiumlinien bestimmt. Die Messung erfolgte mit einem Rowland'schen Concavgitter von 600 Linien auf dem Millimeter und im Ganzen etwa 50 000 Linien. Das Gitter befand sich in einer luftdicht verschlossenen eisernen Röhre. Das Spectrum wurde mit Platten, welche nach dem Verfahren Viktor Schumanns präparirt waren, photographirt und mit derselben Platte das Eisenspectrum aufgenommen, und danach die Wellenlänge bestimmt. Als Werthe für die Wellenlängen der Eisenlinien sind die Rowland'schen Zahlen angenommen worden. In dem eisernen Cylinder konnte die Luft auf verschiedene Dichte gebracht werden. Auf diese Weise kann auch die Dispersion der Luft bestimmt werden. So wurden folgende Linien gemessen

|                                  |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| bei 760 mm Quecksilber und 20° C | 1854·09; 1862·20; 1935·29; 1989·90; |
| im Vacuum                        | 1854·77; 1862·81; 1935·90; 1990·57; |
| nach Cornu                       | 1852·2; 1860·2; 1933·5; 1988·1;     |

Die Zahlen von Cornu beziehen sich auf eine Bestimmung der Natriumlinien, die etwas kleiner ausfiel als die von Rowland seinen Messungen zu Grunde gelegte.

Zu den im vorjährigen Bande besprochenen Arbeiten über das Spectrum des Wassers im rothen und infra-

1) Wied. Ann. 55. S. 44. 1895.

rothen Theile<sup>1)</sup> ist eine Arbeit von Aschkinas<sup>2)</sup> hinzugekommen. Er bestimmt außer der Lage der Absorptionsbanden auch die Größe der Absorption und thut dies mit der von Paschen angewendeten Methode mittelst des Bolometers. Er untersuchte Wasser von verschiedener Schichtdicke nämlich von 0.001; 0.005; 1.5; 100 cm, und erhielt dieselben Banden wie Paschen, abgesehen von unbedeutenden Differenzen. Im Ganzen wurde untersucht das Gebiet von 0.4  $\mu$  bis 8.5  $\mu$ . Abgesehen von den ermittelten Absorptionswerthen, auf deren Wiedergabe hier wegen des großen Umfangs des Zahlenmaterials verzichtet werden muß, hat sich also nichts wesentlich Neues ergeben. Bis zu der äußersten Grenze 8.5  $\mu$  ist natürlich nur die dünnste Schicht untersucht worden, die Ausmessung bei den übrigen Schichten erfolgte bzw. bis 2.7; 1.45; 1.2; 0.8  $\mu$ . Die Absorption hängt natürlich von dieser Schichtdicke sehr wesentlich ab. Aschkinas gibt eine sehr ausführliche Tabelle der „Extinktionscoefficienten  $\epsilon$ “, d. h. des reciproken Werthes der Schichtdicke in cm, die ein Strahl bestimmter Wellenlänge durchlaufen muß, um auf  $1/e$  (e Basis der natürl. Log.) seiner ursprünglichen Intensität geschwächt zu werden. Danach liegt der kleinste Werth bei 0.5375  $\mu$  mit  $\epsilon = 0.0005$  und der größte bei 3.02  $\mu$  mit  $\epsilon = 2733$ . Ein Auszug dieser Tabelle sei hier beigelegt, welche die Maxima und Minima giebt.

| $\lambda$    | $\epsilon$ | $\lambda$   | $\epsilon$ | $\lambda$   | $\epsilon$ |
|--------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 0.5000 $\mu$ | 0.00020    | 1.243 $\mu$ | 1.221      | 3.425 $\mu$ | 832        |
| 0.5375       | 0.00005    | 1.500       | 38.4       | 3.93        | 204        |
| 0.5750       | 0.00020    | 1.708       | 11.4       | 4.70        | 545        |
| 0.912        | 0.080      | 1.956       | 123.2      | 5.27        | 308        |
| 1.002        | 0.416      | 2.147       | 27.8       | 5.42        | 342        |
| 1.095        | 0.188      | 2.58        | 163        | 5.47        | 335        |
| 1.162        | 0.734      | 3.02        | 2733       | 5.825       | 1036       |
|              | $\lambda$  | $\epsilon$  | $\lambda$  | $\epsilon$  |            |
|              | 6.09 $\mu$ | 2526        | 7.44 $\mu$ | 810         |            |
|              | 6.505      | 1036        | 7.51       | 799         |            |
|              | 7.025      | 821         | 7.545      | 810         |            |
|              | 7.275      | 844         | 7.94       | 693         |            |
|              | 7.41       | 787         | 8.065      | 787         |            |
|              |            |             | 8.37       | 693         |            |
|              |            |             | 8.49       | 724         |            |

1) d. Jahrb. 31. S. 147. ff.

2) Wied. Ann. 55. S. 401. 1895.

Würde man den kleinsten Werth von  $\epsilon$  durch die Länge eines Millimeters darstellen, so würde der größte Werth die Länge von 54.65 Kilometern erhalten.

Ein sehr interessanter Anhang beschäftigt sich mit der Absorption der infrarothten Strahlen durch die Medien des Auges. Ueber diese Frage ist schon oft gestritten worden, da sie die Entscheidung darüber giebt, ob die Ursache der Unempfindlichkeit des Auges für diese Strahlengattung den durchsichtigen Medien im Auge oder der Netzhaut zuzuschreiben ist. Aschkinasß untersuchte zunächst die einzelnen Medien eines Kindsauges und fand genau dieselben Absorptionsstreifen wie beim Wasser, dasselbe Resultat ergab sich beim menschlichen Auge. Wenn das Auge also jenseits  $0.81 \mu$  nichts mehr zu sehen vermag, so ist die Ursache nur in der Unempfindlichkeit der Netzhaut-elemente für diese Strahlen zu suchen.

Ueber das Spectrum des Quecksilbers veröffentlichen Eder und Valenta<sup>1)</sup> eine ausführliche Arbeit. Sie untersuchten das Funken- und Bogenspectrum, sowie das Spectrum in Geißler'schen Röhren und fanden ein zum Theil schon bekanntes Linienspectrum und ein noch ganz unbekanntes Bandenspectrum. Das erstere tritt im elektrischen Lichtbogen, im Funken zwischen Quecksilberelektroden bei Atmosphärendruck, in Vacuumröhren bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß des Inductionsfunkens mit und ohne Flaschen, sowie im Quecksilberdampf von 3 bis über 1000 mm Druck (bei 100 bis  $400^{\circ}$  C) im Flaschenfunken auf. Es zeigt verschiedene Grade der Vollkommenheit. Die wenigsten Linien zeigt es im galvanischen Lichtbogen und Geißlerrohr bei der Entladung des Inductoriums ohne Flaschen. In letzterem treten aber bereits mehr Linien auf als in ersterem. Noch besser entwickelt ist das Funkenspectrum zwischen Quecksilberelektroden; das vollkommenste, linienreichste Spectrum wird aber erhalten, wenn man den Flaschenfunken durch Geißlerrohre mit Capillare — wie sie für die Spectra der Gase in Gebrauch sind — schlagen läßt, während die Capillare mit Quecksilberdämpfen gefüllt ist. Es müssen dazu sehr viele oder sehr große Flaschen verwendet werden. Es wird dabei so verfahren, daß die Geißlerrohre

1) Wied. Ann. 55. S. 479. 1895.

am einen Ende erweitert ist, dort befindet sich etwas Quecksilber und die eine Elektrode. Erhitzt man diese Erweiterung, so strömt der Quecksilberdampf durch die Capillare nach dem andern Ende, wo sich die andere Elektrode befindet und wo sich das Quecksilber wieder condensirt. Der Druck ändert sich dabei nicht. Das Geißlerrohr war mit einer Quarzplatte verschlossen und wurde der Länge nach vor einem Gitter aufgestellt. Das Spectrum wurde dann photographirt. Auch bei Erregung durch Gleichstrom oder Wechselstrom wird dieses linienreichste Spectrum erhalten. Von diesem Spectrum sind 600 Linien ausgemessen und ihrer Wellenlänge nach bestimmt. Auch die Intensität ist angegeben. Es sind jedoch noch mehr Linien als die hier gemessenen vorhanden. Das Spectrum enthält eine große Anzahl bisher unbekannter Linien, da man bisher nur die weniger entwickelten Spectren erhalten hat.

Schickt man bei sonst gleicher Versuchsanordnung durch die Capillare den Funken eines Inductoriums ohne Flaschen, so erhält man das Bandenspectrum. Die Banden sind canellirt und lösen sich bei der Photographie in eine große Zahl sehr feiner Linien auf. Die Banden beginnen alle mit einer scharfen intensiveren Kante gegen das weniger brechbare Ende zu und werden nach dem Ultraviolett allmählich schwächer. Bei langer Exposition greifen die Banden in einander über. Die erste liegt im Cyanblau, die zweite und dritte im Indigo, die vierte an der Grenze des Ultraviolett, die folgenden liegen alle im Ultraviolett. Gemessen sind sie von den Wellenlängen 4517·1 bis 3268·1 (Angström'sche Einheiten). In jeder der Banden lassen sich über 100 Linien erkennen. Diese ordnen sich häufig zu Triplets oder zu Paaren. Die Banden beginnen meist mit einer Doppellinie. Das Bandenspectrum verschwindet vollständig oder fast vollständig, sobald stärkerer Strom (Flaschenentladung oder Maschinenstrom) verwendet wird. Im Bandenspectrum zeigen sich stets die Hauptlinien des Linienpectrums.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist schwierig. Ähnliche Erscheinungen sind schon bei anderen Elementen beobachtet worden. Blücker und Hittorf nannten das Bandenspectrum das Spectrum erster Ordnung, das Linienpectrum das zweiter Ordnung. Sie beobachteten es bei Gasen und das Linienpectrum erschien bei höheren Temperaturen. Sie erklärten diesen Ueber-

gang durch Annahme allotroper Modificationen. Auch Angström war dieser Ansicht. Lockyer glaubte, daß bei höheren Temperaturen die Moleküle der Gase sich in ihre Atome dissociiren.

Gegen diese Ansicht, die auch Kayser vertritt, wendet sich Wüllner unter Hinweis auf den allmählichen Uebergang des Bandenspectrums in ein Linienspectrum. Er hält die Linienspectra nur für Theile der vollständigen Spectra, welche sich zeigen, wenn man durch größere Schichten sieht, die auf die erforderliche Temperatur gebracht werden. Bei höheren Temperaturen sollen die Moleküle oder Atomcomplexe gegen einander in schwingende Bewegung gerathen und dann die Linien geben. Ostwald endlich vertritt die Ansicht, daß die Entstehung des Linienspectrums nur den Schwingungen des Aethers um seine Gleichgewichtslage zuzuschreiben sei, nicht aber dem Einfluß der Bewegungen der Moleküle.

Für das Quecksilberspectrum ist es nun ganz besonders wichtig, daß der Dampf dieses Elements nur aus Atomen besteht, wie man nach den bisherigen Untersuchungen annehmen muß. Dasselbe gilt vom Cadmium, welches sein Spectrum ebenfalls verändert. Demnach fallen die Annahmen Hittorfs und Lockyers. Auch ist das Bandenspectrum des Quecksilbers durchaus kein besser entwickeltes Linienspectrum; sondern es ist von diesem im Character vollkommen verschieden. Dann sind beide Spectra in derselben Röhre von Eder und Valenta gesehen worden. Damit fällt Wüllners Erklärung, die ohnehin kaum noch aufrecht gehalten wird. Die beste Erklärung für die Erscheinung ist wohl die von Ostwald. Jedenfalls ist noch nicht Klarheit genug in die ganze Angelegenheit gebracht, um eine Entscheidung fällen zu können.

H. W. Vogel<sup>1)</sup> hat das Licht farbiger Wässer spectroscopisch untersucht. Er fand in der blauen Grotte auf Capri einen Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und E neben einer Auslöschung des Roth und Rothgelb bis D. An anderen Stellen, z. B. der grünen Grotte auf Capri, zeigte sich nur der letzte Absorptionsstreif, der erste nicht. Dagegen traf Vogel um die Insel herum einzelne azurblaue Flecke im sonst grünblauen Meerwasser, die diesen

1) Wied. Ann. 51. S. 175. 1895.

Absorptionsstreifen im Grün erkennen ließen, während in dem übrigen Wasser nichts von ihm zu sehen war. Da diese Flecke ihren Ort beizubehalten schienen, so schloß Vogel auf locale Einflüsse. Auch das Gletschereis zeigte nur die gelbe und rothe Absorption.

Einige Versuche über Farbenwahrnehmungen hat H. W. Vogel<sup>1)</sup> angestellt. Bei monochromer Beleuchtung hört nämlich jeder Farbeindruck auf, es bleiben nur noch Abstufungen von Schwarz und Weiß übrig. Von rothem Lichte beleuchtet sehen rothe Pigmente weiß aus, sie erscheinen sofort gelb, wenn man zu der rothen Beleuchtung noch blaues Licht hinzufügt. Sie erscheinen uns also in einer Farbe, welche gar nicht vorhanden ist, und in welcher auch gelbe Pigmente erscheinen. Der Unterschied zwischen beiden Farben wird aber sofort deutlich, sobald man statt des blauen, grünes Licht zu dem rothen hinzufügt. Die Versuche gelingen nur, wenn man alles weiße Nebenlicht abschließt. Dabei spielt die Helligkeit eine große Rolle. Sie beeinflusst überhaupt unser Farbenurtheil. Bei schwachem Licht erscheint die Region der Linie F merklich grün, bei starkem blau; die Region der Linie G erscheint bei schwachem Licht deutlich violett, bei hellem Sonnenlicht blauweiß. Daraus und aus dem Umstande, daß eine und dieselbe Farbe bei verschiedener Beleuchtung mehrere Complementärfarben haben könne, und daß Weiß die Complementärfarbe aller einfach farbigen Strahlen sei, schließt Vogel, daß es nothwendig sei, die Behauptung fallen zu lassen, daß einer bestimmten Wellenlänge ein bestimmter Farbeindruck entspreche. Um Pigmente in ihrem Localtone zu erkennen, müsse unser Urtheil, welches durch den Contrast geleitet werde, hinzutreten. Eine Fläche erscheine uns gelb, wenn uns der Mangel an blauen Strahlen deutlich zum Bewußtsein gelange, grün wenn wir den Mangel an rothen Strahlen deutlich erkennen u. s. w. Auf dieselbe Weise erklärt Vogel die Meyer'schen Versuche mit der Färbung grauer Ringe auf farbigem Grunde. Diese Erscheinungen treten besonders auf, wenn der graue Ring mit durchscheinendem Papier bedeckt wird. Dabei wird z. B. scharlachrother Grund gedämpft, so daß er zartrosa aussieht. An der

1) Wied. Ann. 54. S. 745. 1895.



Stelle des grauen Papiers empfinden wir den Mangel an Rosa, sehen daher grün. Ebenso erklären sich die oben beschriebenen Versuche. Rothe und gelbe Pigmente reflectiren kräftig Roth, fast gar nicht dagegen Blau, sie sehen also wegen Mangels an Blau beide gleichmäßig gelb aus. Tritt an Stelle des Blau Grün, so reflectirt nur Gelb das grüne Licht, und wir sehen Roth in seiner Farbe wegen Mangels an Grün, während das Gelb, welches das Grün stark reflectirt, uns nicht roth erscheinen kann, sondern das Grün und Roth, welches hier reflectirt wird, wird den Eindruck verstärken. Vogel stößt hiermit alle Begriffe der Farbenlehre, wie sie bis jetzt allgemein anerkannt und gebraucht wurden, um. Inwieweit dies berechtigt ist, ist hier nicht der Ort zu untersuchen.

Ueber die bisher angewendeten Verfahren zur Erzeugung farbiger Photographieen und ihre Erklärung veröffentlicht Wiener<sup>1)</sup> eine ausführliche Untersuchung. Bevor Lippmann sein Verfahren, welches sich auf die Wiener'schen Versuche über stehende Lichtwellen<sup>2)</sup> gründete, erfand, bestanden schon eine Reihe älterer Methoden, zum Theil recht unvollkommene, welche alle an dem Mangel leiden, daß die Bilder nicht fixirt werden können. Das älteste ist sogar nur ein physikalischer Versuch, welcher lange vor Erfindung der Photographie, nämlich im Jahre 1810, von Seebeck angestellt worden ist und damals keine andere Bedeutung hatte, als zu zeigen, daß Licht gewisse Chlorsilbermodificationen zu färben vermag. Er belichtete Chlorsilberpulver bis es sich violett färbte und setzte es dann dem Spectrum aus, wobei sich zeigte, daß ein dem Spectrum ziemlich entsprechendes, farbiges Bild entstand. Schon Goethe erwähnt diesen Versuch in seiner Farbenlehre. Die Methoden von Becquerel und Poitevin beruhen auf demselben Grundsatz. Zenger erklärte diese Verfahren alle durch stehende Wellen, auf welchen ja das Lippmann'sche Verfahren beruht. Gegen diese Anschauung erhob Schulz-Sellack Einspruch, indem er anführte, daß in Pulvern regelmäßige stehende Lichtwellen nicht auftreten könnten, also die Zenger'sche Erklärung für die Photographieen Seebeck's und Poitevin's nicht

1) Wied. Ann. 55. S. 225. 1895.

2) Siehe d. Jahrb. 27. S. 172 ff. und S. 180 ff.

herangezogen werden könnte. Nach ihm sollte das Licht die lichtempfindlichen Stoffe mechanisch verändern und auf diese Weise die Farben hervorrufen. Ferner hat Carey Lea gezeigt, daß die durch farbige Beleuchtung auf vorbelichtetem Chlorsilber entstehenden farbigen Stoffe sich auch auf rein chemischem Wege im Dunkeln herstellen lassen, was auch gegen die Zanker'sche Erklärung spricht.

So unternahm es Wiener, die Frage zu untersuchen, ob die bei dem alten Verfahren entstehenden Farben durch Interferenz oder durch Absorption entstanden sind. Sollte das letztere der Fall sein, so würde man das bisher neue Ergebnis vor sich haben, daß farbige Beleuchtung übereinstimmende Körperfarben erzeugen kann. Ein einfaches Mittel zur Beantwortung dieser Frage würde sein, die Photographieen unter verschiedenem Einfallswinkel zu betrachten, die Interferenzfarben müßten dann entsprechend geändert werden. Man stößt hier jedoch auf Schwierigkeiten, da der Brechungscoefficient für Chlorsilber sehr groß ist und somit selbst unter sehr großem Incidenzwinkel auffallende Strahlen noch fast senkrecht zur Oberfläche weiterlaufen, also die Farbenänderung unmerklich werden wird. Das Resultat der sehr umfangreichen Wiener'schen Arbeit ist nun, daß bei dem Becquerel'schen Verfahren wirklich stehende Lichtwellen die Ursache der Färbung sind. Dagegen ist bei dem Verfahren von Seebeck und Poitevin der von Schulz-Sellack angeführte Grund stichhaltig. Also es giebt Stoffe, in denen farbige Beleuchtung die entsprechenden Körperfarben erzeugt.

Becquerel chlorirte eine polirte Silberplatte unter der Einwirkung des elektrischen Stroms in verdünnter Salzsäure. Poitevin stellte eine Chlorsilberschicht auf Papier her, sensibilisirte sie durch Kupfervitriol und Kalibichromat und belichtete sie vor. Bei dem letzten Verfahren ist übrigens auch eine theilweise Fixirung möglich, wie Valenta<sup>1)</sup> angegeben hat. Zunächst ist gezeigt worden, daß bei Belichtung des Chlorsilbers Silberchlorür entsteht. Auch das nach dem Becquerel'schen Verfahren hergestellte Chlorsilber enthält Silberchlorür. Es

1) Valenta, die Photographie in natürlichen Farben. Encyclopädie der Photographie, Heft 2. Halle, W. Knapp. 1894. S. 3 ff.

ist also bei allen drei Methoden ein Gemisch von Silberchlorid und Silberchlorür von vornherein vorhanden.

Die Platten Becquerel's geben die Farben bei weitem am besten wieder, auch erscheinen sie bei einer Spectralphotographie an den richtigen Stellen. Bei Seebeck kommt nur Violett, Blau und Roth deutlich, das Letztere als eine Art Rosaroth. Grün ist undeutlich, Gelb meist nicht zu erkennen. Bei Poitevin's Methoden erscheinen alle Farben, jedoch herrscht ein gelbbrauner Ton vor.

Schulz-Sellaß erklärt die Farben durch mechanische Zertheilung der Schicht infolge der Belichtung. Wenn man nämlich eine jodirte Silberplatte belichtet, kann keine chemische Veränderung entstehen, da der Jod absorbirende Körper fehlt, sondern die Oberfläche wird in ein feines Pulver zerlegt. Bei der Belichtung entstehen der Reihe nach Gelbbraun, Dunkelbraun bei starker Trübung, Roth, Grün, Blau, Hellbräunlichweiß und zuletzt wird die Schicht bei schwacher Trübung fast farblos durchsichtig. Man kann also durch verschiedene Stärke und Dauer der Belichtung verschiedene Farben erzeugen. Wiener photographirte nun ein und dasselbe Spectrum bei sechs verschiedenen Expositionen von 1 Minute bis 32 Minuten Dauer. War die Erklärung Schulz-Sellaß's richtig, so mußte zuerst eine einzige Farbe durch alle Beleuchtungsfarben hervorgebracht werden, und diese sich ändern mit der Länge der Exposition. Dies geschah aber nicht, sondern es erschien zuerst Roth an der richtigen Stelle, sodann daneben die andern Farben der Reihe nach, bis man zuletzt das ganze Spectrum erhält. Es entsteht also jede Farbe nur unter dem Einfluß ihrer Beleuchtungsfarbe und deckt sich mit dieser. Also ist Schulz-Sellaß's Erklärung nicht richtig.

Wiener untersuchte nun den Einfluß des Incidenzwinkels. Um aber zu verhindern, daß die Strahlen die Chlorsilberschicht fast senkrecht durchdrangen, legte er auf die Platte ein Prisma vom Brechungsindex 1.75 und brachte zwischen Prisma und Platte etwas Benzol, um totale Reflexion auszuschließen. Er sah dabei unter ungefähr  $45^{\circ}$  auf die Platte. Das Prisma lag so auf der Photographie, daß es das Spectrum senkrecht zur Richtung gleicher Farben halbirte, so daß man die eine Hälfte des Spectrums durch das Prisma und darüber die andere

Hälfte direct sah. Die beiden Hälften enthielten also jede für sich alle Spectralfarben und eine Farbenveränderung machte sich durch Vergleichung sofort bemerkbar. Die Brechungsindices des Chlorsilbers bei Becquerel'schen Platten wurden hier zu 2.4 und 3.1 gefunden. Es fand sich eine sehr deutlich sichtbare Verschiebung der Farben nach Roth hin. Hier hatte man also Interferenzfarben.

Einen zweiten Beweis hierfür lieferte die Betrachtung der lichtempfindlichen Schicht von der Rückseite. Es wurde zu dem Zwecke die farbentragende Schicht mit Gelatine vom Glase abgelöst. Von der Rückseite im reflectirten Lichte betrachtet, waren die Farben theilweise verschoben und ihr Ton war geändert. Dies ist aber bei Körperfarbe undenkbar.

Bei den Photographieen, die nach Seebeck's und Poitevin's Verfahren erhalten wurden zeigte sich eine Verschiebung nicht. Daß in diesen Fällen stehende Wellen gebildet werden sollten, ist an sich schon ausgeschlossen, hier ist es noch mit Sicherheit bewiesen, man hat hier Körperfarben vor sich. Ferner stimmen, im durchgehenden Lichte betrachtet, die Farben mit den Farben der Vorderseite überein; wären sie Interferenzfarben, so müßten sie die Complementärfarbe zeigen.

Setzt man eine nach Becquerel präparirte Platte dem Lichte sehr lange aus, so werden die Farbenunterschiede schwächer. Der oben beschriebene Versuch mit dem Prisma ergab nach einer Belichtung von 20 Stunden eine schwache, nach 30 Stunden Belichtung eine kaum merkbare Farbenverschiebung. Im durchgehenden Lichte erschien an der richtigen Stelle Roth und Blau, also mußten die Interferenzfarben hier in den Hintergrund getreten sein und Körperfarben die Oberhand gewonnen haben. Bei Becquerel's Methode entstehen also außer den Interferenzfarben auch Körperfarben.

Was nun die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen betrifft, so bemerkt Wiener folgendes. Wenn ein lichtempfindlicher Stoff durch eine Lichtart chemisch verändert werden soll, so muß er sie absorbiren. Ein „absorptionsmäßig lichtempfindlicher Stoff“ soll nun ein solcher heißen, der für alle Farben lichtempfindlich ist, die er absorbirt und zwar in einem zum Absorptionsvermögen im selben Verhältniß stehenden Maße. Solche Stoffe sind z. B. die Sensibilisatoren. Ein „farben-

empfindlicher Stoff" soll nun ein solcher schwarzer absorptionsmäßig lichtempfindlicher Stoff heißen, dessen Zerzeugungsproducte nur aus einfarbigen absorptionsmäßig lichtempfindlichen Stoffen von mindestens drei verschiedenen Farben bestehen sollen und außerdem einem weißen, dem aber die geringste Entstehungsfähigkeit zukommen soll. Die drei Farben sollen die Grundfarben heißen und müssen soweit ausreichend verschieden sein, daß sie mit einander und mit Weiß jede Mischfarbe erzeugen können. Ein einfarbiger Stoff reflectirt nur die eigene Farbe gut, die anderen soll er um so stärker absorbiren, je weiter sie von jener abweichen. Dann läßt sich zeigen, daß ein solcher farbenempfindlicher Stoff alle Farben richtig abbildet.

Die Beleuchtungsfarbe möge zunächst mit einer Grundfarbe übereinstimmen. Dann wird sie von dem schwarzen Körper absorbirt und bewirkt eine Zerzeugung. Bei dieser entstehen die verschiedenen farbigen Stoffe. Die mit der Beleuchtungsfarbe übereinstimmenden absorbiren das auffallende Licht, denn da sie einfarbig sind, müssen sie dies mit allem Licht, welches von ihrer Farbe verschieden ist, thun. Dabei werden sie als absorptionsmäßig lichtempfindlich zerlegt. Der mit der Beleuchtungsfarbe gleichfarbige Stoff kann dagegen nicht zerlegt werden, denn er absorbirt ja gar kein Licht. Also kann nur er allein erhalten bleiben und außerdem der weiße, aber dieser nur in geringerem Maße.

Wenn aber die Beleuchtungsfarbe zwischen zwei solchen Grundfarben liegt, z. B. wenn sie Grün bei gelber und blauer Grundfarbe ist, so werden diejenigen farbigen Stoffe am wenigsten zerlegt, welche Grün am besten reflectiren, also der gelbe und blaue. Es entsteht also ein grünes Gemisch, und außerdem in geringem Maße Weiß.

Bei weißer Beleuchtung werden alle Farbstoffe zerstört, und der weiße bleibt allein übrig.

Bei fehlender Beleuchtung bleibt der Stoff schwarz.

Wenn aber die Belichtung zu lange dauert, so muß der weiße Stoff vorherrschen, und die übrigen Farben werden verblassen.

Besitzt aber ein lichtempfindlicher Stoff die Eigenschaften eines farbenempfindlichen nur theilweise, so wird auch die Wiedergabe der Farben eine ungenaue sein. Ist er nicht schwarz, so giebt er Schwarz nicht wieder, ist er nicht absorptionsmäßig lichtempfindlich, so bleibt er unverändert für eine Farbe, die

er absorbiert, und wird diese ungenau wiedergeben. Sind aber die Grundfarben nicht einfarbig, so wird er die einfarbige Beleuchtung, die eine solche reflectirt, entweder überhaupt unrichtig, oder doch nicht genau wiedergeben. Dasselbe tritt ein, wenn die Zersetzungsfarben nicht absorptionsmäßig lichtempfindlich sind.

Wenn endlich weniger als drei Grundfarben vorhanden sind, oder wenn diese nicht ausreichend verschieden sind, so können nicht alle Farben wiedergegeben werden. Fehlt der weiße Zersetzungsstoff, so wird Weiß nicht wiedergegeben.

Es fragt sich, besitzt die Silberschicht bei den Verfahren Seebeck's und Poitevin's die Eigenschaften eines farbenempfindlichen Stoffes und in welchem Grade? Zunächst sind in beiden Fällen die Stoffe nicht schwarz sondern violett bis höchstens dunkelviolett. Sodann sind die Zersetzungsstoffe nicht vollkommen einfarbig. Bei Seebeck ist auch kein weißer Zersetzungsstoff vorhanden, wohl aber ist ein solcher bei Poitevin's Verfahren vorhanden und besitzt hier auch eine geringere Entstehungsfähigkeit. Um nun die letzte Eigenschaft, die absorptionsmäßige Lichtempfindlichkeit zu untersuchen, wurde das aufgenommene Spectrum um  $90^\circ$  gedreht, und ein zweites auf derselben Stelle aufgenommen, bei welchem also die Linien gleicher Farbe diejenigen im ersten Spectrum senkrecht durchschnitten. War die absorptionsmäßige Lichtempfindlichkeit vorhanden, so durften nur an den Stellen, wo gleiche Farben sich überdeckten, die Farben erhalten bleiben.

Bei Seebeck's Verfahren ist das Roth die am besten ausgeprägte Farbe, es blieb im Roth des zweiten Spectrums erhalten, während die übrigen Farben des ersten Spectrums durch das Roth des zweiten Spectrums sämmtlich zerstört wurden, und eine rothe Färbung annahmen. Die übrigen Farben sind alle schlecht ausgeprägt. Jedoch ließ sich erkennen, daß das Roth der ersten Belichtung durch Grün und Blau der zweiten Belichtung zerstört wurde. Das Grün des ersten Bildes wurde durch das Blau der zweiten Belichtung zerstört.

Bei dem Verfahren Poitevin's wurde folgendes beobachtet:

Das Roth des ersten Bildes wird im Gelb der zweiten Belichtung gelb, unter den andern Beleuchtungsfarben ebenfalls verändert.

Das Gelb des ersten Bildes bleibt im Roth der zweiten Belichtung, ein wenig auch im Grün, wird im Blau grünlich, im Violett zerstört.

Das Grün des ersten Bildes wird im Roth der zweiten Belichtung roth, im Gelb gelb, im Blau und Violett verändert.

Das Blau des ersten Bildes wird im Roth der zweiten Belichtung roth, im Gelb gelb, im Grün grün, im Violett verändert und dunkler.

Das Schwarzviolett, das sich unter dem Violett der ersten Belichtung gebildet, wird unter dem Roth der zweiten Belichtung roth und nimmt unter den andern Beleuchtungsfarben eine wenig bestimmte, jedoch zu ihnen jeweils hinneigende Färbung an.

Die Farben der ersten Belichtung blieben unter den gleichen der zweiten Belichtung unverändert. Eine Ausnahme bildet aber das Gelb, welches durch Roth und Grün nicht verändert wird, und auch durch Blau nur in die Mischfarbe Grün verwandelt wird. Dies kann aber mit der angenommenen Theorie nur dann vereinbar sein, wenn gleichzeitig eine unrichtige Farbenwiedergabe entsteht. Wenn nämlich das Gelb, oder besser Orange, nicht genügend lichtempfindlich für Roth und Grün ist, so muß es sich unter diesen beiden Farben gleichzeitig mit Roth und Grün bilden. Ist es widerstandsfähiger als diese Stoffe, so kann es schließlich die Oberhand gewinnen. In der That breitet sich bei längerer Beleuchtung der ursprünglich schmale orangefarbene Streifen nach beiden Seiten aus. Auch entsteht bei gelber Beleuchtung erst ein rother Stoff, aus dessen Zersetzung dann erst der gelbe hervorgeht. Für Gelb sind aber alle andern farbigen Stoffe empfindlich und werden dadurch zersetzt.

Also besitzen die von Seebeck und Poitevin benutzten Stoffe bis zu einem gewissen Grade die Eigenschaften eines farbenempfindlichen Stoffes und die Abweichungen von diesen ergeben Ungenauigkeiten der Farbenwiedergabe.

Um die ganze Untersuchung praktisch verwerthbar zu machen schlägt Wiener vor, die Frage folgendermaßen zu stellen: welches sind die einfachsten Eigenschaften, die ein farbenempfindlicher Stoff haben muß, um die Farben richtig wiederzugeben? Man könnte dies aus einem schwarzen Gemisch dreier absorptionsmäßig lichtempfindlicher Farbstoffe ersehen, welche bei ihrer Zersetzung nur in weiße Stoffe zerfallen. Sollten die Farben

fixirbar sein, so müßten die Farbstoffe durch geeignete chemische Hilfsmittel in gleichfarbige lichtunempfindliche übergeführt werden. Andere Verfahren sind natürlich auch denkbar. Zur Zeit ist man davon noch weit entfernt und das Körperfarben-Verfahren steht dem Farbdruck entschieden sehr nach.

Am Schluß führt Wiener noch eine große Reihe von Farbenanpassungen in der Natur an. Es sind dies nicht solche Fälle, wo eine rein biologische durch natürliche oder geschlechtliche Zuchtwahl entstandene oder dem Thiere zum Schutz dienende vorliegt, sondern man hat hier einen rein physikalischen Vorgang durch Lichteinwirkung vor sich, eine photographische Empfindlichkeit der Haut, wie Wood sagt. Nach den umfassenden Untersuchungen Poulton's liegt das Farbenanpassungsvermögen in der Haut, und diese nimmt bei gewissen im Verpuppen begriffenen Raupen die Farbe der Umgebung an. Die Raupen wurden in's Sonnenlicht gebracht und mit gefärbten Gegenständen, wie farbigen Gläsern, Papier und dgl. umgeben. Die Untersuchungen sind, so viel Interesse sie auch bieten, zu umfangreich, um hier besprochen werden zu können. Außerdem sind die hinzutretenden physiologischen Verhältnisse viel zu verwickelt.

Hiermit ist also die Möglichkeit dargethan, auf der Grundlage der Körperfarbenphotographie, d. h. eines Verfahrens, bei welchem durch farbige Beleuchtung gleichgefärbte Körperfarben entstehen, eine Methode zu finden, welche die alten Körperfarbenverfahren an Genauigkeit der Farbenwiedergabe und Fixirbarkeit übertrifft.

Großes Aufsehen hat das Selle'sche Verfahren Photographieen in natürlichen Farben<sup>1)</sup> herzustellen gemacht. Als die Tagespresse darüber referirte, war allgemein zu lesen, daß das Problem der farbigen Photographie gelöst sei. Dem ist nicht so. Die Farben werden in ähnlicher Weise wie bei H. W. Vogel's Dreifarbendruck erst auf die Photographieen gebracht. Vogel photographirt denselben Gegenstand dreimal hintereinander, das erste Mal durch ein rothes Farbenfilter auf einer rothempsindlichen Platte, sodann durch ein grünes Filter auf einer grünempfindlichen Platte, und endlich durch ein blaues Filter auf einer blauempfindlichen Platte. Die Filter sind spectroscopisch ausgewählte Gläser und die Farben

1) Photogr. Rundschau 10. S. 67, S. 110. 1896. Vereinsnachrichten zu denselben 10. S. 45. 1896.



müssen zusammen weißes Licht ergeben. Nach Young's Theorie läßt sich ja bekanntlich weißes Licht in rothes, grünes und blaues zerlegen, das Auge empfindet jede der drei Farben für sich und durch Mischung derselben kann man jede beliebige Farbe zusammensetzen. So werden auf der ersten Platte nur diejenigen Farben chemisch wirken, welche rothes Licht, auf der zweiten nur die, welche grünes, auf der dritten nur die, welche blaues Licht enthalten. Die Stärke der photographischen Wirkung richtet sich nach der Menge des in der Mischfarbe enthaltenen Lichts der betreffenden Farbensorte. Vogel überträgt nun seine Negative auf eine Stein- oder Zinkplatte, färbt sie in geeigneter Weise und druckt dann die drei Platten übereinander. Die Färbung geschieht so, daß da, wo die betreffende Farbe im Negativ gewirkt hat, die Complementärfarbe nicht hingedruckt wird, d. h. die ganze Platte wird dermaßen mit der Complementärfarbe gefärbt, daß die auf dem Negativ chemisch zeretzten, also unter Einwirkung der Farbe geschwärzten Theile, von der Complementärfarbe frei bleiben. Selle verfährt im Wesentlichen ebenso, nur setzt er an die Stelle der zum Druck zu verwendenden Platten, Gelatinepositive, die er in derselben Weise färbt wie Vogel, und dann genau übereinander klebt. Dadurch entstehen farbige Diapositive, welche sich durch ganz besonders großen Glanz der Farben auszeichnen, wie ihn Vogel nicht erreicht.

Diese kurze Beschreibung bedarf einer näheren Erläuterung. Es handelt sich darum, daß nicht nur alle Mischfarben sondern auch Schwarz und Weiß herauskommen. Für die beiden letzten Farben ist die Sache einfach. Schwarz wirkt auf keine der drei Platten, die Platte ist also nach der Fixage glasklar. Es wird also im Positiv auf allen drei Platten eine starke chemische Wirkung erfolgen. Selle benutzt mit Kalibichromat behandelte Gelatinehäutchen, welche bei der Belichtung die Eigenschaft erlangen, daß an den belichteten Stellen die Gelatine unlöslich wird und insolgedessen Farbstoffe aufzunehmen vermag, da diese sich an den unbelichteten Stellen wieder wegwaschen. Es wird nun das unter der rothempsindlichen Platte copirte Häutchen mit der Complementärfarbe Grün-Blau, das unter der grünempfindlichen Platte copirte mit der Complementärfarbe Roth-Blau, das unter der blauempfindlichen copirte mit der Complementärfarbe Roth-Grün gefärbt. Nur an den belichteten Stellen

wird die Farbe angenommen. Ist also ein schwarzer Gegenstand photographirt worden, so sind an dieser Stelle, da ja das Negativ dort glasklar bleibt, die drei Häutchen gleichmäßig und sehr stark belichtet, es werden also die drei complementären Farben dort haften. Bei der Uebereinanderschichtung geht das Licht demnach durch Grün-Blau, Roth-Blau, Roth-Grün, d. h. es werden vom durchgehenden Licht alle Farben absorhirt und es kommt kein Licht hindurch, also erhält man Schwarz. Hier ist also da, wo kein Licht gewirkt hat die Complementärfarbe hingebacht worden. Weiß wirkt auf alle drei Platten gleichmäßig. Also erhält das Gelatinehäutchen in keinem Falle eine Belichtung, da ja das Negativ an dieser Stelle schwarz ist. Dort wird die Complementärfarbe nicht hingebacht, d. h. es wird überhaupt keine Farbe dorthin gebracht, also bleibt beim Uebereinanderlegen der Häutchen das Ganze farblos durchsichtig, man erhält also, wenn man das Diapositiv gegen das Licht hält, oder die drei Häutchen auf weißen Untergrund klebt, Weiß.

Hat man eine der drei Farben, z. B. Roth, so giebt dies bloß auf der rothemphindlichen Platte einen Eindruck, auf die beiden andern Platten wirkt die Farbe nicht. Auf die Gelatine wirkt also die rothemphindliche Platte nicht belichtend, während unter den beiden andern Platten die betreffende Stelle belichtet wird. Von der betreffenden Stelle des ersten, unter der rothemphindlichen Platte copirten Häutchens, wird also die Complementärfarbe nicht aufgenommen, das Häutchen ist farblos, die beiden andern Häutchen sind belichtet worden, also gefärbt und zwar das eine Roth-Blau, das andere Roth-Grün. Das erste dieser letzten Häutchen nimmt somit das Grün weg, das zweite das Blau, und so bleibt nur Roth übrig. Die betreffende Stelle erscheint also in der Durchsicht roth.

Hat man eine Mischfarbe, so wirkt sie auf die drei farbenempfindlichen Platten je nach der Zusammensetzung der Mischfarbe, also um so stärker, je mehr von einer der drei Farben in der Mischfarbe enthalten ist. An diese Stelle wird das Gelatinehäutchen von der Complementärfarbe nicht gefärbt. Enthält also die Mischfarbe sehr viel Blau, wenig Grün und Roth gar nicht, so wird das von der rothemphindlichen Platte erhaltene Gelatinehäutchen dort Grün-Blau gefärbt, das zweite von der grünempfindlichen Platte erhaltene, ist wenig belichtet, hat also

die Fähigkeit, gefärbt zu werden, nur zum Theil eingebüßt wird also schwach Roth-Blau gefärbt, das dritte Häutchen ist gar nicht belichtet, da das intensive Blau der Mischfarbe die blauempfindliche Platte stark geschwärzt hat, dort wird also keine Farbe angenommen. Das Resultat bei der Durchsicht ist also starke Grün-Blaufärbung, geringe Roth-Blaufärbung, also vollständige Absorption des Roth, starke Blaufärbung und geringere Grünfärbung. Die Farbe wird also richtig wiedergegeben. Man sieht, daß alle Farben getreu erhalten werden müssen, sobald nur die Farbfilter und die Farben, die auf Gelatinehäutchen gebracht werden, richtig ausgewählt sind. Das Letztere war eine schwierige Arbeit und Selle mußte über 200 Farbstoffe (Anilinfarben) prüfen lassen, ehe er die richtigen fand. Das Verfahren ist dem Vogel'schen dadurch überlegen, daß die Gelatinehäutchen viel besser zur Deckung gebracht werden können, als die Druckplatten und daß hier die Intensität der Färbung besser abgepaßt werden kann als bei jenem. Die Vogel'schen Dreifarbendrucke zeigen vielfach Uebereingreifen der Farben, oder die eine derselben überwiegt gegen die andere, so daß die Mischfarben öfters nicht richtig wiedergegeben werden. Auch fällt das punktförmige Netz der Autotypien, welches bei Vogel's Verfahren nicht vermieden werden kann und stets störend wirkt, weg. Namentlich die Diapositive für Projectionszwecke zeigen eine außerordentliche Brillanz der Farben, weniger die auf weißem Grund (Papier oder Porzellan) aufgezogenen Bilder. Die Deckung der drei Schichten bei Selle läßt selbst bei feinen Strichen und starker Vergrößerung nichts zu wünschen übrig. Leider ist die Belichtungszeit für die roth- und grünempfindliche Platte noch so groß, daß Porträtaufnahmen noch nicht geglückt sind. Im günstigsten Falle dauert eine Aufnahme insgesamt 1 Minute. Das Verfahren wird sich namentlich in letzter Hinsicht noch vervollkommen lassen, aber schon jetzt ist es für unbewegliche Objecte außerordentlich leistungsfähig. Natürlich müssen die drei Aufnahmen alle genau von demselben Punkt aus gemacht werden. Man erreicht dies durch besondere Kassetten, in denen die drei Platten nebst ihren Farbfiltern nebeneinander liegen, sodaß man nur die Kassette weiter vorzuziehen braucht und das Wechseln derselben erspart.

Die Lippmann'sche Farbenphotographie ist be-

kanntlich eine Folge der stehenden Wellen, welche sich in dünnen Gelatinehäutchen bilden. Lippmann selbst erklärt sie dadurch, daß er Reflexionen des Lichts an den Silberlamellen, die sich in den Schwingungsbäuchen bilden, annimmt, und bei welchen durch die Reflexion mit oder ohne Phasenverlust und durch die Wegunterschiede Interferenzen auftreten. Dem hat Meslin<sup>1)</sup> vor einigen Jahren widersprochen, indem er sie nicht für einfache Spectralfarben sondern für Newton'sche Farben zweiter und dritter Ordnung erklärte. Er nimmt also an, daß die Schichten sich verhalten wie diejenigen Luftschichten bei den Newton'schen Ringen, in welchen das Licht mehrere halbe Schwingungen ausführt. Sonst würden ja Farben erster und nicht höherer Ordnung herauskommen. Neuerdings nimmt nun Schütt<sup>2)</sup> die Frage wieder auf und weist darauf hin, daß Neuhaus die körnige Struktur der Silberschicht erkannte. Sowohl Lippmann, wie Wiener und auch Meslin hielten die Schicht für kernlos.

Zunächst findet Schütt dieselben Erscheinungen wie Meslin, nämlich, daß die Farben keine einfachen sind, und daß sie sich genau so verhalten wie Newton'sche Farben. Von der Rückseite zeigen sich nach ihm dieselben Farben, wie von der Vorderseite. Neigt man die Platte, so daß das Licht unter größerem Winkel reflectirt wird, so verschiebt sich das Spectrum nach Violett hin. Im durchgehenden Lichte erscheinen die Complementärfarben äußerst schwach. Das ganze Spectrum nimmt einen röthlichen Ton an, da die Strahlen kürzerer Wellenlänge bis zu  $500 \mu$  beim Durchgang absorbirt werden. Hieraus schließt Schütt, daß die Farben zweifellos Interferenzfarben und keine Körperfarben sind, sonst müßten sie im durchgehenden Licht erhalten bleiben und dürften sich nicht mit dem Reflexionswinkel ändern. Da Schütt auch die strenge Gültigkeit des Reflexionsgesetzes nachgewiesen hat, so können die Farben nicht durch feine Riefelung der Gelatineoberfläche entstehen, und es müßte auch periodisch ihre Helligkeit wechseln. Sie müssen auch durch dünne übereinanderliegende Blättchen entstehen, denn sie gehen bei schräger Reflexion in die folgende Farbe

1) D. Jahrb. XXIX. S. 150 ff. 1893.

2) Wied. Ann. 57. S. 533. 1896.

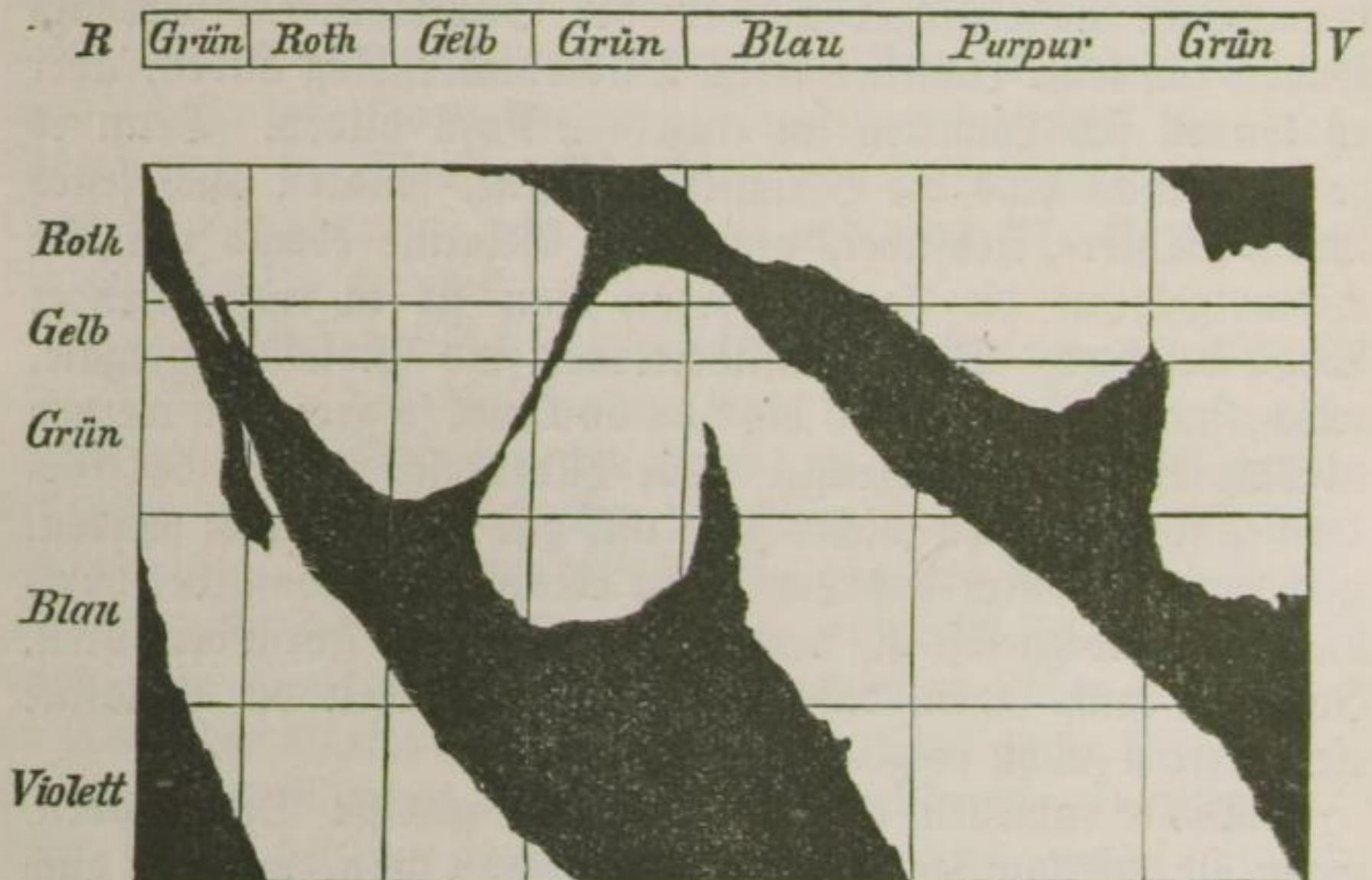
mit kürzerer Wellenlänge über, und in die vorhergehende mit größerer Wellenlänge, wenn durch Behauchen die Dicke der Gelatineschicht geändert wird. Demnach würde die Lippmannsche Theorie sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn nicht eben die Existenz des Kornes noch Bedenken erregte.

Durch genaue Messungen fand nun Schütt die Größe des Kornes in Uebereinstimmung mit Neuhauß zu  $0.0006 - 0.0013$  mm. Die bei weitem größte Menge der Körner schien zwischen  $0.0007$  und  $0.0009$  mm Durchmesser zu haben. Die Dicke der Gelatineschicht wurde zu  $0.0012$  mm gemessen, jedenfalls wich sie von diesem Werthe nicht viel ab. Demnach ist die Dicke der Schicht nicht größer als die der Silberkörner. Deshalb können sich keine Lamellen durch Silberniederschlag bilden, aber es können sich Lamellen im einzelnen Korn bilden. Denn es zeigt ja nicht bloß die Bromsilbergelatine, sondern auch festes Brom-, Chlor-, Jodsilber, und reine Gelatine ebenso wie Bichromatgelatine die Farben, wenn man sie in entsprechender Weise belichtet. Die Bromsilberkörner sind Molekülaggregate, welche immer noch  $10\,000$  bis  $100\,000$  mal so groß sein werden als die einzelnen Moleküle. Sie bilden sich erst in der Gelatine, sind also von solcher ganz und gar durchsetzt und werden, nachdem das durch das Licht nicht veränderte Bromsilber durch die Fixage weggelöst ist, doch ihre ursprüngliche Form bewahren. Ja man kann sagen, daß ohne die Anwesenheit der Gelatine ein Fixiren nicht möglich sein wird.

Diese Lamellen müssen auch eine gewisse Dicke haben, wenn sie wirksam sein sollen. Denn wenn man, wie dies auch Zenker und Meslin thun, ihre Dicke verschwindend klein setzt, so vergißt man, daß die Lamellen durchsichtig sind und daher nur wenig Licht absorbiren. Dann reflectiren sie aber gleich viel Licht an der Ober- und Unterfläche nur mit entgegengesetzter Schwingungsrichtung, so daß, wenn ihre Dicke verschwindend klein ist, überhaupt kein Licht reflectirt wird. Die Lamellen können aber überhaupt nicht verschwindend dünn sein, da nur an den Knoten die Lichtwirkung Null ist und überall sonst eine chemische Einwirkung stattfinden muß, außer eben an den Knoten. Endlich wird durch Feuchtigkeitsaufnahme schließlich die ganze Farbenwirkung zum Verschwinden gebracht, was nicht der Fall sein könnte, wenn man wirklich reflectirende

Silberlamellen vor sich hätte, denn dann würden sie durch das Aufquellen das Reflexionsvermögen nicht einbüßen. Da somit die Möglichkeit der Erzeugung der Farben durch reflectirende Silberlamellen fällt, so bleibt nur eine Möglichkeit, nämlich, daß das in den silberhaltigen Gelatinelamellen, welche eine gewisse Dicke haben müssen, vertheilte Silber lediglich zur Erhöhung des Brechungsvermögens und somit auch des Reflexionsvermögens beiträgt. Somit entstehen die Farben durch einen periodischen Wechsel des Brechungsvermögens in der Schicht.

Fig. 9.



Bei der Dicke der Gelatineschicht haben im Roth höchstens 3, im Violett höchstens 5 Maxima und Minima Platz. Es scheint auf diese Zahlen anzukommen, denn nur bei der oben erwähnten Dicke wurden gute Resultate erhalten.

Die Vorstellung Schütt's ist also, daß regelmäßige Schichten von je  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge Dicke übereinander lagern, die abwechselnd zwei verschiedene Brechungssexponenten besitzen und sich ganz gleichmäßig an der Reflexion betheiligen.

Zur genaueren Prüfung dieser Annahme wurden die Farben spectroscopisch untersucht. Schütt überdeckte die Photochromie mit zwei Streifen mattschwarzen Papiers so, daß

nur ein 1 bis 2 mm breites Farbband übrig blieb, welches die Spectralfarben senkrecht durchschneidet. Dieses betrachtete er aus  $1\frac{1}{2}$  bis 2 m Entfernung mit einem Prisma. Er sah dann ein mit tiefschwarzen Streifen durchzogenes Spectrum. Würden die Farben wirklich den Spectralfarben entsprechen, so müßte eine schräge Linie, welche die Farben des Spectrum enthält, durch das Prisma gesehen werden. Dies ist aber nicht der Fall, sondern das Spectrum hat das Aussehen der Figur 9. Der Streifen RV über der Figur ist der betrachtete Streifen der Photochromie. Die von oben nach unten neben das Spectrum geschriebenen Farben sind die durch das Prisma gesehenen. Es zeigen sich drei breite, wenig divergirende Streifen, die durch völlig schwarze Interferenzfarben von einander getrennt sind. Es sind also sämtliche Farben von Lippmann'schen Photochromien Mischfarben. Es fehlen bei jeder derselben eine Anzahl Farben, andere von sehr verschiedener Wellenlänge werden aber vollkommen reflectirt. Die reinsten Farben sind Gelb und Grün. Das breite Band, welches links oben in der Ecke beginnt und das Violett im Grün der Photochromie erreicht, hat Meslin<sup>1)</sup> entschieden schon erkannt.

Schütt verfolgte den Vorgang, so weit es möglich ist, ohne Kenntniß des Brechungsindex der silberhaltigen Lamellen, durch Rechnung. Er denkt sich eine Anzahl dünner, durchsichtiger Lamellen von abwechselnd hohem und niederem Brechungsindex auf einander gelegt, deren Dicke an der einen Seite  $\frac{1}{4} \lambda$  des rothen, an der andern Seite  $\frac{1}{4} \lambda$  des blauen Lichts ist, und durch einen Schnitt parallel der obersten Lamelle eine Schicht von ein Tausendstel Millimeter abgetrennt. Dann liegen an der rothen Seite 5, an der violetten 10 Lamellen über einander. Man hat dann eine Schicht von ganz ähnlichen optischen Eigenschaften, wie die Gelatineschicht der Photochromien. Dann lassen sich die an jeder Stelle am kräftigsten reflectirten Farben folgendermaßen berechnen.

Von irgend welchem auf die Oberfläche einer Lamelle treffenden Lichte von der Wellenlänge  $\lambda'$  wird ein Theil hier reflectirt, ein Theil an der darauf folgenden Trennungsfläche. Dasselbe geschieht an den übrigen Trennungsflächen. Alle reflectirten

1) S. D. Jahrb. XXIX. S. 152. 1893.

Lichtwellen können interferiren. Die Weglänge bei senkrechter Incidenz beträgt für je eine hin und zurück durchlaufene Lamelle  $\frac{\lambda}{2}$  (nämlich die doppelte Dicke), für  $n$  durchlaufene Lamellen  $n \frac{\lambda}{2}$ . Erfolgt die Reflexion an der Oberfläche gleichartiger Lamellen, so haben wir gleiche Schwingungsrichtung, also verstärken sich die austretenden Lichtwellen, wenn  $\lambda' = n \frac{\lambda}{2}$  ist, oder auch wenn  $m \lambda' = n \frac{\lambda}{2}$  ist, d. h. wenn bis zur Interferenz eine beliebige Anzahl Schwingungen ( $m$ ) vollzogen worden sind.

Erfolgt aber die Reflexion einer Lichtart von der Wellenlänge  $\lambda''$  an der Oberfläche ungleicher Schichten, oder was dasselbe ist, einmal an der Oberfläche und einmal an der Unterfläche derselben Schicht, so wird einmal ein Phasenverlust von einer halben Wellenlänge eintreten, also der Phasenunterschied von  $n \frac{\lambda}{2}$  um die Differenz  $\frac{\lambda''}{2}$  vermehrt werden. Die reflectirten Strahlen werden sich also in gleicher Schwingungsphase befinden, wenn

$$m \lambda'' = \frac{n \lambda}{2} + \frac{\lambda''}{2}.$$

Danach werden am kräftigsten von den Lamellen reflectirt die Wellenlängen

$$\lambda' = \frac{n \lambda}{2 m} \quad \text{und} \quad \lambda'' = \frac{n \lambda}{2 m - 1}.$$

Dabei können  $\lambda'$  und  $\lambda''$  denselben Werth haben.

In folgender Tabelle bedeuten die Ueberschriften über den Spalten die Spectralfarben und ihre Wellenlängen  $\lambda$ , denen die Lamellendicke  $\frac{\lambda}{4}$  entspricht. Darunter sind die Wellenlängen  $\lambda'$  und  $\lambda''$  aufgeschrieben, welche sich aus den Gleichungen ergeben, wenn man die unter  $n$  und  $m$  stehenden Werthe in sie einsetzt. Auf der Seite des äußersten Roth sind für  $n$  nur die Zahlen 1 bis 5, auf der Seite des äußersten Violett 1 bis 10 einzusetzen. Für  $m$  kann jede Zahl eingesetzt werden, welche zu Werthen von  $\lambda'$  und  $\lambda''$  zwischen 750 und 400  $\mu\mu$  führt.



| n  | m | Roth |     |     | Gelb | Grün |     | Blau |     |     | Violett |     | Ultraviolett |     |     |
|----|---|------|-----|-----|------|------|-----|------|-----|-----|---------|-----|--------------|-----|-----|
|    |   | 780  | 700 | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | 420     | 400 | 380          | 360 | 340 |
| 1  | 1 | —    | 700 | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | 420     | 400 | —            | —   | —   |
| 2  | 1 | —    | 700 | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | 420     | 400 | —            | —   | —   |
| 3  | 2 | —    | 700 | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | 420     | —   | —            | —   | —   |
|    | 3 | 168  | 420 | —   | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | —   | —            | —   | —   |
| 4  | 2 | —    | 700 | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | 420     | —   | —            | —   | —   |
|    | 3 | 520  | 467 | 427 | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | —   | —            | —   | —   |
| 5  | 2 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | —    | —   | 733 | 700     | 667 | 633          | 600 | 567 |
|    | 3 | —    | 700 | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | —       | —   | —            | —   | —   |
| 6  | 4 | 557  | 500 | 457 | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | —   | —            | —   | —   |
|    | 2 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | 735  | 690 | 660 | 630     | 600 | 570          | 540 | 510 |
| 7  | 3 | —    | —   | 640 | 590  | 550  | 520 | 490  | 460 | 440 | —       | —   | —            | —   | —   |
|    | 4 | —    | —   | 480 | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | —   | —            | —   | —   |
| 8  | 3 | —    | —   | —   | —    | —    | 728 | 686  | 643 | 616 | 588     | 560 | 532          | 503 | 476 |
|    | 4 | —    | —   | —   | —    | 550  | 520 | 490  | 460 | —   | —       | —   | —            | —   | —   |
| 9  | 3 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | 653  | 613 | 587 | 560     | 533 | 507          | 480 | —   |
|    | 4 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | 490  | 460 | —   | —       | —   | —            | —   | —   |
| 10 | 3 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | 720 | 683          | 648 | 612 |
|    | 4 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | —    | —   | 566 | 540     | 514 | 488          | —   | —   |
| 11 | 3 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | 667 | 634          | 600 | 567 |
|    | 4 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | 500 | —            | —   | —   |
| 11 | 4 | —    | —   | —   | —    | —    | —   | —    | —   | —   | —       | —   | 597          | 566 | 534 |

Demnach wird nur von den beiden ersten Lamellen das Licht kräftig zurückgeworfen, welches die Lamellen hätten erzeugen können. Schon bei drei Lamellen werden auch andere Lichtarten zurückgeworfen und diese Vermischung mit neuen Lichtarten wird um so stärker, jemehr Lamellen übereinander liegen. In der folgenden Tabelle (S. 142) sind die von der Photochromie reflectirten Lichtarten untereinander gesetzt, geordnet nach Wellenlängen. In den Köpfen der Spalten stehen die Farben des photographirten Spectrums. Die Tabelle giebt an, wie oft in der vorigen Tabelle dieselbe Lichtart oder wenigstens nahe dieselbe in jeder Vertikalreihe wiederkehrt. Wenn man die untereinander stehenden Farben nach den Gesetzen der Mischung reiner Spectralfarben combinirt, so erhält man die am Fuß der Tabelle stehenden Farben.

Man erhält, wie man sieht, thatsächlich die Farben, welche eine gute Photochromie des Sonnenspectrums zeigt. Vergleicht man die zweite Tabelle mit Fig. 9, so kann man übrigens deutlich die drei hellen Streifen erkennen. Man hat nur zu berück-

|         | ca. | Roth        |     |     | Gelb        | Grün        |     | Blau        |     |     | Violett     |     | Ultraviolett |     |     |
|---------|-----|-------------|-----|-----|-------------|-------------|-----|-------------|-----|-----|-------------|-----|--------------|-----|-----|
|         |     | $\lambda =$ |     |     | $\lambda =$ | $\lambda =$ |     | $\lambda =$ |     |     | $\lambda =$ |     | $\lambda =$  |     |     |
|         |     | 780         | 700 | 640 | 590         | 550         | 520 | 490         | 460 | 440 | 420         | 400 | 380          | 360 | 340 |
| Roth    | 700 | —           | 5   | —   | —           | —           | 1   | 2           | 1   | 1   | 1           | 1   | —            | —   |     |
|         | 640 | —           | —   | 6   | —           | —           | —   | 1           | 1   | 1   | 1           | 2   | 1            | —   |     |
| Gelb    | 590 | —           | —   | —   | 6           | —           | —   | —           | 1   | 2   | 1           | 1   | 2            | 1   |     |
| Grün    | 550 | 1           | —   | —   | —           | 7           | —   | —           | —   | 1   | 2           | 2   | 1            | 2   |     |
|         | 520 | 1           | —   | —   | —           | —           | 7   | —           | —   | —   | —           | 2   | 2            | 1   |     |
| Blau    | 490 | —           | 1   | 1   | —           | —           | —   | 8           | —   | —   | —           | —   | 1            | 1   |     |
|         | 460 | 1           | 1   | 1   | —           | —           | —   | —           | 8   | —   | —           | —   | —            | —   |     |
|         | 440 | —           | —   | —   | —           | —           | —   | —           | —   | 6   | —           | —   | —            | —   |     |
| Violett | 420 | —           | 1   | 1   | —           | —           | —   | —           | —   | —   | 4           | —   | —            | —   |     |
|         | 400 | —           | —   | —   | —           | —           | —   | —           | —   | —   | —           | 2   | —            | —   |     |

Grün Roth Gelb Grün Blau Purpur Grün

sichtigen, daß der durch die höchsten Zahlen dargestellte Ort stärkster Reflexion nicht als ein so schmales Band aufzufassen ist, wie die Zahlenreihe selbst. Selbst die beiden schwarzen Bänder in den Ecken links und rechts oben, sowie das charakteristische Grün an beiden Enden des Spectrums werden deutlich erhalten.

Von wesentlichem Einfluß ist übrigens auch die Belichtungsdauer. Jedes Lamellenpaar entsteht dadurch, daß bei der Entwicklung und Fixage in den Ebenen der Bäuche Silber niedergeschlagen und so der Brechungscoefficient erhöht, in den Ebenen der Knoten das Silber herausfixirt und so der Brechungscoefficient erniedrigt wird. Wenn hierdurch jede Lamelle die Dicke einer Viertelwelle erhält, so ist die Belichtungsdauer so abgepaßt gewesen, daß beide Veränderungen sich das Gleichgewicht halten. Wird aber bei zu langer Belichtung zuviel Silber angehäuft, so wächst der Brechungscoefficient der Lamellen und die Wellenlänge des Lichts in ihnen nimmt ab. Die durch irgend eine Lichtart erzeugten Lamellen werden daher jetzt für eine etwas größere Wellenlänge passen und daher diese am kräftigsten reflectiren. Das ganze Spectrum verschiebt sich daher nach dem violetten Ende zu, so daß da, wo Blau gewirkt hat, auf der Platte Grün erscheint. Ist der Silberniederschlag durch die ganze Schicht hindurch erfolgt, so verschwindet natürlich jede Färbung.

Luminescenz. — Ueber diesen Gegenstand liegen drei

Arbeiten vor, die beiden ersten von *Wiedemann* und *Schmidt*<sup>1)</sup> die andere von *Schmidt* allein. Da Luminescenz durch alle möglichen Kräfte erregt werden kann und es unvortheilhaft erscheint, ja kaum möglich ist, die Resultate nach diesem zu trennen und in den einzelnen Abschnitten zu behandeln, so sollen diese beiden Arbeiten hier besprochen werden.

*Wiedemann* unterscheidet bekanntlich folgende Arten von Luminescenz:

Photoluminescenz (Fluorescenz und Phosphorescenz) erregt durch Bestrahlung,

Elektroluminescenz erregt durch elektrische Entladung,

Chemiluminescenz erregt durch chemische Prozesse,

Thermoluminescenz erregt durch schwache Erwärmung,

Triboluminescenz erregt durch Reibung,

Krystalloluminescenz erregt durch Krystallisation.

Die verschiedenen Umstände, unter denen diese eintreten, und der Einfluß des leuchtenden Körpers selbst, ist Gegenstand der Untersuchung. Ein Körper leuchtet nach *Wiedemann* normal, wenn er auf so hohe Temperatur gebracht ist, daß die Wärmebewegung sich in Licht umsetzt, wie dies bei glühenden Körpern der Fall ist, in allen anderen Fällen luminescirt er. Für normal leuchtende Körper muß das *Kirchhoff'sche* Gesetz gelten, im andern Falle natürlich nicht.

In der ersten der genannten Abhandlungen wird gezeigt, daß die Luminescenz anorganischer Körper, im reinen Zustand sowohl, wie nach Zusatz kleiner Mengen eines zweiten Körpers, Hand in Hand geht mit chemischen Processen.

Die zu prüfenden Substanzen wurden zunächst den Kathodenstrahlen ausgesetzt. Sie kamen in kleinen Pappkästchen in eine Röhre, in welche sie durch einen Schliff eingeführt wurden. Die Röhre enthielt nur eine Elektrode, die andere war ein Kupferdraht, welcher an die Röhre von außen angelegt wurde. Durch Verschieben desselben konnte man jede Stelle zur Kathode machen. Den Strom lieferte eine *Töpler'sche* Influenzmaschine von 20 Scheiben. Die Erregung kam sonach durch langwellige Schwingungen zu Stande. Dadurch werden die Kathodenstrahlen erstens sehr kräftig und zweitens treten

1) *Wied. Ann.* 54. S. 604. 1895. und 56. S. 201. 1895.

2) *Ebendas.* 58. S. 103. 1896.

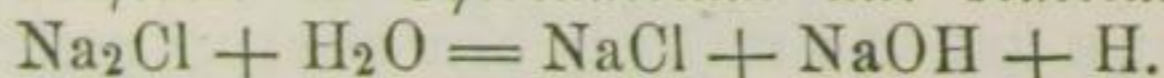
sie bereits bei geringen Verdünnungen auf. Wollte man den Strom ausschalten, so wurde die Maschine einfach kurz geschlossen. Um die Körper auf Thermoluminescenz zu prüfen, wurden sie in einen heißen Tiegel oder ein erhitztes Reagirrohr geworfen. Sollte entschieden werden, ob man Kathodo- oder Photoluminescenz vor sich hatte, so wurden die Körper mit einer nur für ultraviolettes Licht durchlässigen Quarz- oder Flußspathplatte zum Theil bedeckt. Trat das Leuchten nur an der unbedeckten Stelle auf, so hatte man Kathodoluminescenz, leuchtete der Körper überall, so war Photoluminescenz vorhanden.

Die untersuchten Substanzen waren theils rein, theils mit geringen Mengen anderer Körper versetzt. Diese Zusätze ändern oft die Farbe des Luminescenzlichtes erheblich, wenn sie mit der Hauptsubstanz eine „feste Lösung“ bilden. Dieser von van't Hoff eingeführte Ausdruck bezeichnet einen festen homogenen Complex von mehreren Körpern, deren Mengenverhältniß unter Beibehaltung der Homogenität wechseln kann. Auf die Herstellung der reinen Substanzen wurde besondere Sorgfalt verwendet.

Die Gründe, die für eine Chemiluminescenz sprechen können, sind mannigfacher Natur. Dazu gehören sehr langes Nachleuchten. Ist ferner die Intensität des ausgesandten Lichts bei Versuchen mit denselben Strahlen die gleiche nach Aufhören der Bestrahlung, sind aber ihre Aenderungen mit der Zeit von der Zeitdauer der Erregung abhängig, so ist ebenfalls auf chemische Umänderungen zu schließen, die während ihrer Rückbildung das Leuchten hervorrufen. Ferner ist Thermoluminescenz ein Zeichen chemischer Einwirkung der Strahlen. Es kommt hier vor, daß Körper, die sehr lange nachleuchten, nach dem vollständigen Abklingen des Leuchtens bei der Erwärmung wieder aufflammen. Man kann sich nun nicht vorstellen, daß die oscillatorischen Luminescenzschwingungen latent im Körper vorhanden sein sollten, ohne daß eine chemische Umsezung bei der Bestrahlung stattgefunden habe, die sich bei der Erwärmung wieder rückbildet. Bei einigen Körpern tritt eine andere Färbung auf, z. B. färbt sich Kochsalz unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen braun. Auch hier muß eine chemische Umsezung angenommen werden. Dasselbe gilt für das Auftreten der Triboluminescenz. Manchmal nähert sich das erregte Licht einem Maximum, wenn die Intensität der Bestrahlung gesteigert wird.

Hier wird ein verhältnißmäßig großer Theil der Ausgangs-  
substanz umgewandelt, und zwar entsprechen gleichen Intensitäts-  
zunahmen der auffallenden Strahlen dann immer kleinere  
Mengen der umgesetzten und wieder zurückverwandelten Substanz.

So trat bei Schwefelcalcium, -barium, -strontium Thermo-  
luminescenz auf, Schwefelzink zeigte jenes Maximum des aus-  
gesandten Lichts bei zunehmender Intensität der Bestrahlung.  
Die Haloidsalze der Alkalimetalle zeigten eine Färbung der  
Substanz. Chlornatrium wird, wie schon erwähnt braun,  
Chlorkalium blau. Beim Erhitzen verwandelt sich das braune  
Chlornatrium in blaues und sodann in weißes, auch Chlor-  
kalium wird weiß. Beide Substanzen zeigen außerdem Thermo-  
luminescenz, und zwar erst bei der Verwandlung der braunen  
in die blaue Färbung. Sie schreitet in demselben Maße vor,  
wie die Farbenänderung. Wirft man braunes Kochsalz in  
Wasser und schüttelt, so durchzieht ein heller Lichtblitz das Glas-  
gefäß. Dies ist eine neue Erscheinung, die von den Verfassern  
„Lyo-luminescenz“ genannt wird. Ähnliches trat bei den Kalium-  
verbindungen auf. Endlich zeigen die Salze auch Tribolumi-  
nescenz. Ein deutliches Auftreten alkalischer Reactionen der  
gefärbten Salze führte zu der Vermuthung, daß man es hier mit  
Natriumsubchlorid zu thun habe. Auch andere Versuche haben  
dies wahrscheinlich gemacht. Die Verbindungen sind sehr be-  
ständig und zerfallen nicht unter 800°. Mit Wasser zerfällt  
sich das Subchlorid in Chlornatrium und Natriumhydroxyd:



Es beruht eben hierauf die alkalische Reaction. Für andere  
Salze ergab sich folgendes.

|                       | LiCl | NaCl | NaBr | NaJ  | KCl | KBr  | KJ   |
|-----------------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| Thermo-luminescenz    | ja   | ja   | ja   | nein | ja  | ja   | ja   |
| Lyo-luminescenz . . . | ja   | ja   | nein | nein | ja  | Spur | nein |
| Tribo-luminescenz . . | nein | ja   | nein | nein | ja  | ja   | ja.  |

Thermoluminescenz zeigen ferner:

$\text{K}_2\text{SO}_4$  (blau, sehr schwach)     $\text{BaSO}_4$  (schwach blau)  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sehr schwach)         $\text{CaSO}_4$  (roth),  $\text{CaF}_2$  (schwach blau)  
 $\text{ZnO}$  (schwach weiß)             $\text{ZnSO}_4$  (weißlich)  
 $\text{SrSO}_4$  (sehr schwach)           $\text{CdSO}_4$  (prachtvoll gelb),  
 ferner die Aluminate von Eisen, Chrom, Kupfer, Mangan.

Von „festen Lösungen“ zeigen  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  mit geringen Zusätzen von Cu, Ur, Mn, Mg u.a. sehr schöne Erscheinungen. Außer diesen sind es noch eine ganze Reihe anderer Salze, die Thermoluminescenz zeigen. Namentlich sind es die Kalzsalze in Verbindung mit Mangan, welche sowohl unter den Kathodenstrahlen, wie auch beim nachherigen Erhitzen ausnehmend prächtige und intensive Farben geben.

Die Gläser, welche auch als „feste Lösungen“ aufzufassen sind, zeigen sehr starke Thermoluminescenz, selbst wenn sie während der Bestrahlung nur schwach leuchteten.

Eine Reihe der besprochenen Substanzen wurden von Zeit zu Zeit wieder erwärmt und thermoluminescirten noch nach sechs Wochen ebenso hell, wie eine Stunde nach der Bestrahlung. Bei Glas und  $\text{NaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$  nahm jedoch die Thermoluminescenz innerhalb dieser Zeit beträchtlich ab.

Es werden also bei einer ungemein großen Anzahl von Substanzen durch den Einfluß von Kathodenstrahlen Veränderungen hervorgerufen, die später bei Erwärmen unter Lichtentwicklung zurückgehen.

Diese Voruntersuchungen, bei denen es sich hauptsächlich um Feststellung der Probleme handelt, werden in der zweiten Arbeit weitergeführt, und die aufgeworfenen Probleme werden gelöst, bzw. eingehend studirt.

Die zunächst untersuchten anorganischen Körper werden von Wiedemann und Schmidt in drei Gruppen getheilt: solche, welche 1. unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen eine sichtbare oder leicht durch chemische Reactionen nachweisbare chemische Zersetzung zeigen, 2. sich scheinbar nicht zersetzen, bei denen man aber aus den oben angeführten Merkmalen, dem Nachleuchten, der Thermoluminescenz u. s. w. schließen muß, daß eine Veränderung in den Molekülen eingetreten war, 3. Körper, bei welchen eine Luminescenz irgend einer Art nicht zu bemerken war.

Zu der ersten Gruppe gehören die Haloidsalze der Alkalimetalle und des Silbers (die in der Photographie verwendeten Substanzen), des Quecksilbers und des Bleis. Sie färben sich alle intensiv braun, schwarz oder blau, wie dies Goldstein zuerst beobachtete und wie dies oben schon erwähnt wurde. Vielfach

ist die Farbe der Thermoluminescenz eine andere als der Kathodoluminescenz. Die letztere kommt dem unveränderten Körper zu oder tritt während der chemischen Umwandlung auf, die erste erscheint bei der Rückbildung.

In die zweite Gruppe gehören die meisten anorganischen Körper. Oft ist die Luminescenz ganz prachtvoll, wie bei Bleisulfat (intensiv violett), Quecksilberbromür (orange) u. a. Ferner ergiebt sich folgender Satz. Im allgemeinen ist die Luminescenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche. Das Säureradical ist nur von Einfluß auf die Intensität des Lichtes. Daß einzelne Salze desselben Metalls leuchten, andere nicht, dürfte ebenfalls auf das Säureradical zurückzuführen sein. Beispiele hierfür liefern die Cadmiumsalze, die Uransalze u. s. w.

Von „festen Lösungen“ wurden hauptsächlich solche, die kleine Mengen Mangansulfat enthielten, untersucht. Folgende Tabelle zeigt, wie stark die Luminescenzfarbe dabei geändert wird. Ein x vor  $MnSO_4$  bedeutet, daß der Gehalt an diesem Salz nicht genau ermittelt wurde.

| Substanz                | Kathodoluminescenz      | Nachleuchten | Thermoluminescenz |
|-------------------------|-------------------------|--------------|-------------------|
| $CaSO_4$                | schwach gelbröthlich    | —            | —                 |
| $CaSO_4 + xMnSO_4$      | intensiv grün           | stark grün   | intensiv grün     |
| $SrSO_4$                | nichts                  | —            | —                 |
| $SrSO_4 + xMnSO_4$      | hellröthlich            | etwas        | etwas             |
| $BaSO_4$                | schwach dunkelviolett   | —            | —                 |
| $BaSO_4 + xMnSO_4$      | dunkelblau              | schwach      | sehr schwach      |
| $MgSO_4$                | roth                    | etwas        | schwach           |
| $MgSO_4 + 1\% MnSO_4$   | intensiv dunkelroth     | lange        | intensiv roth     |
| $ZnSO_4$                | hell weiß               | lange        | weiß              |
| $ZnSO_4 + 1\% MnSO_4$   | intensiv roth           | sehr lange   | sehr stark roth   |
| $NaSO_4$                | bläulich                | schwach      | hell              |
| $NaSO_4 + 0.5\% MnSO_4$ | intensiv bräunlich gelb | stark        | hellgelb          |
| $CdSO_4$                | gelb                    | lange        | hellgelb          |
| $CdSO_4 + 1\% MnSO_4$   | intensiv gelb           | sehr lange   | intensiv gelb     |
| $CaFl_2$                | schwach bläulich        | sehr schwach | schwach           |
| $CaFl_2 + xMnFl_2$      | intensiv grün           | lange        | intensiv grün.    |

Hieraus geht hervor, daß die Luminescenzfarbe in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängt.

Ganz ähnlich verhalten sich manche Körper bezüglich der Absorptionsspectra und der Fluorescenzfarbe in verschiedenen

Lösungsmitteln. Sie ändern sich beide z. B. beim Jod mit dem Lösungsmittel.

Sodann wurde der Einfluß des Erhitzens der Substanz bei der Darstellung auf die Farbe des ausgesandten Lichts untersucht. Die Substanzen werden einmal dadurch im allgemeinen dichter bzw. in andere Modificationen übergeführt oder zweitens chemisch geändert. In beiden Fällen kann die Farbe des Leuchtens durch das Erhitzen wesentlich verändert werden. Ein solches Beispiel liefert Strontiumsulfat, welches bei  $100^{\circ}$  getrocknet wasserfrei ist und schwach rosa kathodoluminescirt. Nach kurzem Erhitzen auf  $800^{\circ}$  treten einige blaue Stellen auf, nach anhaltendem Glühen leuchtet das ganze Präparat blau. Hier ist offenbar eine Verdichtung, eine neue Modification aufgetreten, das Präparat hat sich physikalisch verändert. Ändert sich also die Kathodoluminescenz, ohne daß dabei eine chemische Veränderung aufgetreten ist, so muß eine physikalische Veränderung vor sich gegangen sein. Dieser Satz gilt aber nicht umgekehrt. Für die Einwirkung der chemischen Veränderung diene als Beispiel Cadmiumsulfat, welches, gelinde getrocknet, so daß es noch etwas Wasser einschließt, schwach rosa kathodoluminescirt; sobald alles Wasser vertrieben ist, leuchtet das Salz prachtvoll gelb. Es tritt die Erscheinung übrigens auch bei „festen Lösungen“ auf, wo durch Erhitzen offenbar eine innigere Bindung hervorgerufen wird. Hier wirken beide Ursachen zusammen.

Je stärker ein Körper bei seiner Darstellung erhitzt worden ist, desto stärker leuchtet er nach.

Von der Concentration der „festen Lösungen“ ist die Luminescenzhelligkeit in sehr geringem Maße abhängig.

Einige Körper wurden in der Geißler'schen Röhre bis fast  $500^{\circ}$  erhitzt. Es ergab sich: die Luminescenz bleibt selbst bei den höchsten erreichten Temperaturen erhalten, das Nachleuchten verschwindet bei höheren Temperaturen, die Farbe ändert sich meist so, daß zu den bei niedrigen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höheren Temperaturen brechbarere hinzutreten. Bei Temperaturen bis  $-80^{\circ}$  ist die Luminescenzintensität größer. Ebenso leuchten die Präparate in der Kälte länger nach als bei gewöhnlicher Temperatur.

Die unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen entstandenen



neuen Anordnungen der Moleküle, die beim Erhitzen die Thermoluminescenz bedingen, sind zum Theil recht stabile.

Auch die Auslöschung der Luminescenzwirkung durch infra-  
rothe Strahlen wurde beobachtet. Es ist für Calciumsulfid  
eine bekannte Erscheinung, daß eine Bestrahlung mit Tages-  
licht die Thermoluminescenz vernichtet. Auch hier zeigte sich,  
daß die Substanzen, wenn sie dem Lichte eines in Luft über-  
springenden elektrischen Funkens ausgesetzt waren und insolge-  
dessen thermoluminescirten, dies nicht mehr thaten nachdem sie  
einige Minuten lang vom Sonnenlicht beschienen waren. Das  
Licht ruft somit eine Umlagerung der Moleküle hervor, welche  
der Wirkung der Kathodenstrahlen entgegengesetzt ist. Es ist  
dies aber nicht die mit der Absorption verbundene Erwärmung,  
sondern die durch sie entstehende intramolekulare Bewegung, wel-  
che die Rückbildung der durch die Kathodenstrahlen hervorgerufene  
chemische Umwandlung veranlaßt. Es entstehen unter den erregen-  
den Strahlen aus dem ursprünglichen Körper A andere Körper B  
mit Absorptionsbanden, die von denen des ursprünglichen Körpers  
abweichen, und im Infraroth liegen. Strahlen, die den Ab-  
sorptionsbanden im Körper B entsprechen, bedingen die Rück-  
verwandlung von B in die ursprüngliche Substanz, ihre Ab-  
sorption wirkt genau wie eine Erwärmung.

Die Geißler'sche Röhre wurde mit verschiedenen Gasen  
gefüllt, aber ohne daß sich ein Einfluß des Gases zeigte.

Ebenso wie Zusätze die Luminescenz erhöhen können, kann  
sie auch durch solche vermindert oder vernichtet werden. Zu den  
letzteren gehören Kupfer- und Nickelsalze. Auch das Nachleuchten  
vermögen sie zu vernichten. Feste Lösungen mit zwei Zusätzen  
erhalten eine andere Farbe bei der Thermoluminescenz.

Das Spectrum des Fluorescenzlichts ist continuirlich.

Einige Körper thermoluminescirten noch nach sechs Mona-  
ten. Es fand also eine allmähliche Rückbildung statt.

Viele unter den Kathodenstrahlen intensiv lumines-  
cirende Körper leuchten auch unter dem Sonnenlicht hell, doch  
nicht so hell, wie unter den Kathodenstrahlen. Substanzen,  
welche nur eine schwache oder gar keine Kathodoluminescenz  
besitzen, leuchten auch unter dem Sonnenlichte nicht.

Die Photophosphorescenzfarbe der Körper ist fast stets  
dieselbe, wie diejenige der Kathodoluminescenz. Sie wird, wie

Letztere, auch durch kleine Zusätze gewisser Substanzen vernichtet. Die festen Lösungen leuchten alle kurze Zeit, kaum 1 Sec., nach. Eine Thermoluminescenz konnte bei keiner der obigen Substanzen nach der Belichtung durch die Sonne beobachtet werden.

Stokes hat die Regel aufgestellt, daß die fluorescirenden Körper meist eine andere Farbe, und zwar eine Farbe von geringerer Brechbarkeit aussenden, als die Strahlen besitzen, welche die Fluorescenz hervorrufen. Diese Regel ist auch für die Phosphorescenz „fester Lösungen“, soweit die Versuche reichen, gültig.

Sehr viele Substanzen, welche infolge von Erwärmung aufgehört haben zu luminesciren, erhalten ihre Luminescenz wieder, wenn man in der Nähe einen elektrischen Funken überspringen läßt. Die Wirkung ist nicht dem ultraviolettem Lichte zuzuschreiben, denn sie wurde durch Einschaltung von Flußspathplatten vernichtet, während diese bekanntlich ultraviolettes Licht sehr gut durchlassen. Man hat es daher mit einer besonderen Strahlenart zu thun, die von Wiedemann und Schmidt „Entladungsstrahlen“ genannt werden. Sie sind wahrscheinlich den Kathodenstrahlen nahe verwandt. Die Resultate der Untersuchungen über die Luminescenzwirkung dieser Strahlen sind:

Verändert man die Intensität der erregenden Strahlen durch Annähern der Substanz an den Funken, durch Vergrößern der Funkenstrecke, durch Einschalten von Condensatoren, so nimmt mit zunehmender Intensität die Thermoluminescenz zu.

Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung wächst die Thermoluminescenz und nähert sich einem Maximum.

Ein längeres Nachleuchten ist nicht nachzuweisen, trotzdem man ein solches bei der starken Luminescenz hätte vermuthen können.

Während bei der Photoluminescenz eine helle Phosphorescenz und keine Thermoluminescenz vorhanden ist, so zeigt sich bei der Erregung durch Entladungsstrahlen kein oder nur geringes Nachleuchten, wohl aber eine Thermoluminescenz.

Die Vorgänge beruhen also entweder auf Erregungen irgend welcher Art, die von den unzersehten Molekülen herühren oder sind hervorgerufen durch chemische Prozesse, die sich zwischen Umlagerungsproducten der ursprünglichen Moleküle abspielen. Die Erklärung dieser Erscheinungen wird in folgender Weise versucht.

I. Leuchten der unzeretzten Moleküle. — Die erzeugenden Ursachen werden in Licht umgesetzt. Die erzeugenden Strahlen werden in den Molekülen absorbiert und rufen zunächst Schwingungen der Aetherhülle der Moleküle hervor; diese schnell gedämpften Schwingungen versetzen die Moleküle in Schwingungen entsprechend ihrem Bau und ihrer Dämpfung. Diese langsam gedämpften Schwingungen werden auf den freien Aether außerhalb übertragen und ausgesandt. Die Energie der Verschiebungen in den Molekülen setzt sich dann unmittelbar in Schwingungsenergie um. Alle Hemmungen, die die Verschiebungen festhalten könnten, fallen weg, es kann sich also keine potentielle Energie anhäufen. Solche Vorgänge verursachen wahrscheinlich die Luminescenz von fluorescirenden und elektroluminescirenden Dämpfen und mancher organischen festen und flüssigen Körper.

Andererseits können die Strahlen Verschiebungen erzeugen, welche durch Hemmungen festgehalten werden, so daß potentielle Energie angehäuft wird. Diese Art der Luminescenz nennen Wiedemann und Schmidt „Verschiebungsluminescenz“. Sie wird durch die Temperatur erregt, indem diese die Energie auslöst und zum Verschwinden bringt, die höhere thut dies natürlich besser wie die tiefere, denn sie führt eine rasche Rückkehr in den alten Zustand herbei. Zu diesen Salzen gehören die Uran-, die Chinin- und die Platindoppelsalze. Welcher Atomcomplex hier das Leuchten hervorruft, muß erst untersucht werden.

II. Leuchten infolge von chemischen Veränderungen. — Wenn unter der Wirkung der auffallenden Strahlen aus einem Körper A ein Körper B entsteht, der sich bei Erwärmung in den Körper A zurückverwandelt oder einem dritten Körper C unter Lichtentwicklung bildet, so sind folgende Fälle möglich.

Die Zersetzung von A oder die Bildung von B sind mit Leuchterscheinungen verbunden. Dann tritt nur während der Bestrahlung ein Leuchten ein, es zeigt sich aber keine Thermoluminescenz. Die Zersetzung ist vielfach an einer Farbenänderung zu erkennen.

Die während der Zersetzung von A und B stets wieder eintretende Rückbildung von A und B oder die Neubildung von C ist mit einer Leuchterscheinung verbunden. Das Leuchten während der Bestrahlung und die Thermoluminescenz sind dann von gleicher Farbe.

Sowohl die Umwandlung des Körpers A als auch seine Rückbildung sind von Leuchterscheinungen begleitet. Das Leuchten während der Belichtung, das der Umwandlung von A, und die Thermoluminescenz, die der Rückbildung von B nach A oder der Bildung von C entspricht, sind dann von verschiedener Farbe.

III. Chemische Umlagerungen, welche das Leuchten bedingen. Einfluß der Ionisirung, actinoelektrische Erscheinungen. — Es entstehen entweder neue physikalische Modificationen, oder es tritt Zersetzung im gewöhnlichen Sinne ein, wie bei den Alkalimetallen, oder es tritt Ionisirung ein. Die freiverdenden Ionen reagiren mit den umgebenden Substanzen und es bilden sich infolge der sogenannten Restenergien neue Substanzen.

Die Verfasser ziehen überhaupt die Ionentheorie in Verbindung mit der Dissociationstheorie eingehend zur Erklärung heran und sprechen die Vermuthung aus, daß die actinoelektrischen Erscheinungen, d. h. die Zerstreuung der Electricität durch Belichtung auf Ionisirung beruhe. Auch Elster und Geitel haben gefunden, daß bei manchen phosphorescirenden Körpern eine besonders starke Zerstreuung durch das Licht eintritt. Auch die Verwandlung der Chloride in Subchloride spricht für Ionisirung.

IV. Leuchten von festen Lösungen. — Dieses wird an dem Beispiel des Calciumsulfats mit einer Spur Manganiumsulfat behandelt. Es kathodoluminescirt und thermoluminescirt grün.  $\text{CaSO}_4$  besteht wahrscheinlich aus Complexen von mehreren Einzelmolekülen von der Form  $(\text{CaSO}_4)_n$ . Zwischen diese sind die  $\text{MnSO}_4$ -Moleküle eingelagert, als einzelne Moleküle. Auf diese wirken die erregenden Strahlen hauptsächlich und rufen in ihnen Verschiebungen hervor. Die dabei entstehenden Verbindungen — die Ionen lagern sich an das Lösungsmittel  $\text{CaSO}_4$  an — besitzen Absorptionsspectra und so bewirken die infrarother Strahlen eine Rückverwandlung. Liegen sie bei ihrer Bewegung so, daß die austreffenden Strahlen keine Wirkung auf sie ausüben können, so werden die letzteren direct in Licht umgesetzt und wir haben Fluorescenz. Sind sie aber zu weit in das umgebende Medium hineingewandert, so bedarf es größerer Zeit bis sie in ihre gegenseitige Wirkungssphäre

gelangen und man erhält Phosphorescenz. Ein dritter Theil wird in den neuen Lagen festgehalten und man erhält dann Thermoluminescenz, weil erst die Wärme die entstandenen lockern Verbindungen wieder zerstört. Dieser letzte Fall tritt nicht ein, wenn die erregenden Strahlen nur schwach sind (Lichtstrahlen), während bei sehr starker Erregung (Entladungsstrahlen) nur der letzte Fall eintritt, also keine Phosphorescenz zu bemerken ist. Bei stark geglühten Substanzen, welche dadurch dichter werden, wird die innere Reibung so bedeutend erhöht, daß durch ein längeres Nachleuchten eine stärkere Thermoluminescenz entsteht. In ähnlicher Weise werden die übrigen Vorgänge erklärt.

Die dritte der angeführten Arbeiten beschäftigt sich nur mit der Fluorescenz. Schmidt untersuchte eine große Anzahl von Körpern in den verschiedensten Lösungsmitteln. Er fand, daß alle Körper zu fluoresciren vermögen, wenn man sie in das geeignete Lösungsmittel bringt. Betreffs der Einzelheiten und einiger theoretischer Auseinandersetzungen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

### Wärmelehre.

Temperaturbestimmungen. — John Mc Crae<sup>1)</sup> hat verschiedene Schmelzpunkte und hohe Temperaturen mit dem Thermoelement bestimmt. Er benutzte dazu ein Platin-Platinrhodiumelement nach Holborn und Wien. Dieses giebt einen Strom von Platin nach dem Platinrhodium, dessen elektromotorische Kraft zwischen 300° und 1400° nahezu proportional der Temperatur ist. Gemessen wurden die Schmelzpunkte einiger anorganischer Salze, deren Werthe in der Originalabhandlung nachzusehen sind und die Temperaturen einiger Flammen. Er fand für die Alkoholflamme 1488·9°, für die blaue Spitze der Bunsenflamme 1542° und für deren heißesten Theil 1725°.

Holborn und Wien haben schon vor vier Jahren das eben erwähnte Thermoelement beschrieben, welches auch in diesem Jahrbuch besprochen wurde<sup>2)</sup>. Jetzt veröffentlichen sie eine Fortsetzung<sup>3)</sup> ihrer Untersuchungen.

1) Wied. Ann. 55. S. 95. 1895.

2) f. d. Jahrb. 29. S. 105. 1893.

3) Wied. Ann. 56. S. 360. 1895.

Die Untersuchungen erstreckten sich dabei auf die Constanz der Thermolemente, die Abhängigkeit des Widerstands von reinem Platin von der Temperatur und die Frage nach der Benwendbarkeit des Luftthermometers für Messung hoher Temperaturen.

Um die hohen Temperaturen zu erzeugen, wurden, wie bei der früheren Untersuchung, Chamotteöfen verwendet, die durch ein Gemisch von Leuchtgas und Luft geheizt wurden. Um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erzielen, wurde quer durch den Ofen ein Rohr aus Graphitthon gelegt. Diese Röhre sind sehr geeignet für hohe Temperaturen. In ihnen herrscht dann eine sehr gleichmäßige Temperatur; geheizt wird mit Retortengraphit.

Die Constanz der Thermolemente wurde durch Vergleichung unter einander und wiederholte Bestimmung der Schmelztemperatur verschiedener Metalle geprüft. Man erreicht mit verschiedenen Thermolementen eine Sicherheit von  $\pm 5^\circ$  bei  $1000^\circ$ . Die Thermolemente verändern sich auch im Laufe der Jahre nicht, gleichviel ob sie benutzt werden oder nicht. Die Elemente bestehen bekanntlich aus Platin und einer Platinrhodiumlegirung. Da die letztern nicht immer mit derselben Zusammensetzung hergestellt werden können, so hat die Firma Heraeus in Hanau einen großen Borrath von Platindraht und Platinrhodiumdraht auf einmal angefertigt. Dieser ganze Borrath ist mit den an das Luftthermometer angeschlossenen Elementen der physikalisch-technischen Reichsanstalt verglichen worden, so daß die aus diesem Borrathe hergestellten Elemente keine große Abweichung von einander haben. Dies Element wird als Normalelement betrachtet, und alle anderen Elemente werden darauf bezogen.

Die Temperatur wurde wie früher dadurch bestimmt, daß die thermoelektrische Kraft durch die Compensationsmethode gemessen wurde.

Für ganz hohe Temperaturen, wo die Platindrähte durch starke Zerstäubung leiden, und für Messungen in Wasserstoff, in welchen Platin nicht brauchbar ist, wurden Thermolemente aus verschiedenen Platinrhodiumlegirungen benutzt. Diese sind aber weniger empfindlich.

Beeinflusst werden die Thermolemente durch Anwesenheit von Kohle, Einwirkung von Gasocclusion und Einfluß des

Wasserstoffs. Kohle muß unter allen Umständen von den Elementen ferngehalten werden, da sie sich mit den Drähten verbindet und deren thermoelektrische Kraft verändert. Doch kann man durch Glühen die Elemente wieder von Kohle befreien.

Die Schmelzpunkte wurden entweder nach der schon früher angewandten Methode, durch Einschalten eines Drahtes aus dem Metall, dessen Schmelzpunkt gesucht wurde, bestimmt, oder es wurde eine größere Menge des Metalls in einem Tiegel geschmolzen und in dieses ein unten geschlossenes glasirtes Porzellanrohr getaucht, in dem sich das Thermoelement befindet. Die beiden Drähte sind dabei durch Porzellan isolirt. Sobald das Metall schmilzt bleibt der Galvanometerauschlag unverändert. Dabei ist es gleichgiltig, ob sich Luft, Wasserstoff oder Vacuum in der Röhre befindet. Die beobachteten Schmelzpunkte giebt folgende Tabelle:

|                 |                  |
|-----------------|------------------|
| Silber . . .    | 971 <sup>0</sup> |
| Gold . . .      | 1072             |
| Kupfer . . .    | 1080             |
| Nickel . . .    | 1484             |
| Palladium . . . | 1587             |
| Platin . . .    | 1780.            |

Bei Palladium zeigte sich der Einfluß des Wasserstoffs. Man erhielt dabei sehr unsichere Resultate, weil sich durch die reducirende Wirkung des Wasserstoffs Platinsilicium bildete.

Da man auch die Widerstandsänderung von Drähten durch die Temperatur zur Messung derselben benutzt hat, so wurden auch derartige Bestimmungen unternommen. Das Resultat war ein ungünstiges. Einmal dürfen die Drähte nicht zu dünn sein, da sonst durch Verdampfung zuviel Material verloren geht und der Widerstand sich aus diesem Grunde ändert. Sodann aber müssen die Drähte vor den Heizgasen, in erster Linie vor dem Wasserstoff geschützt werden, denn dieser ändert den Widerstand ganz erheblich. Es geschieht dies namentlich bei Platindrähten und bei 850<sup>0</sup>. Die Widerstandsänderungen sind dauernde.

Widerstand bei 15<sup>0</sup> in Ohm

|                                                         |       |
|---------------------------------------------------------|-------|
| Platindraht zuerst ausgeglüht . . . . .                 | 0.239 |
| zweimal in Luft bis 1100 <sup>0</sup> erhitzt . . . . . | 0.238 |

|                                                                        | Widerstand bei 15° in Ohm |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Platindraht zweimal im Vacuum bis 1200° erhitzt                        | 0·240                     |
| in Wasserstoff bis 1200° erhitzt . .                                   | 0·262                     |
| im Vacuum bis 1200° erhitzt . .                                        | 0·253                     |
| darauf abwechselnd in Luft, Vacuum<br>und Wasserstoff bis 850° erhitzt | 0·254                     |
| darauf abwechselnd in Luft, Vacuum<br>und Wasserstoff bis 400° erhitzt | 0·257                     |
| in Wasserstoff erhitzt und abgekühlt                                   | 0·266.                    |

Ein Platindraht, der in Wasserstoff nach einer ausgeführten Messung in einer Thonröhre bis 1550° erhitzt wurde, war vollständig in kleine Stücke zerbrochen. Die Widerstandsänderungen treten nur auf, wenn die Platindrähte sich in einer Thonröhre befinden, und nicht, wenn sie in weiten Glasröhren in einer Wasserstoffröhre elektrisch geglüht wurden. Dieselbe Erscheinung ist bei Palladium beobachtet worden. Der Grund ist eine Reduktion des Porzellans infolge des Wasserstoffs und eine Bildung von Platinsilicium und Palladiumsilicium. Auch die Widerstände reinen Platins und reinen Rhodiums in wasserstofffreier Atmosphäre ändern sich nicht übereinstimmend. Es ist deshalb eine Extrapolation von niedrigen Temperaturen auf hohe bedenklich. Auch eine Formel von Callendar und Griffith stimmt nicht mit den Ergebnissen der Versuche.

Schließlich wurden Versuche mit Luftthermometergefäßen angestellt. Benutzt wurden schwer schmelzbare Thone bei hoher Temperatur. Sie waren noch bei dem Schmelzpunkt des Palladiums haltbar. Die Masse konnte aber im Brennofen nicht gar gebrannt werden und war daher noch sehr porös. Die einzige Dichtung war die Glasur. Natürlich mußte auch hier im Innern des Gefäßes ein niedrigerer Druck herrschen wie außerhalb. Aber die Porosität war insofern von ungünstigem Einfluß, als der Gleichgewichtszustand sich erst nach längerer Zeit herstellte, so daß sich Messungen nicht anstellen ließen. Nur bei Wasserstofffüllung glich sich der Druck schnell aus. Der Druck war bis 700° ganz regelmäßig, aber dann begann er plötzlich und schnell abzunehmen, und nach Abkühlung des Gefäßes war ein Theil Wasserstoff verschwunden.

Um zu prüfen, ob die Gefäße bei diesen Temperaturen dicht waren, wurden zwei Gefäße von verschiedener Weite in



einander geschoben, und in den Ofen gelegt. An dem einen Ende waren beide Röhren gegen einander und gegen die Atmosphäre abgeschlossen und beide Röhren konnten mit der Luftpumpe und dem Wasserstoffentwickelungsapparat verbunden werden. Wenn im inneren Rohre Vacuum gebildet wurde und der Zwischenraum zwischen beiden Röhren mit Wasserstoff gefüllt war, so drang kein Wasserstoff in das innere Rohr ein, wohl aber verschwand ein Theil des Wasserstoffs im Zwischenraum. Wurde auch in's innere Rohr Wasserstoff eingeleitet, dessen Druck geringer war als im Zwischenraum, so verminderte sich beständig der Druck im Innern des engen Rohres. Die Gefäße blieben also auch bei hoher Temperatur dicht. Der Wasserstoff mußte also chemisch gebunden sein, was durch Vorhandensein von Eisenoxyd im Thon wahrscheinlich gemacht wurde. Dasselbe wurde durch den Wasserstoff reducirt.

Gepreßte Gefäße waren viel weniger porös als geformte. Sie zeigten auch einen schnelleren Ausgleich bei Füllungen mit Luft und Stickstoff.

Die ungarischen Thongefäße schwanden sehr stark im Ofen. So nahm der Inhalt eines Gefäßes, welches 104.5 ccm bei 1300° faßte, nacheinander 89.4; 81.7; 80.8 ccm Raum ein, nachdem es auf 1540, 1560 und 1570° erwärmt war. Nachdem sie nun im Ofen gar gebrannt waren, verloren sie die Porosität, aber die aus dem Ofen herausragenden Capillaren blieben porös. Bei dem oben genannten Gefäß entfielen von den nach dem Garbrennen erreichten 80.8 ccm 65.0 auf das eigentliche Thermometergefäß, auf die beiden Capillaren also 15.8 ccm. Für die eine derselben ergab sich nach volumetrischer Messung ein Inhalt von 8.2 ccm, beim Auswägen mit Quecksilber, welches gar nicht in die Poren eindringt, 1.2 ccm, beim Auswägen mit Wasser, welches zum Theil in die Poren eindringt, 4.5 ccm, so daß 7.0 ccm auf die Poren kamen. Es wurden deshalb die Gefäße in ihrer ganzen Ausdehnung, also mit den Capillaren gargebrannt. Man erhielt dann nur noch geringe Differenzen bei den verschiedenen Volumbestimmungen.

Somit hat sich ergeben, daß die Messung hoher Temperaturen durch die Aenderung des elektrischen Widerstands weniger geeignet ist als die durch Platinrhodiumthermoelemente, weil die letzteren viel constanter bei höheren Temperaturen sind, als die

Widerstandsänderung. Außerdem kann das Thermoelement leicht mit dem Luftthermometer verglichen werden.

Die Temperatur des Bunsenbrenners hat Waggener<sup>1)</sup> durch Thermoelemente gemessen. Er benutzte wie Holborn und Wien Thermoelemente von Le Chatelier. Durch verschiedene Formen, die er den Elementen gab, konnte er die Versuchsbedingungen sehr mannigfach gestalten und so eine Reihe von Störungen ausschließen oder ihren Einfluß untersuchen. So fand er, daß weder das Leitungsvermögen noch die elektromotorische Kraft der Flammen störend auf die Resultate wirkte. Dagegen zeigte sich eine verändernde Wirkung der Flammen auf das Thermoelement. Läßt man einen Platindraht oder einen Platinrhodiumdraht lange Zeit (6—10 Stunden) in der Flamme und richtet dann eine Stichflamme auf die verschiedenen, der Flamme ausgesetzt gewesenen Theile des Drahtes, so zeigen sich thermoelektrische Kräfte, welche ihre Richtung ändern je nachdem die betreffende Stelle des Drahtes dieser oder jener Zone der Flamme ausgesetzt gewesen ist. Es ergab sich als allgemeines Gesetz, daß der Strom immer von der im Brenner stärker zu der weniger stark erhitzten Stelle durch die Stichflamme geht. Die Einwirkung auf den Platinrhodiumdraht ist dabei viel größer als auf den Platindraht. Es wird also hauptsächlich der Platinrhodiumdraht verändert und darauf beruht die störende Wirkung auf die elektromotorischen Kraft des Thermoelements, wenn dieses lange in der Flamme bleibt. Beließ man aber das Element nur so lange in der Flamme, als zu den Messungen nöthig war, so verschwand der störende Einfluß.

Das Ergebnis der Untersuchung war, daß der heißeste Theil der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners der äußere Mantelsaum ist, seine höchste Temperatur liegt etwa 2 cm über der Flammenbasis. Nimmt man an, daß die Temperatur der Löthstelle auch die des betreffenden Punktes der Flamme ist, so ergibt sich hier eine Maximaltemperatur von 1724°. Im Innern des Flammenmantels liegt die höchste Temperatur 1611° 1 cm über der Flammenbasis und beim inneren Mantelsaum haben wir ebenfalls 1 cm über der Basis die höchste Temperatur von 1428°. Da aber die wirkliche Temperatur

1) Wied. Ann. 58. S. 579. 1896.

der Flamme, der Verluste durch Leitung und Strahlung wegen etwas höher ist, so ergibt sich durch eine graphische Extrapolation für den äußeren Mantelsaum  $1785^{\circ}$  als höchste Temperatur. Die mikroskopische Beobachtung eines dünnen Platindrahtes in der Flamme zeigte, daß dieses Metall wirklich geschmolzen wird. Es bilden sich kleine Kügelchen und Tröpfchen, welche, sobald sie eine bestimmte Dicke erreichten, zu schmelzen aufhörten. Der Schmelzpunkt des Platins liegt bei  $1780^{\circ}$ . Die Flamme des Bunsenbrenners ist also viel heißer als man bisher annahm.

Die auf Seite 89 erwähnte Drucklibelle von Töppler<sup>1)</sup> ist ebenfalls für Temperaturbestimmungen brauchbar. Das Princip dieser Methode ist oben bereits erläutert worden. Das eine Druckrohr besitzt die hohe Temperatur, das andere die tiefe, dadurch entstehen verschiedene spezifische Gewichte der Luftsäulen und demgemäß verschiedene barometrische Drücke. Es spielt bei dieser Methode die kubische Ausdehnung der Gefäßwände keine Rolle, nur durch eine Störung der horizontalen Lage des Capillarenzuges könnten Fehler entstehen. Solche Verschiebungen, welche also eine Folge der linearen Ausdehnung sind, lassen sich durch einige Vorsichtsmaßregeln, wie Fixiren des unteren Endes der Druckrohre und Beweglichkeit des oberen Capillarensystems, vermeiden. Der Apparat besitzt demnach keinen schädlichen Raum. Ebenso kann vermieden werden, daß Khloldämpfe in die Druckrohre gelangen, da diese ja stets wieder mit frischer Luft gefüllt werden können. Nach einer solchen Neufüllung war bereits nach 3 Minuten die alte Temperatur wieder vorhanden. Auch die Einstellungssicherheit auf die Ruppen des Libellenfadens ist eine sehr große. Dies zeigt folgende Tabelle:

| Zu messende<br>Temperatur | Unsicherheit der Temperaturangabe         |                   |
|---------------------------|-------------------------------------------|-------------------|
|                           | Verticalabstand der beiden Capillarenzüge |                   |
|                           | H = 74 cm                                 | H = 15 cm         |
| $0^{\circ}$               | 0.026 <sup>o</sup>                        | 0.13 <sup>o</sup> |
| 100                       | 0.045                                     | 0.23              |
| 1000                      | 0.50                                      | 2.50              |
| 1700                      | 1.23                                      | 6.15              |

1) Wied. Ann. 56. S. 609. 1895. u. 57. S. 324. 1896.

Die Libelle liefert also auch für hohe Temperaturen gute Werthe. Auch der Einfluß der Variation der Oberflächenspannung in den Menisken der Libelle ist ein kleiner, wenn die Libelle sehr flach und nicht über 3.5 mm weit ist.

Einen Apparat zur Verflüssigung schwer coercibler Gase beschreibt Linde.<sup>1)</sup> Während bei dem gewöhnlich angewendeten Verfahren das Gas unter die kritische Temperatur abgekühlt wird, und sodann durch Ausströmenlassen die Abkühlung bis zur Verflüssigung herbeigeführt wird, kühlt Linde das Gas gewissermaßen mit sich selbst. Das Gas wird comprimirt auf den Druck  $p_2$  und durch Brunnenwasser oder auf ähnliche Weise bis auf die Temperatur  $t_1$  abgekühlt. Es durchläuft sodann das innere Rohr eines Gegenstromapparats und strömt durch dessen Mündung, an welcher eine Drosselventil angebracht ist in ein Sammelgefäß. Dabei kühlt es sich um einen Betrag  $t_2 - t_3$  ab. Mit der Temperatur  $t_3$  wird es dann durch den ringsförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Rohren des Gegenstromapparats dem comprimirten Gase entgegengesührt, welches es dabei abkühlt, bis Beharrungszustand eintritt. Das Gas kehrt nun mit dem Drucke  $p_1$  und der Temperatur  $t_5$  zum Compressor zurück, um den eben durchlaufenen Weg von neuem anzutreten. Mit einem solchen Apparat ist zunächst atmosphärische Luft verflüssigt worden. Dabei betrug  $p_1$  22 Atmosphären,  $p_2$  65 Atmosphären, und es wurden ungefähr 20 cbm Luft in der Stunde vom Compressor transportirt. Der Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit betrug ungefähr 70%. Die Temperatur  $t_3$  sank dabei auf etwa  $-160^\circ$ .

Ueber Absorption strahlender Wärme durch Flüssigkeiten hat Friedel<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt. Er verwendet einen hohlen Eisenblock, der durch einen Bunsen'schen Ringbrenner erwärmt wird, als Wärmequelle. Die Wärmestrahlen, welche aus seinem Innern kommen, gehen durch ein Loch eines Schirmes und von da nach einer Thermosäule, welche im Innern eines Schutzkastens aufgestellt ist, durch welchen sie abermals durch ein Loch dringen. Die Schirme resp. Schutzkästen, welche zur Vermeidung irgendwelcher anderer Wärmestrahlen und etwaiger Störungen durch dieselben, verwendet

1) Wied. Ann. 57. S. 328. 1896.

2) Ebendas. 55. S. 453. 1895.

werden, besitzen doppelte Wände und werden durch Wasserströme auf constanter Temperatur gehalten. In den Strahlenweg wurde ein aus planparallelen Platten gebildetes Gefäß gebracht, welches die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthielt.

Der eiserne Block wurde  $1\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, und sodann die Thermosäule einige Zeit der direkten Bestrahlung ausgesetzt, bis sie einen dauernd unveränderlichen Ausschlag zeigte. Dann hatte der Eisenblock constante Temperatur angenommen. Es wurde sodann das Loch in dem oben erwähnten Schirm geschlossen, die Flüssigkeit vor dieses gebracht und zunächst constatirt, daß diese dieselbe Temperatur besaß wie die Thermosäule. Diese durfte nämlich jetzt keinen Ausschlag geben. Um die Temperaturübereinstimmung zu erhalten, wurde das Gefäß mit der Flüssigkeit zunächst gefühlt. Sodann wurde es wieder in den Kühlraum gesetzt, das Loch im Schirm rasch geöffnet, so daß sofort ein großer Ausschlag erhalten wurde, das Loch rasch geschlossen und die Flüssigkeitszelle schnell vor dasselbe geschoben. Der Ausschlag wuchs dann und sein Maximum wurde abgelesen. Auf diese Weise dauerte eine Ableseung höchstens 30 Sekunden. Die Erwärmung der Zelle während der Bestrahlung in dieser Zeit wurde gemessen und in Abzug gebracht.

Da die Temperatur des Eisenblocks nicht ganz constant blieb, so wurde vor das Fenster im Schirm ein Probirglas geschoben. Der Ausschlag wurde dann möglichst nahe auf einem bestimmten Werth gehalten und stets auf den mittleren Werth reducirt. Diese Temperatur war, wie mit einem Platin-Platiniridiumelement von Heräus in Hanau bestimmt wurde,  $393.5^{\circ}$ .

Einem genauen Studium wurde die Reflexion der Wärmestrahlen an den Glaswänden unterworfen, und ihr Einfluß als belanglos gefunden.

Auch die Wellenlängen der zur Verwendung gekommenen Strahlen wurden bestimmt.

Die Resultate sind folgende:

1. Jedesmal, wenn in einer chemischen Verbindung unter sonst gleichen Umständen Wasserstoff, Sauerstoff, Hydroxyl und Stickstoff durch Schwefel oder Halogene ersetzt werden, steigt die Wärmedurchlässigkeit der Verbindungen um ein Beträchtliches.

| Flüssigkeiten |                                 | Galvanometerorschläge                    |
|---------------|---------------------------------|------------------------------------------|
| a) 1.         | Methylenchlorid . . . . .       | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 243·5           |
|               | Chloroform . . . . .            | $\text{CHCl}_3$ 386·2                    |
|               | Schwefelkohlenstoff . . . . .   | $\text{CS}_2$ 563·3                      |
|               | Tetrachlorkohlenstoff . . . . . | $\text{CCl}_4$ 584·5                     |
| 2.            | Acetaldehyd . . . . .           | $\text{CH}_3\text{CHO}$ 122·5            |
|               | Chloral . . . . .               | $\text{CCl}_3\text{CHO}$ 379·2           |
| 3.            | Methyljodid . . . . .           | $\text{CH}_3\text{J}$ 317·4              |
|               | Methylenjodid . . . . .         | $\text{CH}_2\text{J}_2$ 389·5            |
| b)            | Acetaldehyd . . . . .           | $\text{CH}_3\text{CHO}$ 122·5            |
|               | Methylenchlorid . . . . .       | $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 315·3         |
| c) 1.         | Methylalkohol . . . . .         | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 72·6     |
|               | Methylbromid . . . . .          | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 280·4    |
| 2.            | Amylalkohol . . . . .           | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 85·5  |
|               | Amyljodid . . . . .             | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ 214·3  |
| d)            | Benzonitril . . . . .           | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cy}$ 137·0    |
|               | Benzotrithlorid . . . . .       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ 217·9 |

2. In homologen Reihen ändert sich die Diathermanität bei einer jedesmaligen Addition von  $\text{CH}_2$  in gesetzmäßiger Weise, doch hängt die Richtung dieser Aenderung von der Natur der übrigen in dem Molekül enthaltenen Elemente ab.

3. Die Absorptionsfähigkeit hängt nicht wesentlich von der Größe des Moleküls ab, sondern scheint vielmehr eine Eigenschaft der Bestandtheile der Verbindung zu sein.

4. Von den verschiedenen untersuchten Elementen tragen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff — und zwar Wasserstoff und Stickstoff mehr als Sauerstoff — am meisten dazu bei, die Absorptionsfähigkeit ihrer Derivate zu erhöhen. Die beiden erstgenannten Elemente scheinen jedoch nicht immer im gleichen Verhältniß bezüglich ihres Einflusses auf die Absorptionsfähigkeit zu stehen.

5. Bei isomeren Verbindungen ist die Wärmedurchlässigkeit verschieden, und diese Verschiedenheit steht sowohl mit der Verschiedenheit des Atomvolums einzelner Elementatome, wie auch mit der verschiedenen Art der Bindung dieser Atome untereinander im Zusammenhang; bei gesättigten Verbindungen wächst die Wärmedurchlässigkeit stets mit wachsendem Atomvolum. Man kann sonach die Elemente der untersuchten Verbindungen zu einer Reihe nach Maßgabe ihres Einflusses auf die Absorptionsfähigkeit ihrer Verbindungen ordnen, wenn auch einige Unsicherheiten noch bestehen bleiben.

| Elemente geordnet nach Aufsteigen der<br>Absorptionsfähigkeit |              | Atomvolumina in ihren<br>Verbindungen |
|---------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| Genaue Stelle nicht erwiesen                                  | Sn           | 40·2                                  |
| Unterschied noch nicht erwiesen                               | J            | 37·5                                  |
|                                                               | Br           | 27·8                                  |
|                                                               | Cl           | 22·8                                  |
|                                                               | S            | 22·6                                  |
|                                                               | C            | 11·0                                  |
| Reihenfolge manchmal umgekehrt                                | O            | 7·8 (Hydroxyl)                        |
|                                                               | H            | 5·5                                   |
|                                                               | N            | 2·3 (nicht constant).                 |
|                                                               | O (Carbonyl) | 12                                    |

6. Die Methode ist ein Mittel, die Reinheit von organischen Flüssigkeiten oder Salzen, wenn sie in sehr wärmedurchlässigen Flüssigkeiten löslich sind, zu untersuchen. Sie ist die empfindlichste von allen bisher bekannten Methoden.

Allaunlösung ist nur wenig mehr undurchlässig als reines Wasser. Das folgt aus dem großen Sauerstoffgehalt ( $K_2Al_2[SO_4]_4 + 24H_2O$ ). Dies ist durch besondere Versuche bestätigt worden, obwohl es der allgemein verbreiteten Annahme widerspricht.

Zsigmondy<sup>1)</sup> macht darauf aufmerksam, daß wohl nicht die Elemente als solche, sondern die Art der Atomverfettung dafür bestimmend ist, ob die Verbindung Strahlen absorbiert oder nicht, da bei Lichtstrahlen dies sehr deutlich austritt.

Olzowski<sup>2)</sup> hat die kritische und die Siedetemperatur des Wasserstoffs bestimmt. Er benutzt dazu eine schon früher angewandte Methode, die er Expansionsmethode nennt. Es wird nämlich das Gas, welches sich unter hohem Druck und auf einer höheren Temperatur als seiner kritischen befindet, einer langsamen Druckverminderung ausgesetzt. Dabei geht es für kurze Zeit in den flüssigen Zustand über, es tritt eine Trübung des Gases ein, die den Moment anzeigt, in welchem der kritische Druck des Gases erreicht ist. So wurde der kritische Druck des Gases zu 20 Atm. gefunden. D. bewies damals gleichzeitig, daß die Temperatur des Gases in diesem Momente, des Aufkochens wirklich die kritische sein müsse. Es handelt sich also darum, diese Temperatur zu messen. Ein Thermolement

1) Wied. Ann. 57. S. 638. 1896.

2) Ebendas. 56. S. 133. 1895.

eignet sich, wie Versuche zeigen, nicht, da man eine Extrapolation bei so tiefen Temperaturen hier nicht mehr mit Sicherheit vornehmen darf. Dagegen eignet sich besser die Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes des Platins mit der Temperatur. Die Kurve, welche die Abhängigkeit dieser beiden Größen von einander darstellt, kommt einer Geraden sehr nahe und so ist eine Extrapolation zulässig, wenn sie nicht zu weit geht. Eine fernere Bedingung bei den Messungen von Olszewski ist die Schnelligkeit der Angaben des Thermometers. Zu diesem Zwecke diente ein Platindraht von 0.025 mm Dicke, der auf einen sehr zarten Träger aus Ebonit oder Glimmerblättchen aufgewunden war. Dieser Träger hatte einen sternförmigen Grundriß, d. h. er bestand aus drei durch eine Aze gelegten Blättchen, welche die drei Diagonalen eines regulären sechseckigen Prismas bildeten. Dadurch war die Berührungsfläche zwischen Draht und Träger auf das denkbar geringste Maß herabgedrückt. Der Ebonitträger wog mit dem Platindraht 0.679 g und ein kleinerer 0.218 g, der Glimmerträger nur 0.177 g mit Draht. Dieser Träger wurde in ein starkes Stahlgefäß gesetzt und der Wasserstoff darin comprimirt und expandirt. Das Stahlgefäß tauchte in flüssigen Sauerstoff von  $-210^{\circ}$ . Der Wasserstoff stand zu Anfang des Versuchs auf 170 Atm. Zunächst wurde das Platinthermometer geacht, und der Widerstand bestimmt, der einem Grad Temperaturdifferenz entsprach. Dieser betrug zwischen  $-182.5^{\circ}$  und  $-208.5^{\circ}$  2.692 Ohm. Mit dieser Zahl wurde extrapolirt. Es wurden dann folgende Werthe erhalten:

| Der Wasserstoff wurde expandirt bis zum Drucke von | Widerstand des Platinthermometers | die durch Extrapolation berechneten Temperaturen |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 20 Atm. (kritischer Druck)                         | 383 Ohm                           | $-234.5$ (krit. Temp.)                           |
| 10 =                                               | 369 =                             | $-239.7$                                         |
| 1 =                                                | 359 =                             | $-243.5$ (Siedetemp.)                            |

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurden dieselben Zahlen für Sauerstoff ermittelt. Dieser stand auf 110 Atm. Druck und in siedendem Aethylen ( $-103^{\circ}$ ). Es wurden durch Expansion folgende Werthe erhalten:

| Dension des Sauerstoffs | Temp. mit Wasserstoffthermometer gemessen          | Temp. mit der Expansionsmethode und dem Platinelement gemessen |
|-------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 50.8 Atm. (krit. Druck) | $-118.8^{\circ}$ (krit. Temp.)                     | $-118$ bis $-119.2^{\circ}$ (krit. Temp.)                      |
| 32.6 =                  | $-130.3^{\circ}$                                   | $-130^{\circ}$                                                 |
| 19 =                    | —                                                  | $-140.5^{\circ}$                                               |
| 10.2 =                  | $-151.6^{\circ}$                                   | $-152^{\circ}$                                                 |
| 1 =                     | $-181.4^{\circ}$ bis $-182.7^{\circ}$ (Siedetemp.) | $-187.3^{\circ}$ bis $-182.5^{\circ}$ (Siedetemp.)             |



## Magnetismus und Electricität.

Magnetismus von Asbest. — Faraday zählt unter den schwach magnetischen Körpern den Asbest auf, aber schon viel früher, nämlich 1778, hat Brugmans diesen Körper unter den magnetischen genannt; er gab an, daß ein Stahlmagnet an jedem Pole etwa 1.5 kg tragen konnte. Später hat Swinton ebenfalls den Asbest ziemlich stark magnetisch gefunden und jetzt hat Bleekrode<sup>1)</sup> dies bestätigt. Er benutzte einen Stahlmagneten, der 3 kg an beiden Polen zusammen tragen konnte, und fand, daß ein Drahtgewebe aus Asbest ohne Bindemittel von dem Magneten festgehalten wurde, wie ein dünner Eisendraht. Ähnliches zeigte sich in etwas stärkerem Maße bei Asbestpapier und einem Elektromagneten. Asbestfasern und -Splitter benehmen sich wie feine Eisenspähne, ja Streifen aus Asbestpapier können eine geringe Polarität aufweisen. Um den Einfluß etwaiger Eisentheile oder Eisenverbindungen in den Asbestpräparaten zu beseitigen, wurde der Asbest stundenlang mit concentrirter Schwefelsäure ausgekocht.

Christiansen<sup>2)</sup> hat seine Untersuchungen über den Ursprung der Berührungselectricität fortgesetzt. Er benutzte Tropfelektroden. Aus einem Eisengefäß tropfte Quecksilber aus der Oeffnung eines Capillarrohrs zwischen zwei Plattenelektroden in ein Quecksilbergefaß. Das letztere, und somit zugleich die in dasselbe tauchenden Plattenelektroden, waren mit dem einen Pole, die Capillarrohre mit dem andern Pole eines Quadrantenelektrometers verbunden. Um die dabei auftretenden Potentialdifferenzen in verschiedenen Gasen untersuchen zu können, war ein Glasrohr über die Elektroden geschoben, durch welches die Capillare mittelst eines Stopfens eingesetzt werden konnte, und welches mit dem betreffenden Gase gefüllt werden konnte. Zur Untersuchung kamen verschiedene Metalle, aus denen dann die Plattenelektroden hergestellt wurden. Es ergaben sich so folgende Werthe für die Potentialdifferenzen derselben gegen Quecksilber.

| Mg   | Al   | Cd   | Zn   | Sn   | Pb   | Fe   | Ni   | Cu  | Hg  | C           |
|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-------------|
| 1.10 | 0.86 | 0.78 | 0.74 | 0.56 | 0.48 | 0.20 | 0.17 | 0.0 | 0.0 | — 0.3 Volt. |

1) Wied. Ann. 55. S. 398. 1895.

2) Ebendas. 56. S. 644. 1895 u. 57. S. 682. 1896. Siehe auch d. Jahrb. 31. S. 182. 1895.

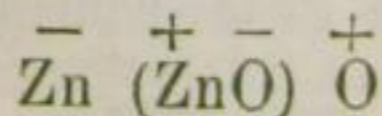
Die Metalle waren jedoch nicht ganz rein.

Wurde die Glasröhre mit verschiedenen Gasen gefüllt, so zeigte sich, daß die Potentialdifferenz zum Theil von der umgebenden Atmosphäre abhängig war. Bei Anwendung von Quecksilberamalgameen beeinflusste sowohl die Stärke des Amalgams als die Länge und der Durchmesser des Strahls die Resultate, ferner wird die Potentialdifferenz von der Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst.

| gZn in 1000 g Hg | Atm. Luft | Wasserstoff | Sauerstoff |
|------------------|-----------|-------------|------------|
| 0                | 0.19      | 0.15        | 0.16       |
| 1                | 1.01      | 0.21        | 1.01       |
| 0                | 0.32      | 0.14        | 0.21       |
| 0                | 0.18      | 0.18        | 0.28       |
| 1/2              | 0.61      | 0.12        | 0.94       |
| 0                | 0.28      | 0.14        | 0.37       |
| 0                | 0.19      | 0.12        | 0.31       |
| 1/4              | 0.47      | 0.15        | 1.01       |
| 0                | 0.19      | 0.15        | 0.31       |
| 0                | 0.19      | 0.17        | 0.21       |
| 1/8              | 0.30      | 0.16        | 0.82       |
| 0                | 0.19      | 0.14        | 0.37       |
| 0                | 0.13      | 0.14        | 0.21       |
| 1/16             | 0.24      | 0.17        | 0.56       |
| 0                | 0.17      | 0.12        | 0.28       |

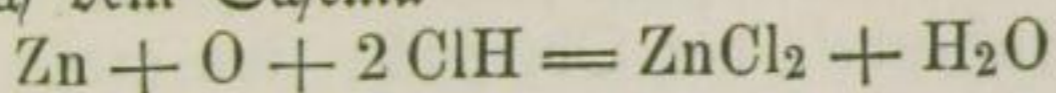
Zinkamalgame und reines Quecksilber verhalten sich in einer Wasserstoffatmosphäre gleich, dasselbe gilt, wie besondere Versuche festgestellt haben, von einer Stickstoffatmosphäre. Reiner Sauerstoff wirkt stärker als Luft. Es scheint eine Oxydation einzutreten, und diese beeinflusst die Potentialdifferenz. Uebrigens scheint sich dabei auch die Capillaritätsconstante zu ändern. Dieselben Resultate geben Versuche mit Cadmium-, Blei- und Zinnamalgame.

Christiansen glaubt hier einen Polarisationsvorgang vor sich zu haben. Er nennt einen Strahl positiv polarisirt, wenn das Potential im Innern des Strahls negativ, in der angrenzenden Luft positiv ist. Er nimmt an, daß eine Verbindung von dem Schema



gebildet wird. So entsteht eine elektrische Doppelschicht derart, daß Zinkoxyd als „isolirendes Medium“ auftritt.

Chlornwasserstoff wirkte ebenso wie Sauerstoff. Waren dagegen beide Gase gleichzeitig vorhanden, so wurde die Wirkung ganz aufgehoben. Christianfen erklärt dies damit, daß die Wirkung nach dem Schema



verläuft.

Untersucht wurden noch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure, Stickstoffoxydul. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Ein + bedeutet, daß eine polarisirende Wirkung eintrat, eine 0, daß diese ausblieb.

|                            | Ka | Na | Zn | Cd | Pb | Sn | Cu |
|----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| O . . . . .                | +  | +  | +  | +  | +  | +  | 0  |
| H . . . . .                |    |    | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |
| N . . . . .                |    |    | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |
| CO <sub>2</sub> . . . . .  |    |    | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  |
| ClH . . . . .              | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| SH <sub>2</sub> . . . . .  |    |    | 0  |    |    |    | 0  |
| SO <sub>2</sub> . . . . .  |    |    | +  | +  |    |    | 0  |
| N <sub>2</sub> O . . . . . |    |    | 0  |    |    |    |    |

Wesendonck<sup>1)</sup> hat neuerdings gegen diese Beobachtungsmethode und die daraus gezogenen Schlüsse Einwendungen gemacht und namentlich bezweifelt, daß der Sauerstoff diese polarisirende Wirkung besitze, oder wenigstens, daß dies schon zweifellos feststehe.

Lichtelektrische Versuche haben Elster und Geitel<sup>2)</sup> wiederum angestellt. Zunächst wird die Empfindlichkeit der Alkalimetalle gegen die Farben des Spectrums untersucht. Als lichtempfindliche Zellen dienten wieder Kalium- und Natriumzellen in Glaskugeln, welche mit Wasserstoff gefüllt und dann ausgepumpt worden waren. Neu war die Untersuchung des Rubidiums, dessen Einführung besondere Schwierigkeiten machte, da man der Kostspieligkeit des Materials wegen nur sehr geringe Mengen dieses Metalls verwenden konnte. Zu diesem Zwecke wurde ein Theil der Glaskugel innen versilbert und das Rubidium durch Sublimation auf diese Silberfläche gebracht, auf welcher es haftete. Der Grad der Verdünnung entsprach dem Maximum der Lichtempfindlichkeit. Diese nimmt zu, bis eine gewisse Verdünnung erreicht ist, von da an nimmt sie wieder

1) Wied. Ann. 58. S. 411. 1896.

2) Ebendas. 52. S. 433. 1894 u. 55. S. 684. 1895.

ab. Bis dieses Maximum erreicht war, wurde die Röhre an der Pumpe gelassen, dann wurde sie abgeschmolzen. Die Zellen sind aber nicht in jeder Beziehung vergleichbar zu machen, da die äußeren Dimensionen schon nicht übereinstimmen, und außerdem die Beschaffenheit der Oberfläche eine große Rolle spielt. Ferner hängt die Empfindlichkeit der Zelle von der Entfernung der positiven Elektrode von der Metalloberfläche ab. Auch hier giebt es eine günstigste Entfernung, bei welcher der Widerstand der Zelle den kleinsten Werth besitzt. Aus diesen Gründen konnte eine spezifische Farbenempfindlichkeit nicht ermittelt werden. Doch wurde constatirt, daß die drei Metalle gegen die Farben verschieden empfindlich sind. Zur Herstellung farbigen Lichts wurden Farbenfilter verwendet, und die Wellenlängen der Farben bestimmt.

Die Zellen standen alle drei in einem geschwärzten Kasten 67 cm von der Lichtquelle entfernt. Bei Oeffnen des Kastens waren sie alle drei gleichmäßig beschienen. Als Batterie dienten im Ganzen 244 Elemente dreier verschiedener Systeme, die eine Spannung von 260 Volt gaben. Der negative Pol stand mit der Alkalimetallfläche in Verbindung, der positive mit einer in die Glaskugel eingeschlossenen Platin- oder Aluminiumanode. Die Messung der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Stromintensität geschah durch ein Galvanometer. Jeder Messung mit farbigem Licht ging eine solche mit weißem voraus.

| Farbe des Lichts                    | Stromintensität für |      |       |
|-------------------------------------|---------------------|------|-------|
|                                     | Na                  | K    | Rb    |
| Weiß . . . . .                      | 21.0                | 53.1 | 537.0 |
| Blau (Kupferoxydammoniak) . . . . . | 7.8                 | 30.3 | 86.8  |
| Weiß . . . . .                      | 22.6                | 52.9 | 527.7 |
| Gelb (Kaliumchromat) . . . . .      | 8.2                 | 3.5  | 339.7 |
| Weiß . . . . .                      | 21.9                | 53.9 | 532.3 |
| Orange (Kaliumbichromat) . . . . .  | 3.1                 | 2.2  | 182.0 |
| Weiß . . . . .                      | 21.9                | 52.9 | 527.7 |
| Roth (Kupferoxydulglas) . . . . .   | 0.2                 | 0.1  | 21.0  |

Die Rubidiumzelle ist den beiden anderen also überlegen. Setzt man die für weißes Licht erhaltenen Galvanometeraus schläge bei jeder Zelle gleich Eins, so ergiebt sich:

|              | Blau | Gelb | Orange | Roth  |
|--------------|------|------|--------|-------|
| Rb . . . . . | 0.16 | 0.64 | 0.33   | 0.039 |
| K . . . . .  | 0.57 | 0.07 | 0.04   | 0.002 |
| Na . . . . . | 0.37 | 0.36 | 0.14   | 0.009 |

Hier zeigt sich die starke Blauempfindlichkeit des Kaliums, dagegen ist Natrium gegen Licht größerer Wellenlänge schon empfindlicher, am ausgeprägtesten zeigt sich dieses aber bei Rubidium.

Bestrahlt man die Zellen mit einer Natriumflamme, erzeugt durch eine Salzperle im Bunsenbrenner, so zeigen alle drei Zellen elektrischen Strom an. Schaltet man aber eine Lösung von Kaliumbichromat vor, so ändert sich die Helligkeit für das Auge nicht, dagegen giebt nun die Kaliumzelle keinen Strom mehr. Dieser rührte also vorher von den blauen Strahlen der Brennerflamme her. Natrium und Rubidium zeigen fast unverändert den Ausschlag. Bei Rubidium erhält man noch starke Ausschläge, wenn man die Brennerflamme durch eine Lithiumperle färbt, ja sogar ein schwach glühender Glas- oder Metallkörper ruft noch einen photoelektrischen Strom hervor, welcher jedoch aufhört, sobald der Lichteindruck für das Auge verschwindet.

Geht ein Strom mit leuchtender Entladung durch die Zelle, so tritt eine Steigerung der Empfindlichkeit ein, während die hell beleuchtete Alkalimetallfläche die Kathode bildet.

Ferner wurden Versuche mit polarisirtem Lichte gemacht. Da man hier bei der großen Lichtempfindlichkeit der Alkalimetalle für Strahlen größerer Wellenlänge nicht auf ultraviolettes Licht beschränkt war, so lag die Hauptschwierigkeit darin, ebene Flächen des Alkalimetalls herzustellen. Geschmolzenes Kalium und Natrium giebt rauhe Oberflächen, so daß man hier Flächenelemente in allen möglichen Lagen hat, wodurch der Einfluß der Lage der Polarisationsebene gestört wird; dagegen giebt die flüssige Legirung von Kalium und Natrium eine genügend ebene Oberfläche. Das Licht war durch einen Satz von Glasplatten polarisirt, und später durch einen großen Nicol. Dreht man diesen, so zeigt die Stromstärke zwei Maxima und zwei Minima. Die letzteren treten auf, wenn die Polarisationsebene mit der Einfallsebene zusammen fällt, die ersteren in den um  $90^\circ$  davon verschiedenen Lagen. Eine zwischen den Nicol und die Kugel eingeschobene Quarzplatte schwächt die Intensität der Maxima und verstärkt die Intensität der Minima.

Auch Versuche mit Herz'schen Wellen wurden angestellt. Zur Erregung derselben wurde die Lecher'sche Anordnung an-

gewandt. Die Erregerdrähte waren 14 m lang und endeten in zwei mit Stanniol überzogenen Pappscheiben. Diesen gegenüber standen zwei isolirte Platten, an welchen die Drähte für die inducirten Schwingungen befestigt waren; diese führten zu der Zelle. Den Abstand der Plattenpaare konnte man verändern und so die Erregung beliebig verstärken und schwächen. Um das Einsetzen der Schwingungen in der secundären Leitung verfolgen zu können, war die Zelle mit einer trockenen Säule und einem Elektroskop verbunden. Sobald die Blättchen desselben zusammenzufallen anfangen, begannen Schwingungen. Stellt man die Entfernung der beiden Plattenpaare so ein, daß die Blättchen jetzt eben wieder divergiren, daß also keine Entladung mehr durch die Zelle geht, so fallen sie sofort wieder zusammen, sobald man die Zelle bestrahlt. Durch Unterbrechung des erregenden Rhumkorff überzeugt man sich, daß die Entladung in der That durch die Schwingungen hervorgerufen wird, denn es gehört dann eine viel stärkere Beleuchtung dazu, um die Entladung herbeizuführen. Es ist übrigens gar nicht nöthig, daß das Alkalimetall den einen Pol bildet, es genügt vielmehr seine Anwesenheit in der Röhre, um die Entladung zwischen zwei Platinelektroden einzuleiten, sobald es belichtet wird.

Dies trat noch deutlicher hervor, als zwei Zellen durch ein Glasrohr in Verbindung gesetzt wurden, von denen die eine mit Natrium, die andere mit Quecksilber beschickt war. Durch eine Wippe konnte bald die eine, bald die andere Röhre mit dem Elektroskop verbunden werden. Regulirt man die Entfernung der Plattenpaare so, daß die Schwingungen zwischen den Elektroden über Quecksilber nicht mehr übergehen, so treten sie über dem Alkalimetall wieder auf. Dies findet schon im Dunkeln statt. Bringt man die Schwingungen auch über Natrium im Dunkeln zum Erlöschen, so genügt das Licht einer mehrere Meter entfernten Kerze, um sie wieder auftreten zu lassen. Auf die mit Quecksilber gefüllte Röhre ist das Licht ohne Wirkung. Auch die beiden Herz'schen Hohlspiegel lieferten dasselbe Resultat.

Schließlich wurde die lichtelektrische Zerstreuung verschiedener Flußspathvarietäten untersucht und gefunden, daß die am tiefsten blauviolett oder grün gefärbten die lichtempfindlichsten sind.

In einer zweiten Arbeit wurde die Abhängigkeit der Licht-

empfindlichkeit von der Drehung der Polarisationssebene untersucht. Elster und Geitel versuchten zunächst die Anwendung planparalleler Fenster, was aber der nöthigen Rittungen wegen Schwierigkeiten machte. Einfacher war es, dafür zu sorgen, daß der Strahl genau die Mitte der Metallfläche traf und daß diese die Glasugel gerade halbirte. Die Lichtquelle war eine Zirkonscheibe im Leuchtgasfauerstoffgebläse.

Läßt man den polarisirten Strahl unter anderer Incidenz als senkrechter gegen die Metallfläche fallen, so beobachtet man bei Drehung des Nicols zwei Maxima und zwei Minima. Wird der Drehungswinkel  $\alpha$  von senkrechter Stellung der Polarisationssebene zur Einfallsebene, so gilt für die Stromintensität die Formel

$$J = A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha.$$

Beobachtung und Berechnung stimmen genügend überein. Es ergiebt sich dabei, daß ein polarisirter Lichtstrahl bei senkrechter Incidenz eine weit geringere photoelektrische Wirkung ausübt, als wenn er unter schiefem Winkel bei zur Einfallsebene senkrechter Polarisation die Kathode trifft. Da man natürliches Licht als aus zwei zu einander senkrecht polarisirten Componenten bestehend ansehen kann, so muß die gleiche Erscheinung auch bei diesem auftreten. Dies wurde durch Versuche bestätigt. Um dies auch für ultraviolettes Licht nachzuweisen, wurde eine amalgamirte Zinkplatte von dem Lichte eines zwischen zwei Zinkelektroden überspringenden Funkens bestrahlt. Die Platte war negativ geladen und mit einem Elektroskop verbunden. Durch die Bestrahlung sank die Ladung. Dabei zeigte sich auch hier die Ueberlegenheit des schief einfallenden Lichts gegenüber der senkrechten Incidenz. Allerdings sind die Unterschiede weit kleiner.

Auf die ziemlich complicirte Erklärung der Erscheinungen kann hier um so eher verzichtet werden, als diese noch nicht widerspruchsfrei und noch sehr unsicher ist.

Die von Branly behauptete Zerstreuung positiver Electricität durch Licht ist von Elster und Geitel<sup>1)</sup> ebenfalls untersucht worden, ohne daß es gelang, dieselbe nachzuweisen, vielmehr wurde constatirt, daß sich Branly täuschte. Durch den Entladungsfunken eines Condensators geliefertes

1) Wied. Ann. 57. S. 24. 1896.

ultraviolettes Licht wurde durch eine Quarzlinse parallel gemacht und nach der zu untersuchenden Platte gesandt. Vor dieser stand ein Drahtnetz, welches mit 525 Volt geladen war. Von der Platte führte ein Draht zu einem Quadrantenelektrometer. Inductorium, Condensator und Funkenstrecke standen außerhalb des Beobachtungsraumes im Freien und waren durch einen Metallschirm vom Beobachtungsraum elektrisch abgesperrt. Je nachdem das Drahtnetz positiv oder negativ geladen war, lud sich die Platte mit negativer oder positiver Electricität. Sobald ein Electricitätsübergang zwischen beiden durch das Licht ausgelöst war, machte er sich am Elektrometer durch Potentialänderung bemerkbar. Die Messungen erstreckten sich auf die Zeitdauer einer Minute. Untersucht wurden amalgamirtes Zinkblech, sowie nach Branly eine mit Paraffin und eine mit Talg überzogene Zinkplatte und eine mit Talg überzogene Holzplatte. Die große elektrische Zerstreuung bei negativer Ladung der Platte war sehr schön bemerkbar, sonst war aber eine solche nicht zu constatiren. Nur in einem Falle zeigte sich eine ganz schwache Einwirkung, und zwar bei positiver Ladung der Platte, sie ließ sich jedoch auf die Wirkung des von der letzteren auf das Drahtnetz reflectirten Lichts zurückführen.

Um nun die Fehlerquelle Branly's zu finden, wurde dessen Versuchsanordnung nachgeahmt. Die Funken des Inductoriums sprangen innerhalb eines Eisenkastens über, der ein Quarzfenster trug. Diesem gegenüber stand die mit dem Elektroskop verbundene Platte. So lange die Platte weit vom Kasten entfernt war, wurde eine Wirkung bei positiver Ladung nicht beobachtet. Dagegen trat sie auf, sobald die Platte nahe an den Kasten herangerückt wurde. Die Platte sammelt durch Influenz auf der zugewandten Seite des Kastens negative Electricität an, welche durch das von der Platte reflectirte Licht zerstreut wird, und die Platte theilweise entlädt, indem sie zu dieser übergeht. Dies wird ganz zweifellos, da die Zerstreuung von der Natur der Kastenoberfläche abhängt. Sie steigert sich durch einen Stanniolüberzug und wird bei einer Bekleidung mit amalgamirtem Zink auffallend groß.

Auch Versuche mit Zellen, die mit Natrium-Kaliumlegirung gefüllt waren, ergaben, bei geeigneten Vorsichtsmaßregeln, dasselbe.



Die Legirung gab keine positive Electricität ab, sobald die Platinelektrode durch Ausglühen vom Alkalimetall befreit war.

Daß das Licht auch die Entladungsform der Influenzmaschine verändert, haben die beiden Physiker ebenfalls gezeigt.<sup>1)</sup> Setzt man auf die negative Polstange eine amalgamirte Zinkscheibe und läßt Funken oder Büschelentladungen übergehen, so erlischt der Funkenstrom augenblicklich, wenn man ein Magnesiumband in der Nähe anzündet. Richtet man neben der ersten Funkenstrecke noch eine zweite ein, derart, daß im Dunkeln die Entladung zwischen der ersten übergeht, so springt sie bei Beleuchtung mit Magnesiumlicht sofort auf die zweite über. Auch durch Einschaltung eines Telephons wurde constatirt, daß die Entladung bei Belichtung still verläuft. Trotzdem konnte die Entladung noch discontinuirlich sein.

Um dies zu untersuchen, wurde eine Spule von mehreren hundert Windungen sehr dünnen umsponnenen Kupferdrahtes zwischen die Pole gebracht. Zu dieser war ein versilberter Glasstreifen, dessen Versilberung durch einen Diamantstrich unterbrochen war, parallel geschaltet. Bei continuirlicher Entladung geht diese natürlich durch die Spule, sobald aber discontinuirliche Entladung eintritt, wächst die Selbstinduction der Spule so an, daß der Funken bei der Unterbrechungsstelle des Silberbelags überspringt. Bei Belichtung treten nun keine Fünkchen an der letzteren auf, sie setzen aber sofort ein, wenn die Belichtung unterbrochen wird.

Dabei wird aber auch die Entladungsform an der Anode verändert. Sie zeigt nämlich bei Belichtung der Kathode Glimmlicht. Dies tritt aber nur dann ein, wenn sie von den von der Kathode ausgehenden Gastheilchen wirklich getroffen wird. Es bilden sich sofort wieder Büschel, wenn zwischen die beiden Pole eine durchlöcherte Glasplatte gesetzt wird, während dies durch ein Drahtnetz nicht erreicht wird.

Endlich wiesen Elster und Geitel nach, daß während der Bestrahlung eine kleinere Electricitätsmenge übergeht als im Dunkeln. Eine Messung mit einer Lane'schen Maßflasche zeigte dies sofort.

1) Wied. Ann. 57. S. 401. 1896.

Die von Sarasin und de la Rive<sup>1)</sup> entdeckte Erscheinung der multiplen Resonanz hat zu mehrfachen neueren Untersuchungen Anlaß gegeben. Man versteht darunter, daß in einem Strahl elektrischer Kraft, welcher von einem Oscillator erregt wird, nicht nur eine einzige, den Dimensionen dieses entsprechende, Schwingung vorhanden ist, sondern noch andere mit anderen Schwingungszahlen und Wellenlängen, sodaß verschiedene Resonatoren ungleicher Dimensionen auf die Schwingung resoniren können. Es ist demnach ein solcher elektrischer Strahl ähnlich zusammengesetzt, wie ein Klang oder wie ein Lichtstrahl. Man hat nun versucht, ein elektrisches Spectrum zu entwerfen, da ja die verschiedenen Wellen, die sich in demselben Strahl vorfinden, verschieden gebrochen werden müssen, also der Strahl nach dem Durchgang durch ein Prisma eine Verbreiterung zeigen muß. Dies hat vor allen Zehnder<sup>2)</sup> beschäftigt, welcher eine Reihe schöner Versuche anstellte. Er benutzte als parabolische Spiegel für Erreger und Empfänger nicht mehr Bleche, sondern längs des Mantels eines parabolischen Cylinders gespannte Drähte, wodurch er polarisirte Strahlen und eine stärkere Wirkung erhielt. Infolge dessen genügte ein Asphaltprisma von der Hälfte der Dimensionen, die Herz verwendete. Damit keine Strahlen seitlich am Prisma vorbei gingen, war es von zwei Metallschirmen flankirt.

Zunächst wurden die Ablenkungswinkel gemessen und aus diesen der Brechungscoefficient neu bestimmt. Es ergaben sich die Werthe

$$n = 1.935; \quad n = 1.940; \quad n = 1.926$$

aus drei Versuchsserien. Herz fand 1.69 für sein Prisma.

Aus früheren Versuchen war schon auf das Auftreten von Beugungsercheinungen geschlossen worden. Zehnder stellte sich infolge dessen ein Beugungsgitter aus Zinkblechstreifen von 33 cm Breite und 47 cm Abstand her, und erhielt durch Messung der Ablenkung die Wellenlänge. Diese schwankte jedoch für die verschiedenen Ablenkungswinkel. Bei Bestimmung der Wellenlänge durch Interferenzen mit verschieden langen Sekundärleitern ergab sich, daß die Wellenlänge je nach der Länge der ersteren verschieden ausfiel. Folgende Tabelle zeigt dies:

1) S. d. Jahrb. 27. S. 206. 1891.

2) Wied. Ann. 53. S. 163. 1894.

| Länge der Sekundärleiter | Wellenlänge |
|--------------------------|-------------|
| 16.5 cm                  | 52.82 cm    |
| 23.0                     | 65.58       |
| 27.0                     | 71.18       |
| 31.8                     | 78.48       |
| 38                       | 78.95       |

Die Maxima und Minima waren nicht immer gut ausgeprägt, so daß es bisweilen Mühe machte, sie zu erhalten. Zehnder kam so auf den Gedanken, daß in den Strahlen elektrischer Kraft Wellenbewegungen von etwas verschiedener Wellenlänge vorhanden seien. So versuchte er mit Hilfe des Beugungsgitters ein elektrisches Spectrum zu erhalten. Er erhielt folgendes Resultat:

| Länge des Sekundärleiters | 38.2 cm   | 31.8           | 27.0      | 23.0           | 16.5      |                |           |          |           |
|---------------------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------|-----------|
| $\delta$                  | $\lambda$ | $\delta$       | $\lambda$ | $\delta$       | $\lambda$ | $\delta$       | $\lambda$ | $\delta$ | $\lambda$ |
| (4.6)<br>68.56            | 74.46     | (4.1)<br>65.71 | 72.91     | (1.4)<br>62.44 | 70.92     | (2.6)<br>58.50 | 68.26     | —        | —         |
| (1.3)<br>66.13            | 73.15     | (6.3)<br>64.51 | 72.21     | (0.7)<br>62.46 | 70.93     | (0.7)<br>57.91 | 67.77     | —        | —         |
| (2.0)<br>64.54            | 72.22     | (4.5)<br>63.79 | 71.78     | (2.1)<br>62.57 | 71.00     | (2.2)<br>57.79 | 67.68     | —        | —         |
|                           |           | (3.6)<br>63.47 | 71.58     | (3.9)<br>59.99 | 69.27     | (2.3)<br>57.64 | 67.57     | —        | —         |
|                           |           | (2.2)<br>62.04 | 70.66     | (4.5)<br>61.00 | 69.97     | (2.1)<br>56.16 | 66.54     | —        | —         |
|                           |           | (2.4)<br>63.20 | 71.41     | (3.5)<br>61.10 | 70.03     | (1.8)<br>56.47 | 66.69     | —        | —         |
| Mittel                    | 73.28     | 71.76          | 70.35     | 67.40          | —         | —              | —         | —        | —         |

Dabei bedeuten die  $\delta$  die Ablenkungswinkel, die  $\lambda$  die Wellenlängen. Die über den Winkeln in Klammern stehenden Zahlen geben den Bereich, in dem die Ablenkungswinkel schwankten, d. h. die Differenz zwischen dem Maximal- und dem Minimalwerth derselben. Zehnder hält hiernach für zweifellos, daß in seinen Strahlen verschiedene Wellenlängen vorhanden waren. Die längeren Sekundärleiter ergeben größere Ablenkungswinkel als die kürzeren, mit dem kürzesten ließ sich überhaupt kein bestimmter Winkel nachweisen.

Dem gegenüber bemerkt Bjerknes<sup>1)</sup>, daß diese Schlußweise nicht ganz richtig ist und vertritt den Standpunkt, daß die Existenz der zusammengesetzten Ausstrahlung mindestens noch nicht erwiesen sei. Bei der Analogie zwischen Licht- und elektrischen Wellen vergesse man, daß die Lichtwellen ungedämpft, die elektrischen stark gedämpft seien, und daß die Lichtwellen mit einem indifferenten Instrument beobachtet werden, die elektrischen aber, sobald es sich um multiple Resonanz handelt, mit Resonatoren, die für eine besondere Art der Erregung besonders empfindlich sind. Er führt dabei folgendes aus.

Gedämpfte Wellen aus derselben Quelle können sich nur dann aufheben, wenn sie keinen Gangunterschied haben, wie z. B. in der Ebene eines Spiegels. In allen anderen Fällen sind der Dämpfung wegen die Intensitäten verschieden, so daß nur unvollkommene Auslöschung stattfinden kann. Wenn man mit einem indifferenten Instrument untersucht, so sind die Resultate den optischen völlig vergleichbar. Solche Instrumente sind Funkenmikrometer, Elektrometer, kleine Thermolemente oder Bolometer, weil ihre Eigenschwingungen meist von einer ganz anderen Größenordnung sind, als die Oscillatorschwingungen.

Ein Resonator ist aber nicht nur diesen Wirkungen unterworfen, sein Ansprechen hängt nicht nur von der Intensität der Impulse ab, sondern auch von deren zeitlichem Verlauf. Eine positive und eine negative Welle folgen überall mit constantem Zeitunterschied auf einander, wenn Oscillator und Resonator isochron sind. Aber die Zeit, die zwischen der Welle des einen und der Welle eines zweiten Wellenzugs verläuft, ist von dem Gangunterschied der beiden Wellenzüge abhängig, und mit diesem von Punkt zu Punkt im Felde veränderlich. Ist dieser Zeitunterschied gleich der halben Schwingungsdauer des Resonators, so werden dessen Eigenschwingungen am kräftigsten erregt werden, ist er gleich ein Viertel dieser Schwingungsdauer, so wird die zweite Welle die erste auslöschen. Nothwendig muß es Punkte geben, wo beides der Fall ist, sobald man irgendwie Interferenz erzeugt. Also giebt es Maxima und Minima dort, wo die interferirenden Wellen objective Maxima und Minima aufweisen, aber zweitens auch dort, wo der Gangunterschied der Wellen

1) Wied. Ann. 54. S. 58. 1895.

ein gerades und ein ungerades Vielfaches der Oscillatorwellen ist. Ist der Resonator im Vergleich zum Oscillator stark gedämpft, so sind die objectiv vorhandenen Knoten und Bäuche gut ausgebildet, während der Resonator für die Erregung der Eigenschwingungen relativ wenig empfänglich ist. Dann verhält sich der Resonator wie ein indifferentes Instrument. Ist dagegen der Oscillator stark und der Resonator schwach gedämpft, wie das meist der Fall sein wird, so ist die Sache gerade umgekehrt, die objectiven Knoten und Bäuche kommen kaum zur Wirkung und werden undeutlich, während der Resonator für jede Erregung der Eigenschwingungen sehr empfindlich ist. Dann müssen natürlich verschiedene Resonatoren verschiedene Systeme von Maximis und Minimis anzeigen, und alles sieht so aus, als wären wirklich Wellen aller möglichen Wellenlängen vorhanden. Es ist demnach die Coexistenz verschiedener Wellenlängen in ein und demselben Strahl durch Resonatoren nicht nachweisbar, und diesem Trugschluß sind nach Bjerknes alle verfallen, welche multiple Resonanz nachweisen zu können geglaubt haben. Trotzdem verwirft Bjerknes nicht direct die Theorie der zusammengesetzten Ausstrahlung, sondern meint nur, sie müßte experimentell und theoretisch erst einwandfrei fundirt werden, ehe sie als sicher gelten kann.

Eine Methode zur Demonstration des elektrischen Brechungs exponenten von Flüssigkeiten beschreibt Drude.<sup>1)</sup> Unter dieser Größe versteht man das Verhältniß der elektrischen Wellenlänge in Luft zu der in der Flüssigkeit. Die letztere ist stets die kürzere. Er bedient sich zur Darstellung dieser Verkürzung derjenigen Wellen, welche sich in den Parallel-Drähten eines sekundären Leiters fortpflanzen. Diese sind im Allgemeinen sehr lang und so suchte zunächst Drude kurze Wellen dieser Art herzustellen. Es geschah dies mit der Anordnung von Blondlot. Ein kreisförmiger Erreger wurde mit dem Inductorium in Verbindung gesetzt. Zu ihm concentrisch verlief der sekundäre Erreger, welcher in zwei parallelen Drähten endete. Ueber diese letzteren legt man eine Brücke. Dadurch grenzt man ein bestimmtes Gebiet ab, welches eine bestimmte Eigenschwingungsdauer, die Hauptschwingung, besitzt. In einiger

1) Wied. Ann. 55. S. 633. 1895.

Entfernung hinter dieser legt man eine Geißler'sche Röhre über die Drähte und verschiebt dann eine zweite Brücke hinter der Röhre solange, bis die Röhre hell aufleuchtet. Dies tritt ein, wenn die Entfernung der beiden Brücken ein Vielfaches einer halben Wellenlänge einer solchen Schwingung ist, welche mit der Hauptschwingung in Resonanz steht. Meist giebt es mehrere solche Stellungen für die zweite Brücke. Dabei empfiehlt sich ein Erreger ohne Condensator, seine Gesammtlänge muß etwas kleiner sein, als die Hälfte der zu erzielenden Wellenlänge. Die Sekundärleitung muß möglichst nahe an die Primärleitung herangebracht werden. Zur Vermeidung von Funken und Büscheln zwischen beiden setzt man das ganze System in Petroleum. Dadurch wird allerdings die Wellenlänge etwas größer. Auch andere Umstände wie die Größe des Ruhmkorff sind von Bedeutung. Je größer die Welle sein soll, um so größer muß auch er sein. Die erste Brücke legt man am besten so, daß die ganze Sekundärleitung bis zu ihr so groß oder etwas größer als die Länge der Wellenlänge des Erregers ist.

Man erhält so noch bei sehr kurzen Wellen (bis 70 cm) starkes Aufleuchten der Röhre. Bei kürzeren Wellen wurde die auch von Elster und Geitel verwendete versilberte Glasplatte (s. S. 173) verwendet, um die Schwingungen sichtbar zu machen. Der kleinste von D r u d e verwendete Erreger besaß 1 cm Durchmesser, Messingkugeln von 3 mm Durchmesser und 1.5 mm dicke Drähte. Der Draht des Sekundärleiters ist  $\frac{1}{3}$  mm stark, die Distanz der Paralleldrähte ist  $\frac{1}{2}$  cm. Die Wellenlänge ist 6 cm. Die versilberte Glasplatte spricht mit kräftigen Sekundärfunken an. Im Folgenden (S. 179) sind die Wellenlängen der Hauptschwingungen bei verschiedenem Durchmesser des Erregerkreises angegeben. D bedeutet den Durchmesser, L die Länge des Erregers,  $\frac{1}{2} \lambda$  die halbe Wellenlänge der Hauptschwingung ohne Condensator,  $\frac{1}{2} \lambda^*$  dieselbe mit Condensator. Alles ist in cm angegeben.

Für den Erreger von 31 cm Länge ist  $\frac{1}{2} \lambda$  einmal für Luft, einmal für Petroleum angegeben. Das Verhältniß dieser Wellenlängen ist  $52 : 36 = 1.44$ ; das Quadrat davon ist 2.08, dies stimmt gut mit der auch anderwärts für Petroleum angegebenen Dielektricitätsconstante, welche gleich dem Quadrate des elektrischen Brechungsindex sein muß.

| D.  | L.  | $\frac{1}{2} \lambda$   | $\frac{1}{2} \lambda^*$ |                       |
|-----|-----|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 180 | 565 | $\frac{1}{2} \lambda^*$ | 684                     | Erreger in Luft.      |
|     |     | $\frac{1}{2} \lambda$   | 566                     |                       |
| 60  | 188 | $\frac{1}{2} \lambda^*$ | 295                     |                       |
|     |     | $\frac{1}{2} \lambda$   | 192                     |                       |
| 20  | 63  | $\frac{1}{2} \lambda^*$ | 132                     |                       |
|     |     | $\frac{1}{2} \lambda$   | 70                      |                       |
| 10  | 31  | $\frac{1}{2} \lambda$   | 36                      | Erreger in Petroleum. |
|     |     | $\frac{1}{2} \lambda$   | 52                      |                       |
| 5   | 16  | $\frac{1}{2} \lambda$   | 30                      |                       |
| 2   | 6   | $\frac{1}{2} \lambda$   | 13                      |                       |
| 1   | 3   | $\frac{1}{2} \lambda$   | 6                       |                       |

Um nun den elektrischen Brechungscoefficienten von Flüssigkeiten zu ermitteln, läßt man die Paralleldrähte durch eine Schicht der Flüssigkeit gehen. Bei Flüssigkeiten mit kleiner Dielektricitätsconstante gehen die Wellen einfach durch die Flüssigkeit hindurch und man kann sie mit einer Geißler'schen Röhre nachweisen. Aber bei Flüssigkeiten mit großer Dielektricitätsconstante sind sie weder hinter noch in der Flüssigkeit zu spüren. Sie werden beim Eintritt in die Flüssigkeit zu stark reflektirt. Man kann aber aus dem Zustande der Schwingungen zwischen der ersten Brücke, welche die Hauptschwingung abgrenzt, und einer Brücke in der Flüssigkeit, die Schwingungen in der Flüssigkeit bestimmen, wenn man dafür sorgt, daß diese letztere Brücke in einem Knoten liegt, d. h. um ein Vielfaches der halben Wellenlänge der Schwingungen in der Flüssigkeit von der Eintrittsstelle der Drähte in die Flüssigkeit entfernt ist. In einem Bauche werden durch die Brücke die Schwingungen vernichtet. So kann man z. B. in einem Troge von 18 cm Länge bei dem Erreger von 5 cm Durchmesser 8 Maxima und Minima abgreifen. Man kann auch eine Zehnder'sche Röhre<sup>1)</sup> benutzen, durch welche man ein geladenes Elektroskop entladen läßt. Diese steht zwischen Flüssigkeit und Erreger.

Man hat bei diesen Versuchen zunächst eine Brücke  $B_2$

1) f. d. Jahrb. 30. S. 185. 1894.

an der Eintrittsstelle der Drähte in die Flüssigkeit anzubringen. Die Elektroskopblättchen fallen dann zusammen, sobald die Funkenstrecke des Erregers so groß wie möglich gemacht wird. Sodann wird eine zweite Brücke  $B_1$  zwischen Erreger und Zehnder'sche Röhre gelegt. Die Blättchen divergiren dann wieder. Nun verschiebt man  $B_1$  solange, bis die Blättchen wieder zusammenfallen. Jetzt liegt  $B_2$  und damit gleichzeitig die Eintrittsstelle der Sekundärdrähte in die Flüssigkeit in einem Knoten der Sekundärschwingung. Man verschiebt nun  $B_2$  in die Flüssigkeit hinein, sofort gehen die Blättchen wieder auseinander, um erst bei einer gewissen Stellung  $B_3$  der Brücke wieder zu verschwinden. Dann ist  $B_2 B_3 = \frac{1}{2} \lambda$  für die Flüssigkeit. Verschiebt man die Brücke weiter, so gehen die Blättchen wieder auseinander, bis sie nach einer Verschiebung um abermals  $\frac{1}{2} \lambda$  wieder zusammenfallen. Die Stellen  $B_3$  sind dann natürlich Knoten der elektrischen Kraft. Die dazwischenliegenden Stellen, wo die Blättchen spreizen und ruhig stehen, liegen  $\frac{1}{4} \lambda$  von  $B_2$  und sind Bäuche der elektrischen Kraft. Die Zehnder'sche Röhre kann auch durch ein Stück Spiegelglas mit durchschnittener Versilberung ersetzt werden.

Mit dieser Anordnung sind von D r u d e folgende Bestimmungen ausgeführt worden.

#### Wasser

Brechungsindex  $36:4 \cdot 14 = 8 \cdot 7$ . Dielektritätskonstante  $\epsilon = 76 \pm 6$ .

#### Kupfervitriollösungen.

#### Stellung der Knoten und Bäuche.

|                                  |   |     |     |     |        |
|----------------------------------|---|-----|-----|-----|--------|
| Wasser . . . . .                 | 0 | 1.8 | 4.1 | 6.6 | 8.6 cm |
| $\frac{1}{2}$ % Lösung . . . . . | 0 | 1.8 | 4.0 | 6.7 | 8.6    |
| 10 % Lösung . . . . .            | 0 | 1.8 |     |     |        |

Das Leitungsvermögen beeinflusst also die Dielektritätskonstante nicht.

#### Amylalkohol Sp. Gew. 0.796.

$$\frac{\lambda}{2} : \frac{\lambda'}{2} = 37 : 7.6 = 4.74 \quad \epsilon = 22.5.$$

#### Glycerin

$$\frac{\lambda}{2} : \frac{\lambda'}{2} = 36 : 7.0 = 5.15 \quad \epsilon = 26.5 \quad (\text{nicht sicher})$$



## Petroleum

$$\frac{\lambda}{2} : \frac{\lambda'}{2} = 21 : 15 = 1.4 \quad \varepsilon = 2.0.$$

Die Methode kann auch zu genauen Meßzwecken herangezogen werden, wenn man die Intensität der Schwingungen mißt.

Ein von Victor v. Lang<sup>1)</sup> angegebener Interferenzversuch für elektrische Wellen ist nach Analogie des Quincke'schen Interferenzröhrenapparats für Schallwellen angestellt. Die durch einen Righi'schen Oscillator erregten Wellen werden nach einer Methode von Branly<sup>2)</sup> sichtbar gemacht. Dieser fand nämlich, daß eine mit Metallfeilicht oder kurzen Metallstücken wie Holzschrauben, Nägel u. dgl. gefüllte Glasröhre ihren Widerstand entsprechend der elektrischen Bestrahlung ändert. Die Wellen werden durch ein mit Stanniol belegtes Rohrsystem aus Pappe geleitet. Dasselbe besteht aus zwei U-förmigen Röhren, welche sich nach Art der Züge einer Posaune verschieben lassen und durch welche die elektrischen Wellen geleitet werden. Der Ausgangsstelle gegenüber befindet sich der erwähnte Widerstand, welcher mit einem — für diesen Zweck besonders construirten — Galvanometer verbunden ist. Erregt wurden die Schwingungen mit einer Influenzmaschine. Aus noch nicht aufgeklärten Gründen machte sich die Einsetzung eines Metalldiaphragmas in die Röhrenmündung dem Erreger gegenüber nöthig.

Allerdings gelang es mit diesem Apparate nicht, die Wellen ganz zum Verschwinden zu bringen. Es entstanden nur Maxima und Minima. Doch waren diese deutlich.

Auch zur Bestimmung des Brechungsindex mancher Körper ist der Apparat geeignet. So wurde die Brechung in Paraffin und Schwefel untersucht. Die Brechungsindex wurden für Paraffin zu 1.648, für Schwefel zu 2.333 gefunden. Nach früheren Untersuchungen von Righi sind diese Werthe 1.43 bzw. 1.87.

Mit derselben Widerstandsröhre nach Branly — Lodge hat sie „coherer“ genannt — hat Biernacki<sup>3)</sup> Versuche angestellt. Er konnte so seinen Apparaten sehr kleine Dimensionen

1) Wied. Ann. 57. S. 430. 1896.

2) Beibl. 15. S. 116. 229. 1891. C. R. 111. S. 785. 1890.

3) Wied. Ann. 55. S. 599. 1895.

geben. So gaben Spiegel von 90 cm Höhe, 80 cm Oeffnung und 12.5 cm Brennweite Wirkungen auf 12 m. Der Sekundärspiegel muß dabei horizontal gestellt werden, weil die Röhre natürlich nur horizontal gestellt werden kann. Mit Spiegeln von 45 cm Länge, 30 cm Oeffnung und 3 cm Brennweite gelangen die Versuche bei 4 m Entfernung. Es lassen sich alle Versuche leicht ausführen, besonders auch Polarisationsversuche, da man die Spiegel leicht kreuzen kann. Zur Demonstration des Polarisationswinkels wurde ein Kachelofen benutzt. Seine Wand wird zunächst mit einem Metallblech bedeckt. Beträgt der Einfallswinkel  $40^\circ$ , so zeigt der Coherer auch bei Reflexion an der Ofenwand direct eine Wirkung. Bei  $60^\circ$  reflectirt der Ofen direct nicht, sondern nur nach Bedeckung mit Metall. Dieser Winkel ist also der Polarisationswinkel des Ofens. Stellt man den Primärspiegel vertical, so giebt natürlich der Coherer überhaupt keine Wirkung, obwohl die Strahlen vom Ofen reflectirt werden. Die Wirkung tritt aber sofort auf, wenn man ein Drahtgitter unter  $45^\circ$  gegen die Horizontale geneigt in den Strahlenweg stellt.

Die Doppelbrechung elektrischer Wellen, die neuerdings mehrfach constatirt ist, gelingt mit dieser Anordnung ebenfalls. In einem Stück klaren unversehrten Eises haben die Axen der Isotropie aller Krystalle dieselbe Richtung, sie stehen zu der Gefrierfläche senkrecht. Ein solches Stück Eis verhält sich den elektrischen Strahlen gegenüber genau so, wie eine Krystallplatte den Lichtstrahlen gegenüber. Denn bringt man ein parallel zur Axe geschnittenes Stück zwischen die gekreuzten Spiegel und neigt die Axe unter  $45^\circ$  gegen die Brennlinie der Spiegel, so schlägt die Galvanometernadel sehr deutlich aus, während sie ohne das Eisstück in Ruhe bleibt.

Die ersten, welche die Doppelbrechung elektrischer Wellen nachgewiesen haben, sind Righi und Mac.<sup>1)</sup> M. benutzte dazu Holz, welches ja in der Richtung der Fasern und senkrecht dazu verschiedene Struktur besitzt. Die Versuchsanordnung war die Herz'sche. Nur wurden kleinere Spiegel verwendet. Als Erreger diente eine Influenzmaschine nach Bosz. Schon Herz hatte bei gekreuzten Spiegeln eine Aufhellung der Funken-

1) Wied. Ann. 55. S. 342. 1895.

strecke wahrgenommen, wenn er ein Drahtgitter unter  $45^\circ$  zur Spiegelaxe in den Strahlenweg setzte. Die ersten dünnen Holzplatten ergaben keine Aufhellung, erst als eine Platte, die aus 3 Stücken eines 20 cm starken Balkens zusammengesetzt war, verwendet wurde, zeigte sich eine Wirkung. Daß die Platte die Strahlen überhaupt durchließ, wurde durch besondere Versuche festgestellt. Dabei ergab sich, daß die Platte durchlässiger war, wenn die Schwingungen parallel der Baumaxe — also optisch gesprochen im Hauptschnitte — erfolgten, als wenn sie senkrecht dazu verliefen. Bei gekreuzten Spiegeln und Drehung der Platte um  $45^\circ$  zeigte sich Aufhellung der Funkenstrecke, während die Funken verschwanden, sobald die Platte entfernt wurde. Der Funkenstrom erlosch auch, wenn die Platte nach der einen oder anderen Seite um  $45^\circ$  gedreht wurde, sodaß der Strahl entweder im Hauptschnitt oder senkrecht dazu schwang. Weitere Versuche ergaben, daß die Wirkung nur eintrat, wenn die Platte mindestens 10 cm dick war. Wurden zwei 20 cm dicke Platten gekreuzt übereinander gelegt, so erlosch das Funkenspiel.

Der Einwand, daß bei Doppelbrechung immer Interferenz eintritt und daß hier keine eintrat, somit also ein von der Doppelbrechung verschiedenes Verhalten zu constatiren sei, wird unter Hinweis auf die Verhältnisse im Turmalin dadurch zurückgewiesen, daß die beiden Strahlen mit ungleicher Intensität aus der Holzplatte austreten. Dafür spricht schon der oben angegebene Versuch. Es wurde aber noch gezeigt, daß ein im Hauptschnitt schwingender Strahl bei *Macl*'s Versuchsanordnung durch eine Tannenholzplatte von 35 cm Dicke vollkommen ausgelöscht wurde, während die Schwingungen senkrecht zum Hauptschnitt bei dieser Dicke noch durchgelassen wurden. Eine Platte, die senkrecht zur Baumaxe geschnitten war, zeigte einfache Brechung analog dem Verhalten der Krystalle. Tannenholz zeigt die Erscheinung am besten, danach Buchenholz und Eichenholz. Die Untersuchungen *Righi's*<sup>1)</sup>, dessen Originalabhandlung schwer zu erhalten ist — sie ist selbst *Macl* entgangen — haben zu denselben Ergebnissen geführt.

1) Mem. R. Acc. delle Scienze Bologna (4) 4. S. 487. 1894.  
S. auch Wied. Ann. 55. S. 389. 1895.

Weitere Versuche *Max* <sup>1)</sup> wurden mit viel kleineren Erregern ausgeführt. Die Wellenlänge betrug 32 cm, die Spiegelhöhe 40 cm, deren Brennweite 5.6 cm, die Oscillatorhälfte war 6 cm lang. Sonst war die Anordnung die *Herz'sche*. Außerdem verwendete er noch eine Anordnung, mit welcher er 60 cm lange Wellen erzeugen konnte.

Zunächst prüfte er nochmals die Durchlässigkeit des Holzes an dem ganzen hintereinander geschichteten Holzvorrath. Die Gesamtdicke betrug 110 cm. Bei parallelen Spiegeln und Schwingungen im Hauptschnitt zeigte sich der Funkenstrom noch sehr kräftig, bei Schwingungen senkrecht zum Hauptschnitt zwar schwächer aber immer noch deutlich.

Die Wellenlänge der beiden Strahlen im Holz ergab sich durch folgenden Versuch. Der primäre Spiegel wurde an dem einen Ende eines 3 m langen Tisches aufgestellt, an das andere wurde eine Blechwand angelehnt. Sodann wurde in gewöhnlicher Weise durch Beobachtung der stehenden Wellen die Wellenlänge zu 66 cm bestimmt. Diese Wellenlänge sei  $\lambda$ . Alsdann wurde vor die Blechtafel eine 10 cm starke Tannenholzplatte mit verticaler, also zur Spiegelaxe paralleler Faserichtung aufgestellt. Dicht vor der Platte leuchtete der Resonator, 15.5 cm weiter war er dunkel. Ist die Wellenlänge im Holz  $\lambda_1$  und bedenkt man, daß die Holzplatte 10 cm dick, also der erste Knoten 25.5 cm von der Blechtafel entfernt ist, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$25.5 = \frac{15.5}{33} \frac{\lambda}{2} + \frac{33 - 15.5}{33} \frac{\lambda_1}{2}.$$

Da  $\frac{\lambda}{2} = 33$  cm ist, so folgt  $\lambda_1 = 37.7$  cm. Bei horizontaler Faserstellung, also senkrecht zur Spiegelaxe ergab sich auf dieselbe Weise  $\lambda_2 = 30.7$  cm. Die Reflexion an der Vorderfläche des Holzes war, wie durch Versuche festgestellt wurde, zu gering, um von Einfluß zu sein. Dasselbe Resultat lieferten Platten, die die Dicke von  $\frac{\lambda_1}{2}$ ,  $\frac{3}{4} \lambda_1$  u. s. w. hatten, bei welchen also dicht vor der Holzplatte Helligkeit, Dunkelheit u. s. w. entstehen mußte.

1) *Wied. Ann.* 56. S. 717. 1895.

Stellt man ein Plättchen eines doppeltbrechenden Krystalls in einen polarisirten Lichtstrahl, so daß dessen Schwingungsebene den Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen im Plättchen halbirt, und erzeugt das Plättchen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge in den beiden durch die Zerlegung entstehenden Strahlen, so ist das Gesichtsfeld bei parallelen Nicols dunkel. Bei dem Holz und den elektrischen Strahlen kann dies nicht eintreten, da die Intensität der beiden Strahlen verschieden ist. Es wird sich aber eine vollkommene Auslöschung erreichen lassen, wenn man die Intensität des kräftigeren Strahls durch eine andere Winkelseinstellung schwächt. Es muß der Winkel zwischen Schwingungsrichtung des ankommenden Strahls und der Faserrichtung verkleinert werden, da in dieser Richtung die stärkste Absorption stattfindet. Die Dicke der Tannenholzplatte ergab sich durch Berechnung zu 83 cm. Die Strahlen wurden hierbei mit einem secundären Spiegel aufgefangen. Die Auslöschung erfolgte, wenn die Faserrichtung um ca 28° von der Richtung der parallel gestellten Spiegel abwich. Righi fand 22° durch ähnliche Versuche. Bei gekreuzten Spiegeln traten minder lebhaftere Funken auf. Auch circulare Polarisation wurde durch eine Platte von der Dicke einer Viertelwellenlänge nachgewiesen.

Die beiden auf Luft bezogenen Hauptbrechungscoefficienten sind  $n_1 = 1.75$  und  $n_2 = 2.15$ . Diese Zahlen sind nur angenähert, da der Parallelismus der Fasern bei den großen Platten stets etwas gestört ist.

Ebenso lieferte geschichtetes Papier die gleichen Resultate. Bei Drahtgittern zeigt sich ein Unterschied je nachdem die Drähte näher beisammen stehen oder weiter von einander entfernt sind. Den größten Unterschied der Intensität lieferte ein Abstand der Drähte von 3 cm. Bei 20 cm Abstand waren die Intensitäten fast gleich. Das erste Gitter verhält sich also analog wie ein anisotropes Medium.

Bezold<sup>1)</sup> bemerkt hierzu, daß er auf Holz elliptische Lichtenbergische Figuren erhalten hat.

Ferner ist es Lebedow<sup>2)</sup> gelungen, mit sehr kleinen

1) Wied. Ann. 54. S. 752. 1895.

2) Ebendas. 56. S. 1. 1895.

Erregern direct Prismenversuche zu machen. Der Resonator war mit einem Thermoelement verbunden, durch welches sich die Schwingungen entluden. Die Spiegelhöhe war 20 mm, seine Oeffnung 12 mm, seine Brennweite 6 mm. Der Primärfunken hatte 0.02 mm Länge, die Resonatoren waren je 3 mm lang, die resultirende Wellenlänge betrug 6 mm, die Entfernung der Spiegel 10 cm.

Mit diesem kleinen Apparate ließen sich alle Hertz'schen Versuche wiederholen. Polarisation wurde durch ein Gitter untersucht. Interferenz durch zwei ebene Spiegel in verschiedenen Entfernungen. Zum Nachweis der Reflexion genügt ein Blech von 2 cm im Quadrat. Da man diesen Apparat auch auf den Spectrometertisch setzen konnte und schon durch ein 1.8 cm hohes Prisma die Brechung gut hervorrufen konnte, so ließ sich der Brechungsexponent bequem messen. Für Ebonit fand sich 1.6. Die Quadratwurzeln aus den Dielektricitätsconstanten liegen zwischen 1.4 und 1.8.

Um die Doppelbrechung zu zeigen, benutzte Lebedow Schwefel. Wie schon Klemenčič<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, polarisirt er elektrische Strahlen bei der Reflexion. Boltzmann<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß seine Dielektricitätsconstante nach verschiedenen Richtungen verschieden ist. Er besitzt eine große ( $D_g$ ), eine mittlere ( $D_m$ ) und eine kleine ( $D_k$ ) Dielektricitätsaxe. Es wurden zwei Prismen, das eine parallel  $D_g$ , das andere parallel  $D_k$ , geschnitten und es ergaben sich die Brechungsexponenten

$$n_g = 2.2 \quad n_k = 2.0.$$

Die Wurzeln aus den Dielektricitätsconstanten sind nach Boltzmann 2.18 und 1.95.

Aus Schwefel stellte Lebedow auch ein Nicol'sches Prisma her. Ein Parallelepipedon, dessen Kanten den Dielektricitätsaxen parallel sind, wird durch einen ebenen Schnitt, der durch  $D_g$  geht und mit  $D_k$  einen Winkel von  $50^\circ$  bildet, in zwei Stücke getrennt, und zwischen diesen eine ebene 1.8 mm dicke Ebonitplatte eingeschoben. Ein in der Richtung der  $D_m$  einfallender Strahl wird dann in zwei Componenten zerlegt, welche parallel zu  $D_g$  und  $D_k$  schwingen und von welchen die erstere an

1) S. d. Jahrb. 29. S. 192. 1893.

2) Wien. Ber. II. 70. S. 342. 1874.

der Ebonitplatte total reflectirt wird. Hiermit lassen sich die bekannten optischen Versuche ausführen. Bei parallelen Spiegeln wird der Strahl ausgelöscht, wenn  $D_g$  der elektrischen Schwingung parallel ist. Dreht man das Prisma um  $90^\circ$ , so geht der Strahl durch. Im ersten Falle wird der Strahl natürlich seitlich abgelenkt. Bei gekreuzten Spiegeln giebt das Galvanometer keinen Ausschlag, wenn das Prisma eine der Hauptstellungen hat.

Bringt man eine Schwefelplatte von 6 mm Dicke, in welcher  $D_g$  und  $D_k$  liegen, in den Strahlenweg, so findet in der Platte ein Gangunterschied von  $\frac{\lambda}{2}$  statt. Bei gekreuzten Spiegeln bleibt das Feld dunkel, wenn die Brennlinien der Spiegel den beiden Axen parallel sind. Dreht man die Platte um  $45^\circ$ , so ist der Strahl circular polarisirt, und man erhält einen Ausschlag.

Eigenthümliche Erscheinungen beim Durchgang der Electricität durch verdünnte Gase beschreiben Elster und Geitel.<sup>1)</sup> Sie nennen sie bewegliche Lichterscheinungen und rufen sie durch elektrische Schwingungen hervor. Der Wechselstrom eines großen Inductoriums wurde transformirt und durch eine Lenard'sche Röhre<sup>2)</sup> geschickt, deren Anode und metallische Verschlusskappe ebenso wie der eine Pol des Transformators zur Erde abgeleitet war. Von der Elektrode, welche Lenard als Kathode benutzte, ging ein feiner nach oben gekrümmter Lichtfaden aus, welcher sowohl an der Elektrode wie am Glase lebhafteste Phosphorescenz hervorrief. Die letztere war grün. Die Krümmung ging nach oben. Näherte man dem Punkte, wo der leuchtende Faden die Glaswand traf, einen zur Erde abgeleiteten Körper, etwa die Hand, so sprang der Faden in die entgegengesetzte Krümmung um und wandte sich nach unten. Man konnte auf diese Weise den Lichtfaden um die ganze Röhrenwand herum im Kreise treiben. Er wurde immer auf die dem zur Erde abgeleiteten Körper gegenüberliegende Seite getrieben. Die Krümmung nach oben rührte offenbar von der Wirkung des Experimentirtisches her. Legte man einen zur

1) Wied. Ann. 56. S. 733. 1895.

2) f. d. Jahrb. 31. S. 191. 1895.

Erde abgeleiteten, die Platte umschließenden Metallring um die Röhre, so ging der Lichtfaden von der Mitte der Aluminiumelektrode geradeaus, indem er sich da, wo er durch den Ring durchging, zusammenschnürte. Die Erscheinung änderte sich, sobald ein Elektromagnet erregt wurde. Wurden hier die von der Kathode ausgehenden Strahlen nach oben abgelenkt, so rückte der durch den beweglichen Lichtfaden hervorgerufene Phosphoreszenzsfleck nach unten. Dies erklärt sich nur so, daß der bewegliche Lichtfaden seine Kathode in dem Phosphoreszenzsfleck haben muß, während für die abgelenkten Strahlen die Aluminiumelektrode Kathode ist.

Die Sache wurde noch klarer, als ein elektrodenloser Glaszylinder, der beiderseits mit aufgefitteten Spiegelglasplatten verschlossen war, verwendet wurde. Ueber diesen wurde wieder der zur Erde abgeleitete Ring geschoben, während an die eine Spiegelglasplatte eine Kugel gelegt wurde, die mit dem nicht abgeleiteten Pole des Transformators in Verbindung stand. Diese Platte phosphorescirte dann unter dem Einfluß der von der anderen Platte ausgehenden Kathodenstrahlen und außerdem ging von der Innenseite derselben, der Kugel gegenüber ein bläulicher Lichtfaden aus, der sich beim Durchgang durch den Ring zusammenzog und in einem Lichtpinfel endete. Am Berührungspunkt der Kugel war die Phosphoreszenz am intensivsten. Das Lichtband war auch hier sehr beweglich, sobald ein Leiter genähert wurde. Wurde der Elektromagnet erregt, so krümmt er sich ungefähr zu einem Ellipsenbogen, der die Glaswand auf beiden Seiten des Ringes berührte, und dessen Lage sich nach der Stromrichtung im Elektromagneten änderte. Das Lichtband verhielt sich genau so, als würde es in der Richtung von der angelegten Kugel zur freien Spiegelplatte vom Strom durchflossen. Eine Reflexionserscheinung ist dieses Lichtband nicht, wie ein Versuch mit einer schräg in die Röhre gestellten Glimmerplatte ergab. Es erfolgte dann keine Reflexion. Die Ursache der Erscheinung wird darin gesucht, daß die Entstehung der Strahlen in den Gasraum verlegt wird, der in elektrischen Schwingungen begriffen ist. Die Entladung verläuft stets da, wo die kleinste Capacität ist, ändert also bei Annäherung eines Leiters ihren Ort.

Zu seiner schönen Arbeit über Kathodenstrahlen hat



Lenard<sup>1)</sup> eine Fortsetzung geliefert. Da er die Durchlässigkeit aller Körper für Kathodenstrahlen constatirt und ferner gefunden hatte, daß ein Gas um so durchlässiger war, je geringer seine Dichte war, so vermuthete er auch eine ähnliche Beziehung bei den festen Körpern. Er fand, daß das Verhältniß zwischen Absorptionsvermögen und Dichte für alle Medien einer und derselben Constanten für dieselbe Art von Kathodenstrahlen angenähert gleich ist, welches auch das Medium sei und aus welchem Stoffe es auch bestehen möge.

Zunächst wird dieser Satz für die Gase einer nochmaligen Prüfung unterzogen und gefunden, daß das Absorptionsvermögen seinem Drucke oder auch seiner Dichte proportional ist. Dieselbe Gasmasse absorhirt bei allen Drucken gleichviel Kathodenstrahlen. Ferner wurde gefunden, daß Kathodenstrahlen, die unter verschiedenen Drucken erzeugt werden, verschiedene Absorbirbarkeit besitzen, und zwar sind die bei höheren Drucken erzeugten die absorbirbareren. Ebenso wie die Absorption nimmt auch die Trübung des Gases mit der Dichte regelmäßig zu. Leichtere Gase geben schärfere Phosphoreszenzflecke wie schwerere. Als Resultat stellt Lenard den Satz auf, daß zwei verschiedene Gase, welche bei gleicher Temperatur gleich dicht sind, den Kathodenstrahlen gegenüber in nichts von einander verschieden sind.

Von festen Körpern wurden zunächst verschieden dicke Aluminiumschichten untersucht. Sie sind natürlich sehr verschieden durchlässig, ergaben aber innerhalb gewisser Grenzen alle nahe denselben Werth des Absorptionsvermögens. Das Absorptionsvermögen ist unabhängig von der Funkenlänge. Die Messung geschah, wie schon bei den Gasen, dadurch, daß zunächst in freier Luft die Stelle mit dem Fluoreszenzschirm aufgesucht wurde, bei welcher die Fluoreszenz eben verschwand, und sodann dasselbe noch einmal geschah, nachdem die Aluminiumfolie eingeschoben war. Aus beiden Entfernungen (den Längen des Strahles), der Dicke des Metallblattes und dem Absorptionsvermögen der Luft ergab sich dann das Absorptionsvermögen des Aluminiums. Dieses war demnach auf Luft bezogen.

1) Wied. Ann. 56. S. 254. 1895. Vgl. auch d. Jahrb. 31. S. 190. 1895.

Somit besagte die Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens des Aluminiums von der Funkenstrecke d. h. von der Luftverdünnung oder der Art der Kathodenstrahlen, daß solche Strahlen, die in Luft stärker absorbiert werden, auch im Aluminium stärker absorbiert werden und zwar nahezu in demselben Verhältniß. Das Absorptionsvermögen des Aluminiums ist 2090 mal so groß wie das der Luft, die Dichten verhalten sich wie 2200 : 1. Es ist also auch hier das Gesetz von der Proportionalität zwischen Absorption und Dichte gültig.

Es wurden nun vier Streifen von gleicher Dicke aus Aluminium, Kupfer, Silber und Gold nebeneinander auf den Fluoreszenzschirm gelegt. Bei Bestrahlung zeigt sich ein ganz zarter Schatten des Aluminiums, schwärzer ist der des Kupfers, noch schwärzer der des Silbers und vollkommen schwarz der des Goldes. Auch photographisch wurde dies bestätigt. Werden aber die Blätter gleich schwer bei gleicher Fläche gewählt, so sind ihre Schatten nicht mehr mit Sicherheit von einander zu unterscheiden. Gleiche Massen absorbieren gleich viel Kathodenstrahlen, oder Absorptionsvermögen und Dichte sind proportional. Andere Medien wurden in der Weise untersucht, daß die eine Hälfte des Schirms mit der Folie aus dem Medium, die andere mit Aluminiumfolie belegt wurde, deren Dicke so lange variiert wurde, bis die Trennungslinie verschwand. Auch hierdurch wurde das Proportionalitätsgesetz bestätigt bei Glimmer, Colloidium, Glas und Papier. Die Abweichungen scheinen verschieden auszufallen, je nach der Art der benutzten Kathodenstrahlen.

Es möge hier die Zusammenstellung Lenards für einige Körper und deren Absorptionsvermögen folgen (S. 191):

Eine graphische Darstellung würde bei diesen großen Unterschieden kaum möglich sein.

Röntgenstrahlen. — Wir sind mit dieser Arbeit bereits bei der Entdeckung angelangt, welche wohl das größte Aufsehen erregt hat, das jemals eine physikalische neue Erscheinung hervorgerufen hat. Die ganze civilisirte Welt war in Erstaunen gesetzt und zeigte überall das lebhafteste Interesse, ein Interesse, welches fast ein fieberhaftes war, und welches weit über das Maß hinausging, welches man sonst für physikalische Dinge übrig hat. Die Ursache dieser allgemeinen Aufregung war im Grunde genommen weniger das Staunen vor

| Substanz                                       | Absorptions-<br>vermögen    | Dichte                            | Absorptions-<br>vermögen                |
|------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                |                             |                                   | Dichte                                  |
| Wasserstoffgas von<br>3.3 mm Druck . . . . .   | cm <sup>-1</sup><br>0.00149 | g/cm <sup>-3</sup><br>0.000000368 | g <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup><br>4040 |
| Atm. Luft von 0.78 mm<br>Druck . . . . .       | 0.00416                     | 0.00000125                        | 3330                                    |
| Wasserstoffgas von<br>760 mm Druck . . . . .   | 0.476                       | 0.0000849                         | 5610                                    |
| Atm. Luft von 760 mm<br>Druck . . . . .        | 3.42                        | 0.00123                           | 2780                                    |
| Schweflige Säure von<br>760 mm Druck . . . . . | 8.51                        | 0.00271                           | 3110                                    |
| Collodiumhaut . . . . .                        | 3310                        | 1.10                              | 3010                                    |
| Papier . . . . .                               | 2690                        | 1.30                              | 2070                                    |
| Glas . . . . .                                 | 7810                        | 2.47                              | 3160                                    |
| Aluminium . . . . .                            | 7150                        | 2.70                              | 2650                                    |
| Glimmer . . . . .                              | 7250                        | 2.80                              | 2590                                    |
| Unechtes Blattgold . . . . .                   | 23800                       | 8.90                              | 2670                                    |
| Silber . . . . .                               | 32200                       | 10.5                              | 3070                                    |
| Gold . . . . .                                 | 55600                       | 19.3                              | 3880                                    |
|                                                |                             | Im Mittel                         | 3200                                    |

einer physikalischen großen That, als vielmehr ein einziger Versuch, der mit den neuen Strahlen gelang, die Durchstrahlung des menschlichen Körpers, und man kann vielleicht sagen, daß ohne die bekannte Handphotographie die Röntgen'schen Untersuchungen kaum über den Kreis der Fachleute hinaus besprochen worden wären. Ist doch der große Vorläufer Röntgen's, der eben genannte Lenard, der mit seinen Untersuchungen bis dicht an die Entdeckung der X-Strahlen herangekommen ist, und der in der eben besprochenen Arbeit ein Resultat erzielte, welches als erstes von den X-Strahlen bekannt wurde, kaum vor Röntgen genannt worden. Das Verdienst aber, den letzten entscheidenden Schritt gethan zu haben, bleibt Röntgen unbestritten, trotz der Fluth von Prioritätsansprüchen, die von allen Seiten hereinbrach, und in welcher man nach Lenard's Namen vergeblich suchte.

Die Erscheinung selbst ist so wichtig und bekannt geworden, daß ein kurzes Eingehen auf die Entladung der Electricität in verdünnten Gasen, als deren Folge sich die X-Strahlen darstellen, sich hier rechtfertigt.

Läßt man den Funken eines Inductoriums in gewöhnlicher

atmosphärischer Luft überspringen, so zeigt sich ein zickzackförmiger Blitz, der mit prasselndem Geräusch verbunden ist. Verbindet man aber zwei in eine Glasröhre eingeschmolzene Metalldrähte mit dem Induktor und pumpt diese aus, so verliert der Funke seine helle glänzende Zickzackform und wird zu einem schmalen röthlichen Faden, der ohne Prasseln zwischen den Elektroden übergeht. Bei weiterer Verdünnung verbreitert sich der Faden und wird zu einem rothen Bande, während sich an dem einen der beiden Drähte ein kleines blaues Pünktchen zeigt. Es ist dies die Austrittsstelle des positiven Stroms, die Kathode, und dies blaue Licht bezeichnet man als Glimmlicht. Die Eintrittsstelle des Stroms nennt man die Anode. Man hat jetzt eine sogenannte Geißler'sche Röhre (richtiger Plücker'sche Röhre, denn Geißler war nur der Glasbläser, der die Röhren nach des ersteren Angaben verfertigte), welche ihres schönen Farbenspiels wegen allgemein bekannt sind. Wenn man nun mit der Verdünnung weitergeht, so zeigen sich beim Fortschreiten derselben der Reihe nach folgende Erscheinungen. Das rothe Band wird breiter, das Glimmlicht breitet sich aus und man erhält bei einem gewissen Verdünnungsgrade eine eigenthümliche „Schichtung“, d. h. das rothe Band besteht aus hellen und dunkeln Streifen, die senkrecht zur Röhre verlaufen. Schaltet man der Röhre parallel zwei Metallkugeln oder Spitzen, so muß man bei fortschreitender Verdünnung deren Abstand immer mehr verkleinern, wenn man zwischen ihnen Funken auftreten sehen will. Die Entladung geht lieber durch die viel längere Röhre und bei der Geißler'schen Röhre muß man die beiden Kugeln auf einen sehr kleinen Bruchtheil eines Millimeters nähern, ehe die Elektrizität den Weg zwischen ihnen vor dem oft mehr als  $\frac{1}{2}$  m betragenden Weg durch die Röhre vorzieht. Sobald die Schichtung aber aufgetreten ist, wird der Widerstand in der Röhre größer, und es beginnt das Funkenspiel wieder in der Funkenstrecke. Man muß diese jetzt wieder vergrößern, wenn man die Röhre zum Ausleuchten bringen will. Das Glimmlicht fängt jetzt an sich zu verbreitern, und die durch einen schmalen dunkeln Raum von ihm getrennte Schichtung enthält immer weniger und weiter von einander abstehende Schichten. Endlich verschwinden diese ganz und gleichzeitig das rothe, von der Anode ausgehende Licht und das blaue Glimm-

licht erfüllt die Röhre immer mehr. Gleichzeitig beginnt letztere in einem merkwürdigen gelbgrünen Licht zu strahlen, sie fluorescirt. Das Glimmlight bildet sich dabei zu wirklichen Strahlen aus, die zunächst die Eigenthümlichkeit besitzen, an der Anode vorbeizulaufen. Es ist jetzt überhaupt ganz gleichgiltig, wo sich die Anode befindet, und wenn man als Kathode eine kleine Metallscheibe verwendet, so gehen die Strahlen, unbekümmert um die Lage der Anode, geradlinig und senkrecht zur Kathode weiter. Wir haben jetzt Kathodenstrahlen, welche eine Reihe merkwürdiger Eigenschaften besitzen. Sie sind nämlich erstens magnetisch ablenkbar, und zwar verhalten sie sich wie ein vom Strom durchflossener beweglicher Leiter im Magnetfelde. Sie vermögen ferner mechanische Kräfte auszuüben, denn sie treiben ein leicht bewegliches Mührädchen, eine Turbine u. dgl. Ein Platinblech, auf welches sie durch eine concave Kathode concentrirt werden, vermögen sie zum Glühen, ja zum Schmelzen zu bringen, und endlich erregen sie in einer ganzen Reihe von Körpern Fluorescenz und üben chemische Wirkungen aus, sie photographiren z. B. Manche Körper, wie Glimmer, Metalle u. a. sind für sie undurchdringlich, sie werfen einen Schatten. Diese Erscheinungen, welche Crookes zu einer Reihe von Versuchen und hübschen Demonstrationsinstrumenten verwendete, sind durch diesen sehr bekannt geworden. Man nannte eine Zeit lang solche Röhren, die bis zum Erscheinen der Kathodenstrahlen ausgepumpt waren, Crookes'sche Röhren, während sie besser Hittorf'sche Röhren heißen sollten, denn Crookes hat an der ganzen Sache das nicht sehr große Verdienst, die von Hittorf entdeckten und beschriebenen Vorgänge in eine für seine Demonstrationszwecke sehr gut passende Form gebracht zu haben. Er machte damit eine große Reklame und wurde später gezwungen, öffentlich die Priorität Hittorfs anzuerkennen, die er bis dahin verschwiegen hatte. Die Verdünnung läßt sich bei diesen Röhren schon nicht mehr durch Manometer messen. Sie beträgt  $\frac{1}{100000}$  bis  $\frac{1}{10000000}$  des gewöhnlichen Luftdruckes. Man schließt auf den Verdünnungsgrad nur durch die Funkenstrecke, welche immer größer wird, bis man schließlich, bei der stärksten durch heutige Hilfsmittel überhaupt erreichbaren Verdünnung, die Elektroden in der Röhre bis auf einen Millimeter nähern kann, ohne daß der Funken zwischen ihnen

überspringt; er wählt dann lieber den Weg in freier Luft zwischen den weit auseinandergezogenen Kugeln der Funkenstrecke. Das Glas fluorescirt jetzt äußerst lebhaft gelbgrün und wir haben für Röntgenstrahlen geeignete Röhren. Von der Stelle der Kathode gegenüber gehen diese Strahlen aus. Röntgen entdeckte sie dadurch, daß er bei Untersuchungen, die mit den Lenard'schen Arbeiten in Verbindung standen, plötzlich einen Schirm, auf welchem eine mit Kalium-Barium-Platincyanür geschriebene Zahl stand, aufleuchten sah, trotzdem er die Röhre in schwarzes Papier eingepackt hatte. Er versuchte photographische Bilder zu erzielen, stellte zu dem Zwecke Röhre und photographische Platte so auf, daß sie durch eine Thür getrennt waren und erhielt auf der Platte Streifen, welche den Verzierungen der Thür entsprachen und daher rührten, daß die Thür mit Bleiweiß grundirt war, welches von den Strahlen theils normal, theils parallel zur Fläche, je nach der Form der Thürfelder, durchsetzt wurde und im letzteren Fall mehr Strahlen wegnahm, als im ersten. Damit war gleichzeitig die Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Körper für die X-Strahlen aufgefunden. Röntgen veröffentlichte seine ersten Beobachtungen im Januar dieses Jahres<sup>1)</sup>, und sogleich verbreitete sich die Kunde von seiner Entdeckung wie ein Lauffeuer durch die ganze Welt. Es giebt demnach zwei Mittel, Röntgenstrahlen nachzuweisen, einmal die Fluorescenz gewisser Körper unter ihrer Bestrahlung, und sodann die Photographie. Röntgen nannte die Strahlen, da deren Natur gänzlich unbekannt war und bis jetzt auch geblieben ist, X-Strahlen, man hat sie aber dem Entdecker zur Ehren immer mehr und häufiger Röntgenstrahlen genannt. Es sind übrigens, namentlich von England aus, alle möglichen Namen für sie und die durch sie hervorgerufenen Photogramme vorgeschlagen worden und in der „Nature“ hat ein ziemlich lebhafter Meinungsaustausch darüber stattgefunden. Dennoch ist die letztere Bezeichnung auch dort die herrschende geblieben.

Erzeugung von Röntgenstrahlen. — Die Strahlen entwickeln sich in stark ausgepumpten Hittorf'schen (Croo =

1) Röntgen, eine neue Art von Strahlen. Würzburg, Stahel'sche Buchhandlung 1896.

Leß'schen) Röhren, wenn die Funkenstrecke mindestens den Werth von 20 mm erreicht hat. Die Funkenstrecke kann aber auch zum Vortheil der intensiveren Entwicklung weiter getrieben werden, sie ist stellenweise bis 80 mm getrieben worden. Die Strahlen entstehen dort, wo die Kathodenstrahlen die Glaswand treffen und deren Fluorescenz zu größter Intensität bringen. Da werden die Kathodenstrahlen in die Röntgenstrahlen umgesetzt. Dasselbe ist der Fall, wenn die Kathodenstrahlen ein Platin- oder Aluminiumblech treffen. Die Röhren müssen mit besonderer Sorgfalt ausgepumpt werden. Die an der Glaswand und der Kathode absorbirte Luft ist nur dann sicher zu beseitigen, wenn man während des Auspumpens fortwährend Strom durch die Röhre gehen läßt, oder noch besser, wenn man sie auf  $400^{\circ}$  erhitzt. Es läßt sich dann, wenn alles gut geht, bei dauernder Erhitzung in einem halben Tage eine Röhre leerpumpen. Die Röhren sind leider wenig haltbar, werden selbst bei größter Vorsicht und namentlich bei großer Funkenstrecke leicht von den Funken durchschlagen und springen besonders leicht infolge der sehr starken Erwärmung, die sie an der Stelle stärkster Fluorescenz erfahren, ja es kommt sogar vor, daß sie dort durchschmelzen. Bei dem hohen Preis der Röhren (15 — 20 M.) ist dies ein großer Nachtheil. Zum Betrieb gehört ein sehr starkes, kräftiges Inductorium von mindestens 15 — 20 cm Schlagweite. Ein merkwürdiger Umstand, der von verschiedenen Seiten und auch vom Verfasser dieser Zeilen mehrfach beobachtet wurde, ist der, daß die Röhren bei längerem und namentlich anhaltenderem Gebrauch eine Vergrößerung des Verdünnungsgrades zu erfahren scheinen, die Funkenstrecke steigt mitunter bis über das Doppelte des Anfangswerthes und dabei erzeugen sie weniger und zuletzt überhaupt gar keine X-Strahlen mehr. Durch Erwärmen läßt sich die Röhre, aber nur für kurze Zeit, verbessern. Vielfach wird aber das Vacuum auch beim Gebrauche schlechter. Die Versuche, recht intensive Röntgenstrahlen zu erhalten, sind sehr zahlreich. Zunächst wies Röntgen<sup>1)</sup> selbst nach, daß die Strahlen entstehen, sobald die Kathodenstrahlen irgend einen festen Körper treffen; daß flüssige

1) Eine neue Art von Strahlen, II. Mitth. Würzburg, Stabel 1896. S. 8.

und gasförmige Körper sich ebenso verhalten, wird von ihm vermuthet. Besonders geeignet für die Umsezung der Kathodenstrahlen in Röntgenstrahlen ist Platin. Durch dieses Metall dringen die letzteren nicht hindurch, so daß sie nach derselben Seite ausgehen, von welcher das Platin von Kathodenstrahlen getroffen wurde. Auf diese Thatsache gründen sich eine ganze Anzahl von neuen Röhrenmodellen, welche alle sehr gute Dienste leisten. Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft in Berlin vertreibt eine kugelförmige Röhre, bei welcher ein schräg zu den Kathodenstrahlen gestelltes Platinblech sehr intensive X-Strahlen aussendet. Es kann dieses Blech gleich als Anode benutzt werden, jedoch macht es keinen Unterschied, wenn die Anode wo anders liegt. Auch Greiner und Friedrichs in Stützerbach (Thüringen) verfertigen eine solche Röhre, bei der durch ein unter  $45^{\circ}$  zu den Kathodenstrahlen gestelltes Aluminiumblech die Röntgenstrahlen erzeugt werden. Die Röhre ist aus besonders durchlässigem, für diesen Zweck aus- gesuchtem Glas hergestellt. Das Glas fluorescirt grünlich blau und viel weniger hell als das gelbgrün fluorescirende. Die Röhre ist nach den Erfahrungen des Verfassers viel wirk- samer als die der A. E.-G. oder die von König vorgeschlagene Form und hat auch noch den Vorzug der Billigkeit, sie kostet nur 12 M. Die König'sche Röhre<sup>1)</sup> wird mit Teslaströmen getrieben und hat die in Fig. 10 gezeichneten Formen. Die Alu- miniumkathode ist hohlspiegelförmig und concentrirt ihre Strahlen auf das Platinblech, von welchem die Röntgenstrahlen in den ge- zeichneten Richtungen ausgehen. Es entsteht durch die Con- centration der Kathodenstrahlen eine fast punktförmige Strahlen- quelle, und dadurch eine größere Schärfe der Bilder. Die Röhre darf keine große Funkenstrecke haben (4—5 mm) und es können beide Elektroden, die ja bei Teslaströmen abwechselnd Kathoden sind, zur Erzeugung von Röntgenstrahlen verwendet werden. Ihre Widerstandskraft ist aber nicht so groß als es zu Anfang schien und behauptet wurde. König hat eine Anzahl Photo- graphien, die mit dieser Anordnung hergestellt sind, veröffentlicht<sup>2)</sup>;

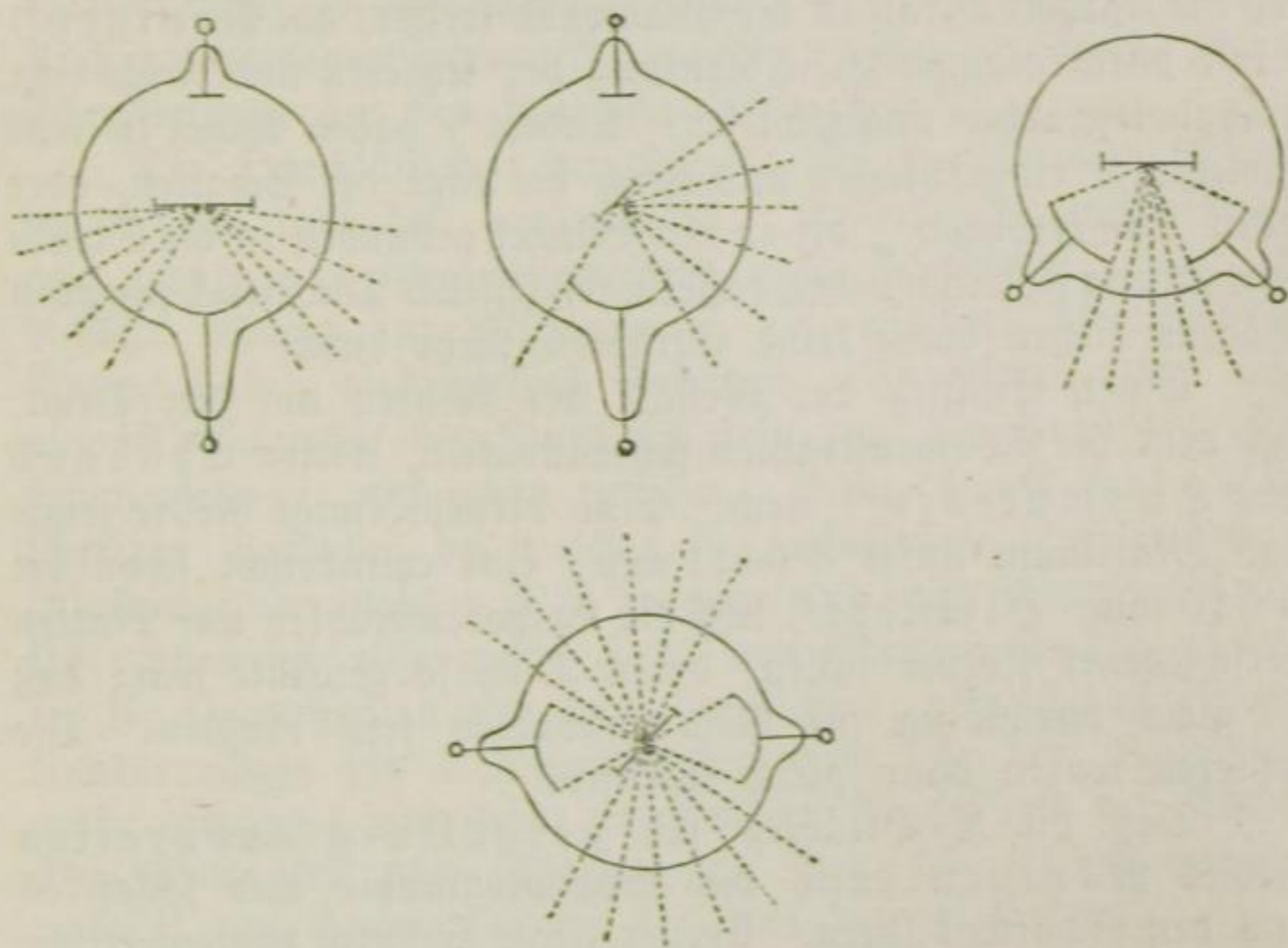
1) El. Zschr. 17. S. 301. 1896. Röntgen, e. n. A. v. Str. II, S. 8.

2) 14 Photogramme mit Röntgenstr. aufgenommen. Leipzig, J. A. Barth. 1896.



sie erregten durch ihre Schärfe berechtigtes Aufsehen. Eine Anzahl anderer Versuche haben zu keinem Resultate geführt, so der Vorschlag von Siemens und Halske<sup>1)</sup> durch einen schnell rotirenden Unterbrecher in einer außen mit Stanniol belegten Glühlampe die Strahlen zu erzeugen. Morton<sup>2)</sup> schlägt dasselbe Verfahren vor. Dagegen scheint sich die von Boas<sup>3)</sup> vorgeschlagene V-Form bewährt zu haben. Andere belegen die Glaswand oder das Platin mit fluorescirenden Körpern, so Puluj mit Schwefelkalium, Edison mit wolframsaurem

Fig. 10.



Calcium und Dorn<sup>4)</sup> mit Jodrubidium. Kalischer<sup>5)</sup> benutzte die Lecher'sche Anordnung für Herz'sche Schwingung zur Erzeugung der Röntgenstrahlen, während Moreau<sup>6)</sup> die Strahlen

- 1) Electr. Zschr. 17. S. 105. 1896.
- 2) Wied. Beibl. 20. S. 436. 1896.
- 3) Zsch. f. Instrumentunde 16. S. 117. 1896.
- 4) Electr. Zschr. 17. S. 239. 1896.
- 5) Ebendas. S. 250.
- 6) C. R. 122. S. 239. 1896.

durch die Funken des Induktatoriums direct, ohne Röhre, erhält, (Campanile und Stromei<sup>1)</sup>) durch elektrodenlose Röhren unter Einschaltung einer Funkenstrecke. Die Verdünnung kann dabei eine mäßige sein. Auch die Influenzmaschine läßt sich nach Blythwood<sup>2)</sup>, Piltshikoff<sup>3)</sup>, Pupin<sup>4)</sup> u. A. mit Erfolg verwenden. Der erste verwendet gar keine Röhre sondern setzt seine Platte einer zwischen die Pole gestellten, zur Erde abgeleiteten Metallplatte gegenüber und schließt sie in eine zur Erde abgeleitete Metallkassette mit Aluminiumfenster ein, um secundäre elektrische Wirkungen auszuschließen.

Daß die X-Strahlen wirklich von der Stelle ausgehen, wo die Kathodenstrahlen die Glaswand treffen, hat Röntgen<sup>5)</sup> selbst durch magnetische Ablenkung der letzteren und durch eine Lochphotographie nachgewiesen. Andere<sup>6)</sup> haben Nägel in eine Holzplatte eingeschlagen und durch die Lage der Schatten, oder durch Kupferröhren<sup>7)</sup>, die in ein Bündel gebunden in die Strahlenrichtung gestellt wurden dasselbe festgestellt. Die seitlich sitzenden Röhren ließen dann keine Strahlen mehr durch.

Einen Einfluß der Gestalt der Röhren auf den Druck, bei dem die Röntgenstrahlen sich entwickeln, wiesen Chabaud und Hurmuceşcu<sup>8)</sup> nach. Eine birnenförmige Röhre zeigte das Maximum unter 0.0011 mm, eine cylindrische schon bei 0.010 mm. Himstedt<sup>9)</sup> ließ die Kathodenstrahlen auf Platten verschiedener Körper fallen, deren Dicke so gewählt war, daß sie gleich durchlässig für Röntgenstrahlen sein mußten. Die letzteren waren dann gleich intensiv.

Daß die X-Strahlen sich geradlinig ausbreiten bewies Röntgen durch die Lochphotographie und schloß es aus den Schattenbildern. Ferner zeigte er durch photometrische Messungen, daß ihre Intensität dem Quadrate der Entfernung

1) Wied. Beibl. 20. S. 418. 1896.

2) Nature 52. S. 340. u. 378. 1896.

3) C. R. 122. S. 723. 1896.

4) Nature 53. S. 450. 1896.

5) Röntgen, e. n. A. v. Str. S. 10. u. 11.

6) Buguet, C. R. 122. S. 608. 1896. Perrin, ebendas. S. 716. Galizine u. Karnojitzky. Ebendas. S. 608.

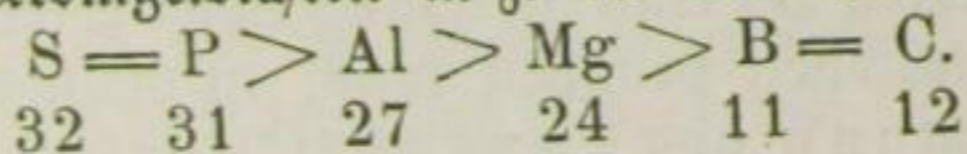
7) Imbert u. Bertin-Sans, ebendas. S. 605.

8) Ebendas. S. 995.

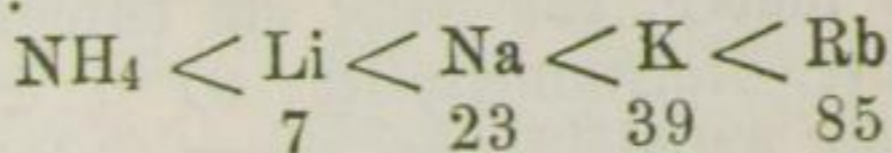
9) Wied. Beibl. 20. S. 579. 1896.

von der Strahlenquelle umgekehrt proportional ist.<sup>1)</sup> Eine andere Bestätigung dieses Satzes werden wir später kennen lernen. Winkelmann und Straubel<sup>2)</sup> konstatarren eigenthümliche Erscheinungen diffuser Ausbreitung. Sie stellten vor die Röhre eine große 5 cm starke Eisenplatte und hinter diese einen Bariumplatincyanürschirm in einen Pappkasten, dessen Seitenwände mit Blei belegt waren. Der Schirm war dann vollkommen dunkel, er leuchtete aber hell auf, wenn zwischen Eisenplatte und Schirm, oder noch besser zwischen Platte und Röhre eine Holzplatte gestellt wurde. Ebenso verhielten sich der Stärke nach geordnet Paraffin und Kohle, Schellak, Papier, Hartkautschuk, Glas, Stanniol, Aluminium, verzinktes Eisenblech. Auch auf photographischem Wege gelang dieser Nachweis. Ähnliche Versuche hat der Verfasser beschrieben.<sup>3)</sup>

Die Durchlässigkeit der Körper für X-Strahlen ist mit der Dichte derselben veränderlich. Röntgen wies bereits nach, daß eine Proportionalität nicht stattfindet, doch sind dichtere Körper im Allgemeinen die weniger durchlässigen. Andere haben dies vielfach bestätigt. Es scheint aber auch eine Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der chemischen Zusammensetzung vorhanden zu sein. Novák und Sulc<sup>4)</sup> beschreiben Versuche, bei welchen sie pulverisirte Substanzen in Glasringe von gleicher Höhe brachten und dann photographirten. Es erwies sich eine große Zahl von Körpern, welche nur C, H, N, O enthielten als gleich durchlässig; also ist das Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen nicht von der Molekulargröße abhängig und keine constitutive Eigenschaft der Körper. Bei Elementen und Salzen geht das Absorptionsvermögen parallel den Atomgewichten u. z. bei den Elementen



bei den Salzen:

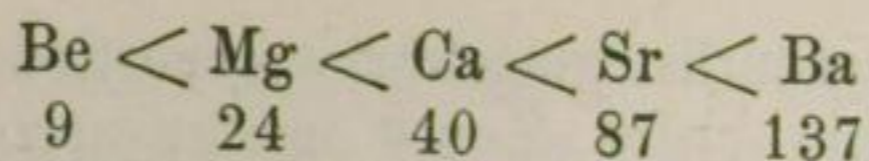


1) Röntgen, e. n. A. v. Str. S. 11.

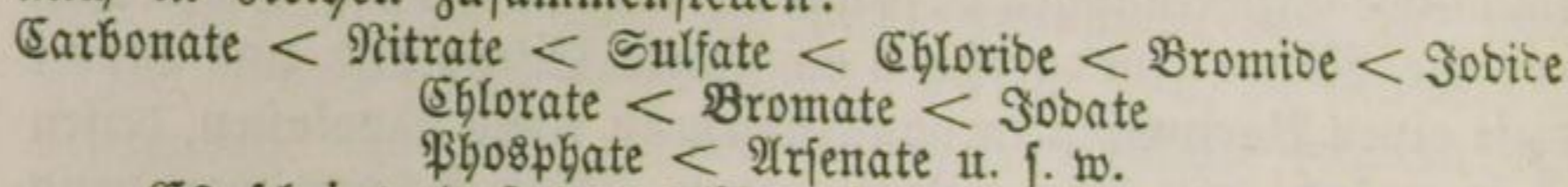
2) Ueber einige Eigenschaften der Röntgen'schen X-Strahlen. Jena, G. Fischer. 1896. S. 8.

3) Wied. Ann 58. S. 771. 1896.

4) Ztschr. f. phys. Th. 19. S. 489. 1896.



Nach den elektronegativen Radikalen ließen sich die Salze auch in Reihen zusammenstellen:



Es scheint, daß das Absorptionsvermögen des Elektrolyts eine additive Funktion des Absorptionsvermögens der Ionen darstellt. Bei den zusammengesetzten Ionen scheint das Absorptionsvermögen von dem durchschnittlichen Atomgewicht abhängig zu sein. Dölter<sup>1)</sup> fand auch, daß die Durchlässigkeit eines Minerals von seiner Dichte unabhängig ist, nur Mineralien, deren Dichte über 5 ist, sind meist undurchlässig, dagegen sind ebenfalls undurchlässig die leichten Körper Steinsalz, Kalisalpeter, Schwefel, Realgar; durchlässig die schwereren Diamant, Korund, Kryolith. Undurchlässiger macht die Mineralien der Eintritt von Fe für Mg, Al in Silicaten. As-Verbindungen und die Phosphate sind sehr undurchlässig. Gesetze lassen sich nicht aufstellen. In verschiedenen Richtungen ergeben sich nur sehr geringe Unterschiede. Zu den durchlässigsten Mineralien zählen Diamant, Borsäure, Bernstein, Korund, Meerschäum, Kaolin, Asbest, Kryolith; zu den undurchlässigsten Epidot, Cerussit, Baryt, Pyrit, Arsenit, Rutil, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Almandin. Es werden im Ganzen acht Gruppen unterschieden, die untereinander stark abweichen, während in den einzelnen Gruppen die Durchlässigkeiten fast dieselben sind. Die Typen dieser Gruppen sind: 1. Diamant, 2. Korund, 3. Talk, 4. Quarz, 5. Steinsalz, 6. Kalkspath, 7. Cerussit, 8. Realgar. Daß man die Röntgenstrahlen zur Unterscheidung echter Steine oder Perlen von ihren Imitationen benutzen kann, ist vielfach gezeigt worden. Winkelmann und Straubel<sup>2)</sup> untersuchten verschiedene Gläser und fanden, daß solche am durchlässigsten waren, wenn sie Borsäure, Natriumsalpeter, 97 % Soda, Thonerde enthielten, weniger durchlässig bei einem Gehalt von Kaliumsalpeter, Zinkoxyd, Sand, Pottasche; am wenigsten bei Gehalt von Bleioxyd, Mennige, Antimonoxyd, Salpetersäure und Baryt.

1) Wied. Beibl. 20. 446. 1896.

2) a. a. O. S. 7.

Die auf diesen Unterschieden beruhende Möglichkeit, von Gegenständen photographische Schattenbilder aufzunehmen, selbst wenn sie von andern eingeschlossen sind, hat schon Röntgen selbst gezeigt. Seine Photographien des Knochen skeletts, der Gewichtsstücke im Holzkasten u. s. w. erregten ja allgemeines Aufsehen. Man hat sich diesem Gebiete mit besonderem Eifer zugewendet und große Fortschritte gemacht. Photographien eines vollständigen menschlichen Skeletts finden sich jetzt auf allen Ausstellungen. Ueber die Verwendung dieser Möglichkeit zu Heilzwecken ist viel von Medizinern gestritten worden; es ist jedenfalls sicher, daß man schon eine ganz erkleckliche Anzahl von gelungenen Operationen auf Grund von Röntgenphotogrammen ausgeführt hat. Der Verfasser hat selbst in einer ganzen Anzahl von Fällen zu diesem Zwecke mit Erfolg Aufnahmen gemacht. Daß bei weiterer Vervollkommnung der Sache noch größere Ansprüche zur Befriedigung gelangen werden, ist wohl wahrscheinlich. Brauchbar sind alle Trockenplatten. Die Aufnahme einer Hand erfordert wenige Minuten mit einem leidlich großen Induktor. Bei größeren Mitteln und besonderen Vorkehrungen lassen sich in viel kürzerer Zeit Bilder herstellen, ja es sind schon Momentaufnahmen bei einer einzigen Entladung gemacht worden. Die Gebrüder Lumière<sup>1)</sup> fanden, daß die Empfindlichkeit der Platten für Röntgenstrahlen parallel mit deren Empfindlichkeit für Licht geht. Basilewski<sup>2)</sup> erhöhte die Empfindlichkeit durch Auslegen eines Bariumplatinocyanürschirms. Winkelmann und Straubel<sup>3)</sup> kürzten die Expositionszeit durch Anwendung von Flußspath. Sie fanden bei Versuchen über Reflexion von X-Strahlen, daß Flußspath die Platte schwärzt, wenn man diese mit der Schichtseite auf die Krystalle legt und mit der Glasseite exponirt. Die Intensität der Wirkung war hier 100 mal so stark, wie an anderen Stellen. Ein dünnes Blatt Papier zwischen den Krystall und die photographische Platte gelegt, hob die Wirkung auf, ferner ließen sich die vom Flußspath ausgehenden Strahlen deutlich brechen, der Brechungs exponent war 1.48; was eine Wellenlänge von  $219 \cdot 10^{-6}$  ergibt. Die Röntgenstrahlen wurden also durch

1) C. R. 122. S. 382. 1896.

2) Ebendas. S. 780.

3) a. a. D. S. 10.

Flußspath in sehr stark wirksame Strahlen kleiner Wellenlänge umgewandelt. Der Flußspath muß auf einer Seite rauh sein. Flußspathpulver hat sich ebenfalls bewährt, wenn seine Korngröße 0.3 mm beträgt und man die empfindliche Schicht der Platte mit dem Pulver in Berührung bringt. Die Expositionszeit wird auf wenige Sekunden abgekürzt. Uebrigens eignet sich nicht jeder Flußspath für diesen Zweck. Die viel umstrittene Frage, ob die photographische Wirkung direct den Röntgenstrahlen zuzuschreiben, oder erst eine Folge von Fluorescenzerscheinungen sei, haben ebenfalls Winkelmann und Straubel<sup>1)</sup> der Entscheidung näher gebracht. Sie ließen die Strahlen auf eine Platte wirken, deren lichtempfindliche Schicht von der Strahlenquelle abgewandt und zum Theil mit einer Glasplatte in Berührung ist. Es zeigte sich keine Wirkung der letzteren. Dasselbe trat ein, wenn die Schicht theilweise von der Schicht einer zweiten Platte berührt wurde.

Daß die Röntgenstrahlen Fluorescenz erregen, hat schon ihr Entdecker bemerkt und zwar nicht nur bei Bariumplatincyanür, sondern auch bei Uranglas, Balmain'scher Leuchtsfarbe, gewöhnlichem Glas, Kalkspath, Steinsalz, Kaliumverbindungen u. s. w. S. P. Thompson<sup>2)</sup> empfiehlt Kaliumplatincyanür, welches 12 mal heller fluoresciren soll als Bariumplatincyanür. Dem ist vielfach widersprochen worden und auch der Verfasser kann nur das Gegentheil bestätigen. Es kommt aber wahrscheinlich auf Modifikationen an, denn auch vom Bariumplatincyanür fluorescirt nur die gelbe, auch am Tageslicht grün fluorescirende Modifikation, während die gelbbraune keine Spur von Fluorescenz zeigt. Die erstere verwandelt sich durch Druck in die letztere. Edison<sup>3)</sup> hat wolframsaures Calcium (als Scheelit bekannt) empfohlen; dieses billige und leicht erhältliche Mineral leistet, nicht zu fein gepulvert, gute Dienste, wenn es auch die Wirkung des Bariumsalzes nicht ganz erreicht. Arnold<sup>4)</sup> fand, daß reines Kaliumwolframat nur schwach fluorescirt, erst eine kleine Beimengung von Kupferwolframat giebt kräftige Luminescenz. Meckebecke<sup>5)</sup> empfiehlt die später

1) a. a. D. S. 8.

2) C. R. 122. S. 807. 1896.

3) Nature 53. S. 470. 1896.

4) Zsch. f. Electrochem. 1896. S. 602.

5) Wied. Beibl. 20. S. 433. 1896.

noch zu erwähnenden Uranyl-salze besonders Uranyl-Fluorammonium ( $\text{UO}_2\text{H}_2 \cdot 4 \text{NH}_4\text{F}$ ). Die Fluoreszenzschirme leisten gute Dienste. Man sieht bei kräftigen Röntgenstrahlen sogar das Pulsiren des Herzens und überhaupt feinere Details, namentlich bei Benutzung des letztgenannten Körpers. Das „Kryptoskop“ Salvioni's, von dem seinerzeit viel Aufhebens gemacht wurde, ist nichts anderes als eine Versuchsanordnung, die wohl jeder, der einmal mit Röntgenstrahlen zu thun gehabt hat, schon angewendet hatte, ohne in die Reklameposaune zu stoßen. Denn was liegt wohl näher, als zur Abhaltung fremden Lichts durch einen Papiercylinder, oder die hohle Hand auf den Fluoreszenzschirm zu sehen? Die Einfügung einer Lupe ist auch keine bedeutungsvolle Verbesserung.

Nach Röntgen<sup>1)</sup> lassen sich die X-Strahlen weder reflectiren noch brechen, das Erstere wenigstens nur diffus und ganz unregelmäßig. Versuche mit Prismen führten zu gar keinem Resultate, der Brechungscoefficient würde höchstens den Werth 1.05 besitzen. Auch Pulver erwiesen sich als gleich durchlässig wie die cohärente Substanz, ohne eine Spur von totaler Reflexion zu zeigen. Dagegen bildeten sich Platin, Blei und Zink ab, wenn sie unter eine mit der Glasseite der Röhre zugewendete Platte gelegt wurden, Aluminium jedoch nicht. Die Schwärzung der Platte trat auch ein, wenn zwischen die Gelatineschicht und die Metalle Blattaluminium gelegt wurde. Die Körper verhalten sich wie trübe Medien dem Licht gegenüber. Auch Imbert und Bertin-Sans<sup>2)</sup> haben eine diffuse Reflexion beobachtet. Neuerdings haben aber Winkelmann und Straubel<sup>3)</sup> eine Brechung constatirt. Sie untersuchten Kupfer, Eisen, Silber, Blei und Zink. Es fand sich eine schwache, bei allen diesen fünf Metallen gleichmäßige Brechung. Der Brechungscoefficient wird zu  $1 - 0.0038$  angegeben.

Auch Polarisation und Beugung ist untersucht worden. Die erstere ist von Galizine und v. Karnojitzky<sup>4)</sup> nachgewiesen worden. Sie photographirten durch gekreuzte und

1) Röntgen, e. n. A. v. Str. S. 6.

2) C. R. 122. S. 424. 1896.

3) a. a. D. S. 4.

4) C. R. 122. S. 717. 1896.

parallele Turmalinplatten hindurch. Bei den ersteren war die Wirkung schwächer als bei letzteren. Sagnac<sup>1)</sup> fand übrigens mit derselben Methode das Gegentheil. Dagegen gelang es ihm Beugungserscheinungen hervorzurufen, aus denen er eine Wellenlänge von höchstens  $0.04 \mu$  berechnete. Er benutzte Spalt und Drahtgitter. Ralmette und Thuillier<sup>2)</sup> fanden mit zwei Spalten ebenfalls Beugungserscheinungen und schlossen daraus auf eine größere Wellenlänge als die des Lichts.

Während Röntgen von einer Wirkung der X-Strahlen auf die Netzhaut nichts wahrnahm, haben Dorn und Brandes<sup>3)</sup> eine solche gefunden. Salvioni hatte nämlich angegeben, daß die Linse weniger durchlässig sei als die übrigen Theile des Auges. Als nun die beiden Physiker ein Mädchen, dessen linke Linse wegen Kurzsichtigkeit entfernt war, den Strahlen aussetzten, so empfand diese deutliche Helligkeit. Auch die beiden Forscher selbst bemerkten Helligkeitseindrücke bei sich. Eine in den Strahlenweg eingeschobene Aluminiumplatte änderte nichts, während eine Glasplatte das Feld verdunkelte. Die Intensität war an der Peripherie am größten. Noch deutlicher wurde dies, als die Pupille mit Blei zugedeckt wurde. Wurde das übrige mit Blei verdeckt, und nur die Pupille frei gelassen, so war nichts zu sehen.

Daß die Strahlen auf elektrisch geladene Körper einen Einfluß ausüben wurde zuerst von Röntgen<sup>4)</sup> beobachtet. Um gegen die Einwirkung der vom Inductorium, den Zuleitungsdrähten und der Röhre ausgehenden elektrostatischen Kräfte sicher zu sein und auch vor der Luft, die aus der Nähe des Entladungsapparats kommt, geschützt zu sein, verwendete Röntgen einen Zinkkasten, der ihn und seine Meßinstrumente aufnehmen konnte und der Röhre gegenüber mit einem Aluminiumfenster versehen war, während er sonst mit Bleiplatten ausgelegt wurde. Er beobachtete folgendes:

In der Luft aufgestellte, positiv oder negativ elektrisch geladene Körper werden, wenn sie mit Röntgenstrahlen bestrahlt werden, entladen und zwar desto rascher, je intensiver die Strah-

1) C. R. 122. S. 783. 1896.

2) Ebendas. S. 877.

3) Die Natur 45. Nr. 20. S. 233. 1896.

4) Röntgen, e. n. U. v. Str. II. S. 3. 1896.



len sind. Es ist im Allgemeinen gleichgiltig, ob die elektrischen Körper Leiter oder Isolatoren sind. Es wurde auch bezüglich der Geschwindigkeit der Entladung kein spezifischer Unterschied der verschiedenen Körper gefunden, ebensowenig in dem Verhalten von positiver und negativer Elektrizität.

Ist ein elektrischer Leiter von einer isolirenden Hülle umgeben, z. B. in Paraffin eingebettet, so bewirkt die Bestrahlung dasselbe, wie das Bestreichen der isolirenden Hülle mit einer zur Erde abgeleiteten Flamme. Ist die isolirende Hülle von einem enganliegenden, zur Erde abgeleiteten Leiter umschlossen, welcher wie der Isolator für X-Strahlen durchlässig sein soll, so übt die Bestrahlung auf den inneren elektrischen Leiter keine nachweisbare Wirkung aus. Dies deutet alles darauf hin, daß die von den X-Strahlen bestrahlte Luft die Eigenschaft erhalten hat, elektrische Körper, mit denen sie in Berührung kommt zu entladen. Dies wird zur Gewißheit durch folgenden Versuch.

Röntgen versah eine lange Messingröhre an dem einen Ende mit einem Aluminiumfenster, in das andere Ende führte er eine Messingkugel an einer Metallstange isolirt in die Röhre ein. Wurde die Kugel elektrisirt (positiv oder negativ) das Aluminiumfenster den X-Strahlen ausgesetzt, so daß diese die Röhre senkrecht zur Axe durchsetzten, und Luft durch die Röhre gesogen, so nahm die Ladung der Kugel beträchtlich ab. Blieb die Luft in Ruhe, so war kein Einfluß vorhanden. Ein Wattepfropf oder ein sehr enges Drahtgitter zwischen Aluminiumfenster und Röhre hoben die Wirkung auf. In stark evacuirten Räumen findet die Entladung viel langsamer statt als in Luft bei Atmosphärendruck.

Dorn<sup>1)</sup> benutzte eine Röhre nach Elster und Seitel mit Natriumamalgam und fand die Entladung schwächer, wenn die Strahlen senkrecht zur Amalgamfläche, als wenn sie schief auftrafen. Da nach Saumann für die entladende Wirkung die zur Fläche senkrechte Componente in Betracht kommt, so hält er die Strahlen für transversale Schwingungen.

Auch Sella und Majorana<sup>2)</sup> beobachteten die Entladung beider Elektrizitäten, und unter Umständen sogar als

1) Berh. d. Naturf. Ges. z. Halle 21. S. 55. 1896.

2) Wied. Beibl. 20. S. 416. 1896.

Endresultat eine positive Ladung. Die Schlagweite einer Funkenstrecke verminderte sich, wenn diese mit der Röhre parallel geschaltet war, auch bei einmaliger Unterbrechung. Die X-Strahlen müssen also den Raum zwischen Röhre und Funkenstrecke rascher durchlaufen, als die Potentialdifferenz den für den Funkenübergang nöthigen Werth erreicht.

Righi<sup>1)</sup> beobachtete gleichfalls die Entladung beider Elektricitäten und positive Ladung vorher ungeladener oder negativ geladener Körper. Die Geschwindigkeit der Zerstreuung ist der Intensität der Strahlen proportional, und dient zu deren Messung. Positive Ladung wird langsamer zerstreut als negative.

Borgmann und Gerchun<sup>2)</sup> finden, daß positive Elektricität rascher zerstreut wird als negative und stets eine negative Ladung übrig bleibt.

Benoit und Hurmuceşcu<sup>3)</sup> bestätigten durch diese Entladungerscheinungen das Gesetz, daß die Intensität der Röntgenstrahlen umgekehrt proportional zur Entfernung ist. Sie behaupten, daß die X-Strahlen den Körpern keine Ladung ertheilen. In einer späteren Arbeit<sup>4)</sup> finden sie, daß die Schnelligkeit der Entladung mit der Quadratwurzel aus der Dichte der Gase proportional ist. Sie hängt überhaupt von der Natur der elektrisirten Körper und von der des umgebenden Gases ab.

Lafay<sup>5)</sup> elektrisirte die Röntgenstrahlen, indem er sie durch eine elektrisirte leitende Membran gehen ließ. Fielen sie dann auf einen zur Erde abgeleiteten Leiter, so verlor auch die elektrisirte Membran allmählich ihre Elektricität, als wenn sie durch einen langen Baumwollfaden mit der Erde verbunden wäre.

Magnetische Ablenkung ist weder von Röntgen noch sonst beobachtet worden. Nur Lafay<sup>6)</sup> gelang dies mit seinen elektrisirten Röntgenstrahlen, und zwar sowohl bei po-

1) Wied. Beibl. 20. S. 450. 1896.

2) Ebendas. S. 453.

3) C. R. 122. S. 235. 379. 779. 1896.

4) Ebendas. S. 926.

5) Ebendas. S. 929.

6) Ebendas. S. 713.

sitiver wie bei negativer Ladung. Sie verhalten sich dann wie Kathodenstrahlen.

Ueber die Natur der Röntgenstrahlen gehen die Ansichten weit auseinander, wie dies bei den sich geradezu widersprechenden Beobachtungen nicht Wunder nehmen kann. Eine definitive Entscheidung wird natürlich erst erfolgen können, wenn die Eigenschaften der Strahlen vollkommen feststehen. So viel scheint sicher zu sein, daß sie nicht direct dasselbe sind wie die Kathodenstrahlen. Röntgen hält sie für longitudinale Schwingungen des Aethers. Henry<sup>1)</sup>, Raveau<sup>2)</sup>, Fomm<sup>3)</sup> u. A. halten sie für ultraviolettes Licht kleinster Wellenlänge. Sie gründen diese Vermuthung theils auf die Dispersionstheorie von Helmholtz-Ketteler, theils auf Versuche. Rimmel<sup>4)</sup> und R. E. F. Schmidt<sup>5)</sup> halten sie nach ihren Beugungsversuchen für transversale Aetherschwingungen von großer Wellenlänge. Ähnliche Anschauungen haben wir oben bereits gefunden. Michelson<sup>6)</sup> hält sie für Wirbelbewegungen im Aether. Im Allgemeinen läßt sich nur sagen, daß man über die Natur der X-Strahlen noch nichts sicheres weiß.

Im Zusammenhang mit den Röntgenstrahlen wurden einige andere Erscheinungen gefunden, die ebenfalls viel von sich reden machten. So trat zunächst Le Bon<sup>7)</sup> mit seinem „Schwarzlicht“ an die Oeffentlichkeit. Er fand, daß auch gewöhnliches Licht die dichtesten Körper durchdringt, wenn man nur lange genug belichtet. Tageslicht wie künstliche Lichtquellen photographiren durch eine Eisenplatte hindurch. Am durchlässigsten sind Aluminium und Kupfer, Eisen weniger, Zink, Silber und Zinn sehr wenig. Er schloß eine Platte und ein Negativ in einen Copirrahmen ein und bedeckte das Letztere mit der Metallplatte, die in inniger Berührung mit dem Negativ sein mußte. Schwarzer Karton ist fast gar nicht durchlässig. Man hat Le Bon vielfach widersprochen und seine Ver-

1) C. R. 122. 787.

2) Wied. Beibl. 20. S. 410. 1896.

3) Ebendas. S. 584.

4) Abh. d. Naturf. Ges. in Halle 21. 63. 1896.

5) Ebendas. S. 66.

6) Sill. Journ. (4) 1. S. 312. 1896.

7) C. R. 122. S. 188. 233. 336. 462. 522. 1896.

suche auf Fluorescenzwirkungen oder falsches Licht (Gebroüder Lumière) zurückzuführen gesucht. Die Sache ist noch nicht aufgeklärt.

Viel sicherer sind die Beobachtungen Becquerels<sup>1)</sup> über die unsichtbaren Strahlen, welche phosphorescierende Substanzen, namentlich Uranverbindungen, aussenden. Er schloß eine Bromsilberplatte durch eine Aluminiumplatte in einer Cassette lichtdicht ab, sodaß selbst die Belichtung mit Sonnenlicht während eines ganzen Tags keine Wirkung gab. Legt man ein Stück des schwefelsauren Doppelsalzes von Uranyl und Kalium ( $\text{SO}_4(\text{UO})\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ ) darauf, so war die Platte an dieser Stelle geschwärzt, wenn belichtet wurde. Das letzte erwies sich sogar als überflüssig, wenn man im Dunkeln 5 Stunden lang das Salz auf der Aluminiumplatte liegen ließ. Die Strahlen entladen auch elektrische Körper und zwar positive und negative. Sie werden an Stahlspiegeln reflektirt, auch eine Brechung ist constatirt worden. Eine ganze Reihe von Uransalzen zeigen die Erscheinung, wie Salze von Uransesquioxyd, Doppelsalze des Uranoxyds, Urannitrat. Andere Substanzen waren indifferent. Die Brechung wird, abgesehen von anderen Versuchen direct mit Prismen gemessen. Die Strahlen durchdringen die meisten Körper leichter wie die Röntgenstrahlen. Die Emission der Krystalle dauerte während zweier Monate fort, obwohl keine Belichtung in dieser Zeit stattfand.

#### Meteorologie.

Ballonfahrten. — Die Wichtigkeit der Ballonfahrten für die Meteorologie, welche seit der Anlage zahlreicher Hochstationen und der Erkenntniß, daß wir in diesen ein unschätzbares Mittel zur Erforschung höherer Luftschichten besitzen, immer deutlicher in die Augen sprang, ist Ursache dafür geworden, daß man neuerdings bemüht ist, nicht nur möglichst zahlreiche und regelmäßige, sondern auch, soweit es erreicht werden kann, an verschiedenen Orten gleichzeitige Aufstiege zu unternehmen. Es haben sich nicht nur die Regierungen durch Ausrüstung von Luftschifferabtheilungen das Verdienst erworben, dies Forschungsmittel

1) C. R. 122. S. 420. 501. 559. 689. 762. 1086. 1896.

weiter zu vervollkommen, sondern auch eine Anzahl von Vereinen unternehmen Fahrten zu meteorologischen Zwecken. So liegt jetzt ein Bericht vom „deutschen Verein zur Förderung der Luftschiffahrt in Berlin“ über seine Thätigkeit vor.<sup>1)</sup> Derselbe erstreckt sich über die Jahre 1888 bis jetzt. Es ist zum ersten Male zusammenhängend über die in diesen Jahren angestellten Fahrten berichtet.

Es wurden im Ganzen 47 Fahrten unternommen und zwar theils mit freien für Ausnahme von Personen hergerichteten Ballons, theils mit einem Registrirballon, welcher unbemannt aufstieg. Die ersten, neun an der Zahl, waren von sehr verschiedener Größe. Der größte, „Majestic“, hatte 3000 cbm Inhalt, der kleinste, „Phönix“, 285 cbm und war nur für Solofahrten eingerichtet. Am meisten bei den Fahrten theiligt waren der Assistent Bähring am Meteorologischen Institut und der Premierleutnant Groß von der Kgl. Luftschifferabtheilung. Die Fahrten erstreckten sich über alle Tageszeiten sowie über die hauptsächlichsten Witterungstypen, sie dauerten verhältnißmäßig lange, die längste 19 Stunden. Der Registrirballon „Cirrus“ legte die größten Strecken von 1000 und 900 km zurück. Die größte von den bemanneten Ballons durchmessene Entfernung war 500 km. Die größten erreichten Höhen betragen 18500 m und 16300 m mit dem Registrirballon „Cirrus“ und 9150 m mit dem Ballon „Phönix“ (alleiniger Insasse Person). Es sind dies die höchsten überhaupt bisher erreichten Höhen. Aus Höhen über 6000 m liegen von sieben, über 5000 m von zwölf, über 4000 m von zwanzig Fahrten Beobachtungen vor. Gemessen wurden Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Sonnenstrahlungsintensität, Richtung und Geschwindigkeit des Windes, Form, Höhe und Zug der Wolken. Bei einigen Fahrten wurde die Electricität der Luft gemessen oder Luftproben aus verschiedenen Höhen entnommen.

Wiederholt gelang es zu erreichen, daß gleichzeitig an mehreren Orten Ballons aufstiegen. In einem Falle stiegen zwei bemannete Freiballons, der Registrirballon und ein Fesselballon gleichzeitig auf. Weniger leicht war es, gleichzeitig an

1) Met. Zschr. 12. S. 334. 1895.

mehreren weit von einander entfernten Orten Auffahrten zu ermöglichen. Erst am 4. December 1894 gelang es, den „Phönix“ in Leopoldshall-Staßfurt und den „Majestic“ in Charlottenburg aufsteigen zu lassen. Durch Verständigung mit Woeikoff in Petersburg und mit Hildebrandsson in Upsala glückte es zweimal gleichzeitig in Berlin und Petersburg, ein Mal in Berlin, Petersburg und Gothenburg zu steigen. Auch bei starkem Winde fanden Auffahrten statt.

Von den wissenschaftlichen Resultaten werden folgende erwähnt.

1. Gegenüber den auf früheren Ballonfahrten erhaltenen Resultaten erwies sich die Lufttemperatur in den höheren Schichten oberhalb 4000 m erheblich niedriger. So wurden als bisher neu erhalten die Temperaturen von  $-36.5^{\circ}$  in 7700 m, von  $-47.9^{\circ}$  in 9150 m,  $-53^{\circ}$  in 16300 m und  $-67^{\circ}$  in 18500 m. Ebenso fand sich eine größere Abnahme der Lufttemperatur als man nach den bisherigen Beobachtungen erwarten sollte. Besonders hat sich die bisherige Annahme nicht bestätigt, nach welcher die Abnahme am schnellsten in den unteren Luftschichten, dagegen langsamer in den oberen erfolgt. Vielmehr ergab sich, je nach der Jahreszeit, eine gleichmäßige, oder eine allgemein gesteigerte Abnahme mit der Höhe. Die letztere ist häufiger.

Diese Bemerkungen beziehen sich hauptsächlich auf die Beobachtungen Glaisher's. Es wurden abgelesen

von Glaisher

|           |                  |                 |                 |                              |                |                                                       |
|-----------|------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|
| in 9150 m | —                |                 | —               |                              | —              |                                                       |
| = 7750 =  | $-8.9^{\circ}$   | 17. Juli 1862.  | $-20.0^{\circ}$ | 5. Sept. 1862.               |                |                                                       |
|           |                  | 1863            |                 | 1862                         |                |                                                       |
|           | März             | April           | Juni            | 17. Juli                     | 15. Aug.       | 5. Sept.                                              |
| in 6900 m | $-17.1^{\circ}$  | $-10.7^{\circ}$ | $-7.0^{\circ}$  | $-2.4^{\circ}$ u.            | $-7.6^{\circ}$ | $-4.3^{\circ}$ , $-0.9^{\circ}$ u. $+3.4^{\circ}$ (!) |
| = 6100 =  | $-16.45^{\circ}$ | $-10.7^{\circ}$ | $-4.9^{\circ}$  | $0.0^{\circ}$                | $-3.7^{\circ}$ | $-15.8^{\circ}$                                       |
|           |                  |                 |                 | (in 5920 m $+6.2^{\circ}$ !) |                | $-10.3^{\circ}$                                       |

von Berzon (Aspirationspsychrometer)

|           |                 |                 |                 |                 |                 |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| in 9100 m | $-47.9^{\circ}$ |                 |                 |                 |                 |
| = 7750 =  | $-35.2$ bis     | $-36.5^{\circ}$ | 11. Mai 1894    | $-36.1^{\circ}$ | 4. Dez. 1894.   |
| = 6900 =  | $-30.7^{\circ}$ |                 |                 | $-29.6^{\circ}$ |                 |
| = 6100 =  | 14. März 1893   | 11. Mai 1894    | 6. Sept. 1894   | 19. Oct. 1893   | 4. Dez. 1894.   |
|           | $-27.4^{\circ}$ | $-23.3^{\circ}$ | $-25.5^{\circ}$ | $-25.2^{\circ}$ | $-25.8^{\circ}$ |

Bemerkenswerth erscheint, daß an dem wärmsten Tag der Glaisher'schen Auffahrten unten kaum  $19.5^{\circ}$  herrschten. Der „Phönix“ fand am 1. Juli 1894, als direct unter der Flug-

bahn des Ballons 29° bis 31° gemessen wurden, in 5200 m — 9.5° als höchste Temperatur bei 10 Fahrten. Die höchste Lage der Nullisotherme wurde am 1. Juli 1894 und 18. August in 3600 m bezw. 3800 m und am 7. Juli 1894, wo unten 28° herrschten in 3700 m beobachtet. Glaisher las zweimal Höhen zwischen 6000 und 7000 m ab.

Für Temperaturabnahme mit der Höhe fand

Glaisher im Mittel seiner Fahrten

|  |              |       |
|--|--------------|-------|
|  | zwischen     |       |
|  | 0—2410 m     | 0.68° |
|  | 2410—4270 =  | 0.46° |
|  | 4270—6100 =  | 0.34° |
|  | 6100—7925 =  | 0.18° |
|  | Gesamtmittel | 0.44° |

Berson im „Sumboldt“ u. „Phönix“ für 100 Meter

11. Mai 1894

4. Dez. 1894

|              |          |             |             |             |       |   |       |
|--------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------|---|-------|
|              | zwischen |             | zwischen    |             |       |   |       |
| 0—2345 m     | 0.48°    | }           | 0.59°       | 1450—4250 m | 0.55° | } | 0.66° |
| 2345—4525 =  | 0.57°    |             | 4250—6050 = | 0.81°       |       |   |       |
| 4525—6165 =  | 0.67°    |             | 6050—8050 = | 0.63°       | }     |   | 0.73° |
| 6165—7754 =  | 0.75°    | 8050—9150 = | 0.91°       | 0.71°       |       |   |       |
| Gesamtmittel | 0.65     |             |             |             |       |   |       |

14. März 1893

19. Okt. 1893

6. Sept. 1894

|             |          |             |       |             |       |
|-------------|----------|-------------|-------|-------------|-------|
|             | zwischen |             |       |             |       |
| 0—2440 m    | 0.48°    | 0—2465 m    | 0.45° | 0—2000 m    | 0.74° |
| 2440—4315 = | 0.60°    | 2465—4300 = | 0.61° | 2000—4250 = | 0.58° |
| 4315—6100 = | 0.83°    | 4300—6100 = | 0.58° | 4250—6100 = | 0.81° |

Die stärkere Abnahme der Temperatur in höheren Luftschichten führt Berson auf eine relativ starke Erwärmung der Luftschicht zwischen 2000—4000 m zurück, welche mit der in diesen Schichten auftretenden Condensation des Wasserdampfes zu Wolken und Niederschlägen zusammenhänge.

Die jahreszeitliche Temperaturänderung macht sich bis 7000 m bemerkbar, von dort an bleibt die Temperatur constant.

Auch in freier Atmosphäre scheint bis zu 1000 m und mehr Höhe eine Temperaturumkehr im Winter und in der Nacht eine regelmäßige Erscheinung zu sein. Ueberraschenderweise wurde eine beträchtliche Temperaturumkehr nicht selten in sehr hochliegenden Schichten von vielen hundert Metern Mächtigkeit beobachtet und zwar auch ohne Wolkenbildung. Es lagen dann

meist verschieden gerichtete und temperirte Luftströmungen übereinander. Wenn Wolken sich bildeten, so waren es Wolkenwogen, wie dies die Helmholtz'sche Theorie verlangt.

In barometrischen Depressionen bildeten sich Haufenwolken bis zu ungeahnten Höhen hinauf und ließen öfters die theoretisch geforderte Neigung der oberen Wolcengrenze nach dem Rande der Depression erkennen.

Die Oberflächen von Wolken-schichten verhalten sich thermisch und elektrisch wie die Erdoberfläche den darüber liegenden Luftschichten gegenüber.

Das elektrische Potentialgefälle nimmt mit der Höhe nicht zu, sondern ab und nähert sich in größeren Höhen einer Constanten. Hierdurch wird auf die Erde als einzige Quelle der Lustelektricität hingewiesen. Wolken-schichten scheinen sich ebenso zu verhalten, wie die Erdoberfläche.

Der Wasserdampfgehalt war sehr gering auch in tieferen Schichten. Die Windgeschwindigkeit nahm in großen Höhen bedeutend zu, selbst wenn das atmosphärische Gleichgewicht nur wenig gestört war. Vorherrschend war eine westliche Wind-componente. Bei fast constanter Lufttemperatur war die Sonnenstrahlung veränderlich, überhaupt aber sehr gering. In einer 9000 m hoch liegenden Schicht von Cirrostratuswolken wurde unerwarteterweise Bildung von Schneeflocken beobachtet.

Diese Ergebnisse sind jetzt schon wichtig und werden bei reicherer Erfahrung und größerem Material von weittragender Bedeutung sein.

Auch André<sup>1)</sup> hat auf seinen vielen Orientirungs- und Probefahrten für seine Expedition eine Reihe wissenschaftlicher Thatsachen festgelegt, die neu sind, oder wenigstens bisher nicht mit dieser Sicherheit constatirt wurden. So beobachtete er, daß unterhalb 2300 m der Wind von dem nächstgelegenen und höchsten Maximum abfloß, darüber aber ihm zuströmte. Ferner beobachtete er, daß Wolken mitunter sich nicht in derselben Richtung fortbewegten wie die Luftströmungen, in denen sie schwebten. Auch irisirende Wolken sah er. Seine Beobachtungen der Temperaturen geben interessante Beispiele von Temperaturumkehr.

1) Referat in Met. Ztsch. 12. (34) u. (67) 1895.



Temperaturen für je 500 m Höhe.

| Höhe | 15. VII. 93. | 9. VIII. | 19. X. | 26. II. 94. |
|------|--------------|----------|--------|-------------|
| 0 m  | 11.0         | 18.3     | 2.1    | (4.9)       |
| 500  | 11.2         | 14.4     | -1.3   | 1.6         |
| 1000 | 7.6          | 10.3     | -5.3   | -2.1        |
| 1500 | 4.9          | 6.7      | -7.7   | -5.7        |
| 2000 | 1.3          | 5.0      | -8.4   | -10.9       |
| 2500 | -3.0         | 6.2      | -7.3   | -15.0       |
| 3000 | -4.8         | 1.0      | -9.2   | -17.8       |
| 3500 | —            | 0.1      | —      | —           |

Noch deutlicher wird dies aus folgender Zusammenstellung der Temperaturabnahme für je 100 m in Schichten von 500 m Stärke.

| Schicht   | 15. VII. | 9. VIII. | 19. X. | 26. II. |
|-----------|----------|----------|--------|---------|
| 0—500 m   | -0.04    | 0.78     | 0.68   | 0.66    |
| 500—1000  | 0.72     | 0.82     | 0.80   | 0.74    |
| 1000—1500 | 0.54     | 0.72     | 0.48   | 0.72    |
| 1500—2000 | 0.72     | 0.34     | 0.14   | 1.04    |
| 2000—2500 | 0.86     | -0.24    | -0.22  | 0.98    |
| 2500—3000 | 0.36     | 1.04     | 0.38   | 0.56    |
| 3000—3500 | —        | 0.22     | —      | —       |

Am 7. April 1894 wurde folgende Windvertheilung beobachtet.

| Höhe      | Windrichtung    | Windstärke $\frac{m}{s}$ |
|-----------|-----------------|--------------------------|
| 0—1680 m  | S 34° E         | 8.3                      |
| 1680—2250 | S 11° W         | 4.7                      |
| 2250—2870 | S 34° W         | 9.4                      |
| 2870—4100 | S 15° W—S 23° W | 7.1                      |
| 4100—4387 | S 33° W         | 14.8                     |

Bemerkenswerth ist die große Zunahme über 4000 m und die Abnahme zwischen 1680 und 2250 m.

Bezüglich der großen Nordpolexpedition des kühnen Forschers lauten die Nachrichten nicht sehr günstig. Andrée hat den Aufstieg für dieses Jahr aufgeben müssen, und ist wieder zurückgekehrt. Das Ballonhaus ist fertig und Alles zur Abreise bereit, aber es fehlte der günstige Wind. Es muß also bis zum nächsten Jahre gewartet werden.

Ueber Wolken von außerordentlicher Höhe berichtet Hildebrandsson.<sup>1)</sup> Sie wurden am 24. Nov. 1894

1) Met. Ztsch. 12. S. 71. 1895.

beobachtet, irisirten und verschwanden plötzlich um  $\frac{3}{4}$  5 p. so daß man es hier mit einer sehr hohen und von der Sonne beleuchteten Wolke zu thun gehabt haben muß. Die Höhe der Wolke wurde von anderer Seite zu 138 km berechnet.

Ferner berichtet Hildebrandsson<sup>1)</sup> über die Wolkenstudien von Element Ley. Ley, der über der Vollendung seines Werkes gestorben ist, theilt die Wolken nach ihrer Entstehungsweise ein. Er nimmt deren vier an und nennt sie Radiation, Interfret, Inversion und Inclination.

Die erste Art entsteht durch Strahlung und enthält daher vor allen Dingen die Nebel. Es wird unterschieden

Nebel . . . . . 15 m Höhe

Staubnebel . . . . . 920 = =

Nebenform

Wasser Nebel.

Interfret bedeutet hier die Durchmischung an der Grenzfläche zweier übereinanderfließender Luftströme von verschiedener Temperatur, Feuchtigkeit, Richtung und Geschwindigkeit. Gewöhnlich ist der obere Strom der kältere, wenn also bei der Mischung der Lufttheilchen und der dadurch bedingten Wogenbildung, die Kämme derselben hoch in den oberen Strom hinauf gedrängt werden, so tritt dort Condensation ein, wenn genügender Wasserdampf da ist. Ist aber der untere kälter als der obere und enthält dieser Wasserdampf nahe der Maximum-Tension, so tritt in den Thälern Condensation ein. So entstehen Wogen in langen parallelen Reihen wenn die Ströme gleich oder entgegengesetzt gerichtet sind, oder zerbrechen in kleine Wogen, Wellen und Wirbel.

Unterschieden werden folgende Formen:

Scud . . . . . 430 m Höhe

Ruhige Wolken . . . . . 950 = =

Linien-Wolken . . . . . 1590 = =

Lämmer-Wolken . . . . . 2750 = =

Thurm-Wolken . . . . . 6120 = =

Nebenform

Plane Shower.

Die mit „Scud“ oder auch Nubes informis bezeichnete

1) Met. Zsch. 12. S. 81. 1895.

Art ist sehr leicht zu erkennen. Sie gehen bisweilen in Nebel über oder erscheinen als beginnende Cumuluswolken. Sie kommen stets vor, wenn die Luft in heftiger Strömung begriffen ist.

Die „ruhigen Wolken“ sind das, was man sonst Strato-Cumulus nennt. Sie sind anticyklonale Wolken und brauchen für ihre Bildung eine langsame und ausgebreitete herabsinkende Bewegung und eine langsame horizontale Bewegung der Luft über der oberen Fläche der Wolken. Die „Lämmerwolken“ entstehen zwischen Luftschichten, die sich mit nicht allzu verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Die „Linsenwolken“ kommen selten vor; sie schweben sehr hoch und entstehen in den höheren Luftschichten bei abwärts gerichteter Bewegung. Die „Thurmwolken“ schweben gleichfalls sehr hoch und sind gewöhnlich von Gewittern gefolgt. Sie kommen an der Grenze verschieden gerichteter Luftströmungen vor, deren Geschwindigkeit sehr verschieden ist, sodaß sich Bogen bilden.

Die Inversions-Wolken bilden sich durch Condensation von unten nach aufwärts. Die Einzelheiten sind sehr complicirt und ansechtbar. Die hierher gehörigen Wolkenformen sind:

|               |           |               |
|---------------|-----------|---------------|
| Rudiment      | . . . . . | 460 m         |
| Haufenwolken  | . {       | Basis 1220 =  |
|               |           | Gipfel 2290 = |
| Ambosswolken  | . {       | Basis 1220 =  |
|               |           | Gipfel 2140 = |
| Schauerwolken | . {       | Basis 1220 =  |
|               |           | Gipfel 3060 = |
| Regenwolken   | . {       | Basis 430 =   |
|               |           | Gipfel 6120 = |

mit einer Reihe von Nebenformen.

Die Rudimente sind die kleinen unregelmäßigen Bälle, die entweder zu Cumuli anwachsen und in welche diese zerfallen. Haufenwolke ist einfach der Cumulus. Auch Schauerwolke ist dasselbe wie Cumulo-Nimbus. Ambosswolke ist eine Zwischenform zwischen Cumulus und Cumulonimbus.

Wenn sich in großer Höhe Eisnadeln bilden, so beginnen diese durch die kalte dünne Luft zu fallen. Sie gelangen dann in wärmere Luftschichten und schmelzen, oder verdampfen direct. Die unteren bewegen sich dabei schneller, wie die oberen Schich-

ten, die Wolken sind daher gekrümmt. Dies ist der „Inclinationsproceß“. Er kann aber auch durch Aufwärtsbewegung entstehen. Die Formen sind:

Leuchtende Wolken  
 Federwolken  
 Gossamer „Faden“-Wolken  
 Schleierwolken  
 Flockenwolken.

Die ersten sind die leuchtenden Nachtwolken, also keine eigentlichen Wolken. Eine Zusammenstellung der Internationalen Bezeichnungen mit dem von Element Ley liefert:

| Element Ley   | International. | Element Ley    | International. |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Nebel         | Stratus        | Schleierwolken | Cirrostratus   |
| Ruhige Wolken | Strato-Cumulus | Haufenwolken   | Cumulus        |
| Lämmerwolken  | Alto-Cumulus   | Schauerwolken  | Cumulo-Nimbus  |
| Flockenwolken | Cirro-Cumulus  | Federwolken    | Cirrus         |
| Regenwolken   | Nimbus         |                |                |
| —             | Altostratus    |                |                |

Ueber Wolkenbildung durch das Nordlicht berichtet Paulsen.<sup>1)</sup> Diese Untersuchungen scheinen geeignet, einigen Aufschluß über die bisher unerklärte Erscheinung des Nordlichts zu geben. Zunächst wird an einer ziemlich großen Reihe von Beobachtungen gezeigt, daß Wolken in den arktischen Gegenden und den kälteren Klimaten öfters Formen annehmen können, welche dem Nordlicht bis zur Verwechslung ähnlich sind. Besonders ist dies bei Mondschein der Fall, wo man der Helligkeit des letzteren wegen die oscillatorischen Bewegungen des Nordlichts nicht mehr sehen kann. Hier ist oft eine Unterscheidung direct unmöglich, und es werden sicher viele Nordlichter als Wolken notirt. Man findet auch häufig die Bezeichnung „Nordlichtdunst“. Ferner sind die Nordlichter in den Monaten mit starker Bewölkung sehr häufig, es scheint als begünstige die Bewölkung die Bildung des Nordlichts. Cirrusbildung über den ganzen Himmel bei Nordlicht gehört zu den häufigen Erscheinungen. Ebenso sind Wolken mit wechselnder Lichtstärke öfters beobachtet worden. Zu ihnen gehört die oben erwähnte von Hildebrandsson beobachtete irisirende Wolke. Auch

1) Met. Ztsch. 12. S. 161. 1895.

Nordlichter verschwinden plötzlich. Paulsen selbst beobachtete Erscheinungen, die ihm den Eindruck machten, als sei ein Nordlicht „in einer Wolke versteckt“. Nebelartige Erscheinungen begleiten überhaupt fast immer die größeren, intensiveren Nordlichter. Nach Weyprecht bestehen diese aus „Polarlichtdunst“, einer gewissen „Lichtmaterie“, an welche „das Nordlicht gebunden ist“, und deren Existenz als eine wesentliche Bedingung für die Bildung des Nordlichts betrachtet werden muß.

Paulsen ist nun der Meinung, daß die Formen und Bewegungen des Nordlichts nicht erlauben, das Nordlicht als ein durch elektrische Ströme hervorgebrachtes Phänomen anzusehen. Es sei überhaupt nicht zu verstehen, wie elektrische Ströme von einiger Stärke in der Atmosphäre durch Induction entstehen sollten, da die inducirenden Kräfte, wie Variationen im magnetischen Felde oder Bewegungen in diesem viel zu klein seien, um kräftige Ströme zu erzeugen, selbst wenn die Luft in der Höhe als guter Leiter angesehen wird, was wohl auch nicht ganz mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Sodann müßten die Inductionsströme durch die vom Felde herrührenden Kräfte in eine Bewegung gesetzt werden, durch welche sie sich selbst vernichten würden. Das Nordlicht ist aber viel zu beweglich, um etwaige Hindernisse in der Luft gegen diese Bewegungen voraussetzen zu können. Außerdem sind die am stärksten bewegten Nordlichter die intensivsten.

An die Stelle dieser Hypothesen setzte Paulsen eine Erklärung durch Absorption von Strahlen. Er knüpfte an die Lenard'schen Untersuchungen über Kathodenstrahlen an. In der That bieten diese viel Analogieen. Die Kathodenstrahlen werden in der freien Luft unter Lichtentwicklung absorbiert. Die Durchlässigkeit der Luft steht in umgekehrten Verhältniß zu ihrer Dichte. Demnach können verticale Strahlen, die von den äußersten Grenzen der Atmosphäre kommen, meilenweite Strecken ohne merkbare Absorption zurücklegen. Ferner ist nach Lenard's Untersuchungen die durch die Kathodenstrahlen fluorescirende Luft ein guter Leiter. Wenn nun hunderte von Kilometern durch Kathodenstrahlen stark leitend werden, müssen elektrische Ströme durch die in der Luft vorhandenen Potentialdifferenzen entstehen. In den arktischen Gegenden sind die Nordlichter oft ganz lokale Phänomene. Es ist nun verständ-

lich, daß elektrische Ströme von einiger Stärke nicht entstehen, wenn das Nordlicht in Ruhe ist, wogegen die Bewegungen des Nordlichts Ströme, deren Intensität mit der Geschwindigkeit wachsen muß, veranlassen müssen.

Es fragt sich nun, in welcher Weise durch diese Vorgänge Niederschläge oder Wolken gebildet werden. Von den Kathodenstrahlen steht aber fest, daß sie nebelbildend wirken. Die Kathodenstrahlen erzeugen Ozon; leitet man nun ozonisirte Luft durch ein auf der Innenseite befeuchtetes Rohr, so bildet sich ein starker Nebel. Er entsteht durch das bei der Gegenwart von Ozon gebildete Wasserstoffhyperoxyd. Demnach muß eine Ozonbildung auch eine Erzeugung von Nebeln zur Folge haben. Dies muß selbst dann eintreten, wenn die Temperatur eine sehr niedrige ist, denn in den großen Höhen, in denen sich diese Vorgänge abspielen fehlt jeder Staub, also auch jede Ursache der Condensation, die Luft kann demgemäß mit Dampf übersättigt sein. Daß solche Uebersättigung eintritt, ist von Elster und Geitel<sup>1)</sup> experimentell bewiesen worden. Es kann demnach dort Nebelbildung eintreten.

Wenn also die Luft trocken ist, so tritt ein schwaches, über einen größeren Theil des Himmels ausgebreitetes Nordlicht wie Tageshelle hervor, ist aber die Luft feucht, so erscheint es wie schwach leuchtende Wolken. Der Himmel ist dann wie mit einem Wolkenschleier überzogen. Die anscheinend selbstleuchtenden Nebel, welche den Raum zwischen dem Bogen ausfüllen, sind wirkliche Nebelmassen, die von dem Nordlichte gebildet und beleuchtet werden. Es ist das also nicht eine besondere „Lichtmaterie“ nach der unklaren Vorstellung Weyprechts, an die das Nordlicht gebunden ist. So ist auch das Erscheinen von Wolken nach dem Nordlicht verständlich und ebenfalls warum dies nicht immer dem Nordlicht folgt. Bei Nordlicht sehen wir nur die vom Nordlicht gewebten Nebelschleier, und diese sind dann vom eigentlichen Nordlicht nicht mehr zu unterscheiden.

Die Erscheinungen, wie die hellen Stellen und die Schatten der Vorhänge oder die undulatorischen Bewegungen des Nordlichts erklären sich dadurch, daß das Nordlicht selbst undu-

1) Met. Ztsch. 12. S. 187. 1895.

lirt und so theilweise seine Nebelhülle durchbricht, und dann dem Beobachter glänzender erscheint als die übrigen Stellen.

Leider fehlt bei der Hypothese die Erklärung, in welcher Weise die Kathodenstrahlen in der Atmosphäre entstehen.

Die Gewittertheorie v. Bezold's ist schon einmal in diesem Jahrbuche erwähnt worden.<sup>1)</sup> Dieser Meteorologe bespricht jetzt die Entstehung des labilen Gleichgewichts<sup>2)</sup> im Zusammenhang mit den Gewittern. Die Wirbelgewitter sind die Begleiter von Cyclonen, im weitesten Sinne des Wortes. Sie treten namentlich im centralen Theile derselben auf, also bei stürmischer Witterung und vertheilen sich gleichmäßig auf Tag und Nacht. Die Wärmegewitter entstehen, wenn bei schwacher Luftbewegung und geringer Bewölkung kräftige Insolation eine starke Erwärmung der untersten Luftschichten bewirkt. Sie kommen also hauptsächlich in den warmen Tages- und Jahreszeiten vor. Sie entwickeln sich vorzugsweise am Rande flacher Depressionen. Vorgesobene Zungen und Sättel hohen Druckes zwischen zwei Depressionen begünstigen ihre Entstehung.

Bei allen Gewittern hat man einen starken aufsteigenden Luftstrom. Die elektrischen Erscheinungen sind wahrscheinlich nur sekundärer Natur. Der erste Umstand verräth sich durch die, oft mehrere Kilometer betragende, Dicke der Gewitterwolken. Der aufsteigende Luftstrom hindert große Mengen condensirten Dampfes am Herabfallen. Wahrscheinlich fallen in größeren Höhen bei allen Gewittern Hagel oder Graupen, worauf die großen Tropfen schließen lassen. Auch die große Abkühlung nach dem Gewitter spricht für Annahme des aufsteigenden Luftstroms. Ein solcher kann durch zwei Ursachen hervorgerufen werden, einmal durch Auslösung labilen Gleichgewichts in der Atmosphäre und dann als Folge der allgemeinen Circulation. Das erste scheint die Ursache aller Wärmegewitter zu sein. Die Wirbelgewitter sind wohl auf die zweite Ursache zurückzuführen.

Labiles Gleichgewicht entsteht auf dreierlei Art. Erstens durch Ueberhitzung der untersten Luftschichten, zweitens durch starke Abkühlung der oberen Luftschichten, drittens durch Ber-

1) f. d. Jahrb. 29. S. 210. 1893.

2) Met. Ztsch. 12. S. 120. 1895.

zögerung in der Veränderung des Aggregatzustandes. Das letzte kann entstehen durch Uebersättigung der Luft mit Wasserdampf oder durch Ueberkaltung des in Wolkensform in der Luft suspendirten Wassers.

Von den drei Ursachen des labilen Gleichgewichts dürften die erste und die letzte bei Entstehung der Wärmegewitter die Hauptrolle spielen. Die erste tritt bei kräftiger Insolation ein. Wir haben dies bereits als Bedingung für die Entstehung der Wärmegewitter kennen gelernt.

Die zweite Ursache kann nur bei ruhiger Luft zu labilem Gleichgewicht führen. Also kann man hier nur an die Ausstrahlung der höheren Schichten nach dem Weltraum denken. Dies tritt nur im Winter oder in der Nacht ein und setzt das Vorhandensein einer Wolkendecke voraus, deren obere Begrenzungsfläche sich durch Ausstrahlung stark abkühlen kann. Diese Verhältnisse treten aber nur in Cyclonalgebieten auf und dort fehlt die ruhige Luft. Aber dort können diese Ausstrahlungen die Gleichgewichtsstörungen vermehren, und die stürmischen Winde während der kalten Tages- und Jahreszeit verstärken. Besonders trifft dies über dem Meere zu.

Die dritte Ursache wird vor Allem über dem Meere wegen der größeren Feuchtigkeit und des Fehlens des Staubes eintreten. Doch ist sie auch über dem Festlande denkbar. Für die directe Bestätigung dieser Anschauungen fehlt noch das Beobachtungsmaterial.

Ueber Föhn im Riesengebirge berichtet Kassner<sup>1)</sup>. Das Riesengebirge ist bis jetzt noch nicht genannt worden bei Besprechung des Föhns. Ein Beispiel eines Föhns bot der 2. Nov. 1894. Der Kamm des Gebirges bildet einen Winkel, in dessen Scheitel die Schneekoppe liegt, und welcher nach Norden offen ist. Am ersten bis vierten November lag nordwestlich von Deutschland ein Minimum, und hoher Druck im Südosten. In Schlesien wehten südliche bis östliche Winde. Die Luft wurde sonach aus jenem Winkel herausgesaugt. Es mußte also ein Theil der über den Kamm herüberströmenden Luftmasse in diesen Winkel hineingestürzt werden. Diesen Vorgang zeigt folgende Tabelle der Luftdruckänderungen.

1) Met. Ztsch. 12. S. 463. 1895.



|                | 1. November |      |      | 2. November |      |      | 3. November |      |      |
|----------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|------|
|                | 7 a.        | 2 p. | 9 p. | 7 a.        | 2 p. | 9 p. | 7 a.        | 2 p. | 9 p. |
| Schneefoppe .  | +1.6        | -0.6 | -2.1 | -1.9        | +0.1 | 0.0  | -0.6        | -0.2 |      |
| Wang . . . . . | +0.7        | -1.0 | -3.8 | -1.5        | -0.4 | -0.5 | -0.3        | 0.0  |      |
| Eichberg . . . | +0.2        | -1.4 | -4.9 | -1.0        | -0.8 | -0.6 | -0.7        | +0.2 |      |
| Schreiberhau   | +1.2        | -1.9 | -3.5 | -1.9        | -0.6 | -0.4 | -0.3        | 0.0  |      |

Die Saugwirkung ist besonders in der Nacht vom 1. zum 2. Nov. deutlich. In derselben Nacht meldete Wang Sturm. Es fand also der Ausgleich statt. Am Nachmittag des 2. Nov. war der Ausgleich so ziemlich beendet. Doch hörte der Föhn noch nicht ganz auf, da die Luft ihrem Beharrungsvermögen folgte. Die Temperaturverhältnisse sind folgende.

|                                    | 1. November |      |      | 2. November |      |      | 3. November |      |     |
|------------------------------------|-------------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|-----|
|                                    | 7 a         | 2 p  | 9 p  | 7 a         | 2 p  | 9 p  | 7 a         | 2 p  | 9 p |
| Schneefoppe . .                    | -6.1        | -7.0 | -5.9 | -3.1        | -0.0 | -0.4 | 3.8         | 5.2  | 4.8 |
| Prinz Heinrichs<br>Baude . . . . . | -4.2        | -4.5 | -2.3 | -0.7        | 2.4  | 2.0  | 4.2         | 6.3  | 5.3 |
| Wang . . . . .                     | -1.1        | 0.6  | 1.6  | 5.7         | 8.1  | 8.5  | 7.3         | 9.1  | 3.5 |
| Krumhübel . . .                    | -0.9        | 8.0  | 5.0  | 7.9         | 10.1 | 5.7  | 5.4         | 10.7 | 4.0 |
| Eichberg . . . .                   | 1.9         | 5.0  | 1.4  | 5.0         | 10.1 | 3.5  | 2.0         | 6.8  | 2.3 |
| Schreiberhau . .                   | 0.2         | 2.6  | 4.1  | 7.5         | 10.6 | 6.6  | 5.8         | 9.0  | 3.2 |
| Warmbrunn . . .                    | 2.2         | 4.4  | -1.8 | 7.2         | 12.7 | 8.6  | -1.0        | 8.6  | 0.2 |

Hier ist die Wärmezunahme namentlich an den unteren Stationen deutlich. Eine Vergleichung der Temperaturabnahme mit den Durchschnittswerthen liefert zwischen 1. Nov. abends und 2. Nov. früh:

|                          | 9 p   |       | 7 a   |       | 2 p  |      |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
|                          | B     | D     | B     | D     | B    | D    |
| Schneefoppe-Eichberg . . | 0.58  | 0.21  | 0.56  | 0.07  | 0.81 | 0.59 |
| Wang-Eichberg . . . . .  | -0.04 | -0.10 | -0.13 | -0.38 | 0.38 | 0.60 |

B bedeutet die Beobachtungen, D die Durchschnittswerthe nach Sühring. Die ersteren wachsen. Der Föhn war sehr trocken, der Himmel heiter, die Luft sehr durchsichtig.

Hann<sup>1)</sup> veröffentlicht eine Studie über die Luftfeuchtigkeit auf dem Sonnblidgipfel. Der jährliche Gang derselben ist entgegengesetzt dem in der Niederung. Die größte Trockenheit ist im Winter, die größte Feuchtigkeit im Sommer. Es geht auf Berggipfeln nicht nur die absolute, sondern auch die relative Feuchtigkeit nahezu parallel mit der Temperatur im Laufe des Jahres. Die Extreme der relativen Feuchtigkeit treten etwa einen Monat früher ein als diejenigen der Temperatur und des Dampfdruckes. Jedem Grad Temperatur-

1) Met. Ztsch. 12. S. (85). 1895.

änderung entspricht etwa eine Aenderung des Dampfdruckes von 0.21 mm.

Der tägliche Gang des Dampfdruckes auf Berggipfeln unterscheidet sich nicht erheblich von dem in der Niederung. Die relative Feuchtigkeit dagegen verhält sich entgegengesetzt wie unten, auch sie folgt im Wesentlichen dem Temperaturgange, wengleich mit beträchtlicher Verspätung. Nur im Winter verfrühen sich die Extreme, das Maximum der Feuchtigkeit zeigt sich dann schon Mittags, das Minimum in den ersten Nachmittagsstunden.

Häpfe<sup>1)</sup> empfiehlt zur Verringerung der Blitzgefahr einige Maßregeln. Er führt die zunehmende Häufigkeit der Blitzschläge auf Entwaldung, Vermehrung des Eisens in den Gebäuden und Staub und Kohlenrauch zurück. Er fordert Anschluß der Wasserleitungsröhren, und der Telegraphen- und Telephonnetze. Dies ist auch schon von der Commission, die der elektrotechnische Verein zur Prüfung dieser Verhältnisse niedersetzte, gefordert worden. Jedenfalls ist die Blitzableiteranlage von Zeit zu Zeit wieder den Verhältnissen anzupassen, die sich durch Entwässerung, Neuanlagen von Gas- und Wasserleitungen u. s. w. ändern können. Schließlich wird ein Apparat von Kohlrausch empfohlen, der anzeigt wenn der Blitz in eine Fangstange einschlägt.

Die Erscheinung des Alpenglühens hat Amster durch eine Theorie zu erklären gesucht, gegen welche jetzt Maurer<sup>2)</sup> lebhaften Widerspruch erhebt. Das Alpenglühen kann in drei Phasen auftreten. Um die Zeit des Sonnenuntergangs sieht man die Spitzen der Hochalpen zuerst röthlich gefärbt, es ist dies die regelmäßige Abendbeleuchtung der noch über dem Horizont der ersteren befindlichen Sonne. Wenige Minuten nach Sonnenuntergang erscheinen die Berge zum zweiten Mal erleuchtet. Der Ton wird tiefer, oft ziemlich lebhaft fleischroth. Dieses zweite Erglühen ist das sogenannte „Alpenglühen“. Es beginnt oft viele hundert Meter unterhalb der Spitzen und überzieht dann langsam die Berge von unten nach oben. Wieder kurze Zeit später können sie nochmals bald stärker bald schwächer mit

1) Met. Ztschr. 12. S. 154. 1895.

2) Ebendas. S. 281.

schwach gelblicher bis purpurner Färbung leuchten. Dieses „Nachleuchten“, die dritte Phase des Alpenglühens, dauert meist ziemlich lange. *Amsler* erklärt dies durch anomale Brechung infolge von anomaler Aenderung des horizontalen Brechungsexponenten der Luft. Nimmt dieser mit der Höhe ab, was bei normaler Temperaturvertheilung stets der Fall ist, so krümmt sich der Lichtstrahl so, daß seine concave Seite nach unten gerichtet ist. Ist aber die Temperaturvertheilung durch starke Insolation derart, daß eine sehr heiße, dünne Luftschicht unter einer kälteren dichteren liegt, so daß also ein labiler Gleichgewichtszustand herrscht, so wird der Brechungsexponent nach oben zunehmen und der Lichtstrahl seine convexe Seite nach unten kehren. Ist der Brechungsindex in einer Luftschicht constant, so wird der Lichtstrahl geradlinig verlaufen. Bei starker Temperaturumkehr kann der Strahl eine sehr starke Krümmung einnehmen, welche als Krümmungsradius den Erdradius oder noch kleinere Längen hat. Das zweite Glühen soll nun nach *Amsler* in den Fällen labilen Gleichgewichts mit verticaler Zunahme des Brechungsexponenten erfolgen. Die untersten Luftschichten mußten also dabei sehr warm sein. Sobald aber das Thal im Schatten liegt, kühlen sich diese Luftschichten sehr schnell ab und es tritt normale Temperaturvertheilung, also horizontale oder nach unten gerichtete Krümmung der Lichtstrahlen ein, die Beleuchtung setzt dann tief unten an den Bergen ein und rückt hinauf in dem Maße, in dem die normal temperirte Luftschicht nach oben rückt. Die Spitzen, die schon einmal dunkel waren, fangen dann schließlich auch wieder zu leuchten an. Tritt nun durch das Hinaufsteigen der warmen Luftschichten eine abnorme starke Abnahme des Brechungsexponenten nach der Höhe zu ein, so können die Berge zum dritten Male durch sehr stark gekrümmte Lichtstrahlen erleuchtet werden.

Hiergegen erhebt nun *Maurer* heftigen Einspruch. Er constatirt, daß die von *Amsler* angenommene, zur Erklärung des zweiten Glühens herangezogene Temperaturvertheilung nur im Sommer, nie aber im Winter stattfinden kann, während das Glühen mehrfach im Winter beobachtet wurde. Die Temperaturunterschiede die *Amsler* für seine Theorie benutzt, sind ziemlich groß. Es werden Temperaturabnahmen von  $20^{\circ}$  für 110 m verlangt, die Wechsel in der Vertheilung müssen sehr plötzliche

sein und ziemlich bedeutende Temperaturdifferenzen in wenigen Minuten herbeiführen, so daß nach kurzer Zeit die Temperaturabnahme  $4^{\circ}$  für 110 m beträgt. Dies ist aber selbst im Hochsommer unmöglich. Ueberhaupt, meint Maurer, seien die Temperaturverhältnisse Amsler's „ideale“, wie sie nie vorkommen. Alle bisher beobachteten Fälle des dritten Glühens — vier an der Zahl — haben bei theilweise bewölktem Himmel stattgefunden, auch vom zweiten Glühen gilt dies. Ferner leugnet Amsler, und nach seiner Theorie muß er dies auch, daß die Berge bei Sonnenaufgang glühen können. Aber Maurer führt eine ganze Reihe von Fällen an, bei denen dies beobachtet worden ist. Zu dieser Zeit kann aber von einer Temperaturvertheilung im Sinne Amsler's überhaupt nicht die Rede sein.

Bei der Erklärung des dritten Glühens scheint übrigens Amsler einen Rechenfehler gemacht zu haben. Denn nach Maurer verlangt die Krümmung der Lichtstrahlen concentrisch der Erdoberfläche eine Temperaturumkehr vom doppelten Werth ( $13.6^{\circ}$ ) wie bei Amsler. Solche Differenzen auf 110 m Erhebung sind aber äußerst selten. Aber Temperaturumkehrungen sind bei dem dritten Glühen durchaus nicht immer dagewesen.

Beachtenswerth ist, daß das Alpenglühen, besonders das dritte Glühen fast stets eintritt, wenn Dämmerungserscheinungen auftreten. Namentlich ist das „Purpurlicht“, sowohl das erste wie das zweite, eine Begleiterscheinung des Nachglühens. Schon Bezold hat das Alpenglühen als eine Folge von Dämmerungserscheinungen betrachtet, und die Häufigkeit des Alpenglühens in den Jahren 1883 und 84, in denen die Dämmerungserscheinungen bekanntlich so stark auftraten, spricht dafür. Beide Erscheinungen sind in den Monaten October bis Februar besonders häufig, und brauchen denselben Witterungstypus zu ihrer Entstehung, nämlich eine Anticyclone.

Jedenfalls erscheint die Annahme, das Alpenglühen sei durch das erste und zweite Purpurlicht hervorgebracht, viel einfacher, als die complicirte optische Theorie Amsler's, zumal noch durchaus nicht feststeht, ob die Lichtstrahlen in Wirklichkeit von der Atmosphäre so gebrochen werden, wie es die Theorie annimmt.

### III.

## Chemie und chemische Technologie.

### Elektrolytische Dissociation.

Bereits in einem früheren Bande des Jahrbuchs (27. 1891. S. 198) wurde auf die Grundlagen der sogenannten elektrolytischen Dissociation chemischer Verbindungen hingewiesen, die von Arrhenius begründet wurde. Nach Grotthuis (1805) sind die Bestandtheile der Elektrolyte (Substanzen, die den Strom leiten und hierbei zerlegt werden) elektrisch, der eine Bestandtheil positiv, der andere negativ elektrisch. Wird ein Elektrolyt gelöst und der elektrische Strom durch die Lösung geführt, so richten sich die positiven Bestandtheile nach dem negativen, die negativen nach dem positiven Pole und wandern schließlich nach diesen Polen hin. Man nennt diese Bestandtheile von Elektrolyten Ionen (den Bestandtheil der stromaufwärts nach der Eintrittsstelle der positiven Electricität, der Anode wandert, Anion; den, der stromabwärts zur Kathode geht, Kation). Da diese elektrolytische Zersetzung erst eintreten könnte, wenn eine gewisse Stromstärke vorhanden ist, dann aber sehr viele Moleküle mit einem Male zerfallen müßten, was thatsächlich nicht der Fall ist (die Zersetzung beginnt schon beim schwächsten Strom, ist der Stromstärke proportional und verläuft allmählich), so nimmt Clausius (1857) an, daß die gelösten Elektrolyten überhaupt nicht mehr ausschließlich aus unveränderten Molekülen, sondern vielmehr zu einem Theile aus freien Ionen bestehen. Die Bewegungen der Moleküle wie ihrer Ionen in der Flüssigkeit sind ganz unregelmäßig; wird die Lösung aber in den Stromkreis eingeschaltet, so erfahren zunächst die Ionen die schon besprochene bestimmte Richtung und durch diese Bewegung der Ionen nach den Elektroden werden dann auch die unver-

änderten Moleküle zum Zerfall gebracht. Die Electricität ist also nicht die Ursache der Zerlegung, sondern nur der räumlichen Trennung der Ionen. Freilich darf man nicht annehmen, daß die freien Ionen in der Lösung dauernd frei bleiben, vielmehr verbinden sie sich fortgesetzt von neuem; aber dabei vereinigen sich nicht immer dieselben Ionen, die schon ursprünglich verbunden waren, sondern vielmehr verschiedenen Molekülen entstammende.

Namentlich durch van t'Hoff ist die Thatsache begründet worden, daß die Stoffe in verdünnten Lösungen einen Zustand annehmen, der mit dem gasförmigen Aehnlichkeit hat. Diese Uebereinstimmung geht so weit, daß für Gase wie in verdünnter Lösung befindliche Stoffe das gleiche Gesetz mit den gleichen Constanten gilt, nur daß bei Lösungen an Stelle des Gasdrucks der osmotische Druck einzustellen ist. Wird z. B. eine wässrige Salzlösung durch eine für Wasser durchlässige Membran von Wasser getrennt, so tritt Wasser durch die Membran hindurch und bewirkt auf der Seite der Salzlösung eine Steigerung des Drucks; das Maximum, welches hierbei erreicht wird, nennt man den osmotischen Druck.

Durch diese wissenschaftlichen Thatsachen ist nun nach W. Ostwald, dem wir hier vorwiegend folgen<sup>1)</sup>, die Theorie der analytischen Reactionen in ein ganz neues Stadium geführt, ja in wissenschaftlicher Gestalt überhaupt erst möglich geworden. Bei dem hohen Interesse des Gegenstandes werden einige weitere Ausführungen an der Hand der Ostwald'schen Arbeit unseren Lesern gewiß erwünscht sein.

Die Ionen der Salze sind das Metall als Kation und der Säurerest als Anion, ersteres der elektropositive, letzterer der elektronegative Bestandtheil des Salzes. An Stelle des Metalls können auch Radicale (wie Ammonium) vorhanden sein; bei den Halogenwasserstoffsäuren besteht der Säurerest aus dem Halogen selbst. In Lösungen der Salze sind nun, wie schon ausgeführt, die Ionen zum Theil verbunden, zum Theil frei vorhanden. Bei Lösungen neutraler Salze überwiegen die freien Ionen und zwar um so mehr, je verdünnter

1) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1894.

die Lösung ist. Die Eigenschaften verdünnter Lösungen neutraler Salze sind also vorwiegend durch die Eigenschaften der Ionen bedingt. Die analytische Chemie braucht nicht die Eigenschaften sämtlicher Salze, sondern nur sämtliche Ionen festzustellen, was eine ungeheuerere Vereinfachung der Aufgabe ist. Diese Thatsache ist empirisch schon längst bekannt, findet ihre wissenschaftliche Erklärung aber erst durch obigen Satz. Aus dem Grad der Dissociation einer Substanz in wässriger Lösung kann man in verschiedener Weise Schlüsse ziehen; am einfachsten aus der Leitungsfähigkeit für Elektrizität. Denn nicht die Moleküle an und für sich, sondern nur ihre Ionen sind Träger der Elektrizität durch den Elektrolyten hindurch, und die Leitungsfähigkeit für Elektrizität wird also in der Lösung am stärksten sein, in der nur freie Ionen vorhanden sind. Auch aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts einer Lösung gegenüber dem des Lösungsmittels lassen sich bestimmte Anhaltspunkte für den Grad der Dissociation gewinnen. Mit dem Grade der Dissociation wächst aber auch die chemische Reaktionsfähigkeit, und da für Zwecke der Analyse am wichtigsten die schnellverlaufenden Vorgänge sind, werden die analytisch verwendeten Methoden fast ausschließlich als Ionenreactionen bezeichnet werden können.

**Äquivalente Mengen von Ionen** (d. h. solche Mengen, die sich zu einer neutralen Verbindung vereinigen), enthalten gleiche Mengen entgegengesetzter Elektrizität; äquivalente Mengen von Anionen enthalten die gleiche Menge positiver Elektrizität, während äquivalenten Mengen von Kathionen die gleiche Menge negativer Elektrizität zukommt. Dabei wird ein Ion einwerthig sein, wenn es einen bestimmten Elektrizitätsbetrag besitzt, den wir als Einheit setzen; zweiwerthig, wenn es doppelt soviel Elektrizität mit sich führt u. s. w. Z. B.  $K_2$  und  $SO_4$  sind äquivalente Mengen; das Anion ( $SO_4$ ) muß also zweiwerthig sein, d. h. doppelt so viel Elektrizität mit sich führen, als das Kathion  $K$ ; denn im Molekül der neutralen Verbindung oder in einer neutralen Lösung muß die Summe aller positiven Elektrizitätsmengen der Summe aller negativen gleich sein.

Wie schon erwähnt, zeigen neutrale Salze die größte Dissociation in ihrer Lösung; sie sind meist weit über die Hälfte in Form von Ionen vorhanden. Dabei dissociiren

wieder die Salze einwerthiger Ionen am leichtesten. Im Uebrigen hat die Natur des Metalls und des Säurerests wenig Einfluß auf den Dissociationsgrad (Ausnahmen: die Halogenverbindungen von Hg, Cd, Zn, die in Lösung nur sehr geringe Dissociation zeigen, zunehmend vom Jodid zum Chlorid, vom Hg zum Zn). Säuren und Basen sind mit Bezug auf die elektrolytische Dissociation den Salzen vergleichbar; die stärksten Säuren und Basen zeigen in der Lösung die größte Dissociation.

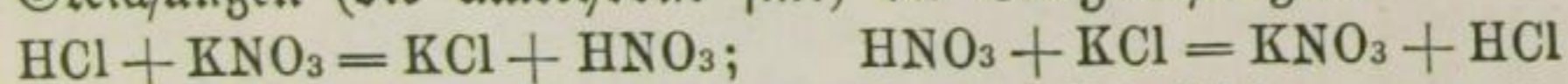
Die Dissociation ist in den meisten Fällen die Vorbedingung des chemischen Umsatzes. Die am meisten dissociirten Körper sind auch die reactionsfähigsten. Flüssiger Chlorwasserstoff greift z. B. Eisen nicht an und leitet die Electricität nicht: er ist nicht dissociirt; wässrige Salzsäure löst Eisen und leitet den Strom: es hat fast vollständige Dissociation der HCl stattgefunden. Chlor ist durch Silbernitrat nur fällbar, wenn es als Ion vorhanden ist; es läßt sich daher nicht direct aus Lösungen von chlorsaurem Kalium ausscheiden, denn hier ist das Anion ( $\text{ClO}_3$ )<sup>-</sup> vorhanden. Doch genügt für Eintritt eines Umsatzes oft, daß wenigstens einer der zur Reaction benutzten Stoffe dissociirbar ist.

Auf einen chemischen Umsatz wirken nun die vorhandenen Massen sehr wesentlich ein. Ueber diese Massenwirkung haben schon vor mehr als hundert Jahren Wenzel und weiter Berthollet Studien angestellt. Es ergab sich dabei das Gesetz der Massenwirkung: die chemische Wirkung jedes Stoffes ist proportional seiner wirksamen Masse oder seiner Concentration. Dieses Gesetz ist mit Hülfe der Dissociationstheorie in neuerer Zeit bestätigt und berichtigt worden, namentlich durch Guldberg und Waage; es kommt zur Geltung, wenn zwei oder mehrere Elektrolyte in Lösung vorhanden sind und ihre Ionen austauschen, ohne daß unlösliche Abscheidungen oder flüchtige Producte entstehen. Eine verdünnte Lösung von Kalisalpeter enthält nach dem Zusatz von Salzsäure: Kalisalpeter, Kaliumchlorid, Salpetersäure und Salzsäure. Genau dasselbe Resultat wird erzielt, wenn man zu Chlorkalium Salpetersäure hinzufügt, vorausgesetzt, daß die Mengen in beiden Fällen gleich sind. Dieser Zustand ist kein ruhender, sondern nur der, von welchem ab die möglichen Umsetzungen einander das Gleichgewicht halten. Jede dieser Umsetzungen wird um so häufiger

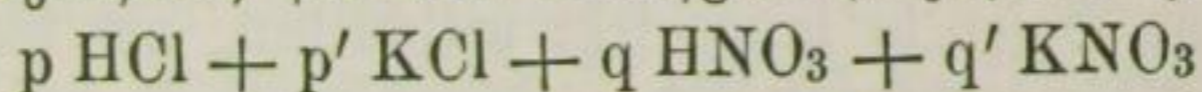


eintreten, je mehr Theilchen vorhanden sind, die dieses Umsatzes fähig sind. Aber auch der Raum, auf den sie vertheilt sind, wird von Einfluß sein müssen; denn es wird um so leichter Umsatz stattfinden, je leichter die Theilchen sich treffen können, also je mehr Theilchen in demselben Raume vorhanden sind. Da nun von den Theilchen nur die Ionen reactionsfähig sind, diese aber am reichlichsten bei starker Verdünnung der Lösungen aus den Molekülen sich abscheiden, so wird der Umsatz erst dann nahezu proportional zu der in der Raumeinheit vorhandenen Masse der umsatzfähigen Stoffe sein, wenn eine weitere Aenderung der Concentration keinen wesentlichen Einfluß mehr auf den Dissociationsgrad ausübt.<sup>1)</sup>

Bei oben angeführtem Beispiele sind die folgenden beiden Gleichungen (die umkehrbar sind) die Endgleichungen:



In Wahrheit wird nicht das in den Endgleichungen ausgedrückte Resultat, sondern vielmehr ein Gleichgewichtszustand erreicht werden, bei dem in dem einen Sinne gerade soviel umgesetzt ist, wie im entgegengesetzten. Wir würden also, wenn  $p$ ,  $p'$ ,  $q$  und  $q'$  die Anzahl der Theilchen von Säuren und Salzen bezeichnen, für den Gleichgewichtszustand haben:



Bezeichnen wir nun allgemeiner die Säuren mit  $A$  und  $B$  und die zugehörigen Salze mit  $A'$  und  $B'$ , so haben wir (1)  $A + B' = A' + B$ ; (2)  $A' + B = A + B'$  und als Gleichgewichtszustand (3)  $p A + p' A' + q B + q' B'$ . In ähnlicher Weise liegt die Sache natürlich auch, wenn andere Substanzen als Salz und Säure zum Umsatz kommen. Sollte übrigens gleichzeitig auf den Zustand der Dissociation bei der Formulierung Rücksicht genommen werden, so wäre nicht  $\text{KCl}$  und  $\text{HNO}_3$  u. s. w., sondern etwa nach Ostwald's Vorschlag  $\text{K} \cdot + \text{Cl}'$ ,  $\text{H} \cdot + (\text{NO}_3)'$  zu schreiben, wobei der Punkt das Kation, der Strich das Anion andeutet. Auch ist zu bedenken, daß die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen noch dadurch complicirter werden können, daß zusammengesetzte Ionen selbst von neuem Dissociation erleiden.

Um den Gleichgewichtszustand in der Lösung

1) Vergl. L. Meyer, Grundzüge d. theoret. Chemie § 110 ff.

eines Elektrolyten zu berechnen bedarf es folgender Erwägungen. Der Elektrolyt C zerfällt in der Lösung in die Ionen  $A \cdot + B'$ . Die Concentration in der Lösung betrage für C, A $\cdot$  und B' die Werthe c, a und b. Man kann dann, wenn K ein von der Natur des Stoffes abhängiger, aber für einen bestimmten Stoff constanter Coefficient ist, die Gleichung  $ab = Kc$  oder, da sich beide Ionen in äquivalenten Mengen abscheiden und also  $a = b$  ist, die Gleichung  $a^2 = Kc$  aufstellen. Setzen wir die Gesamtmenge von C gleich Eins (z. B. ein Molekulargewicht in Grammen) und das Volumen der Lösung, in welcher die Menge Eins von C enthalten ist, gleich  $v$ , bedeutet ferner  $\alpha$  die dissociirte Menge des Elektrolyts, so

hätten wir  $a = \frac{\alpha}{v}$  und  $c = \frac{1-\alpha}{v}$ . Führen wir die Werthe

in  $a^2 = Kc$  ein, so ergibt sich  $\frac{\alpha^2}{v^2} = K \frac{1-\alpha}{v}$  oder  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = Kv$ .

Diese letzte Form der Gleichung zeigt uns deutlich die Abhängigkeit des Zersezungs Zustands eines Elektrolyts von der Verdünnung ( $v$ ) der Lösung;  $\alpha$  wird um so größer, je größer  $v$  wird. Der Werth K ist für neutrale Salze sehr groß, für Säuren und Basen so lange sehr verschieden, als die Lösungen nicht unendlich verdünnt sind. Interessant ist, daß die Elektrolyte, welche nicht aus gleichwerthigen Ionen bestehen, eine stufenweise Dissociation erleiden. So zerfallen die zweibasischen Säuren  $H_2R$  (worin R den Säurerest bezeichnet) zuerst nach der Gleichung  $H_2R = H \cdot + HR'$ , worauf das Anion weiter dissociirt:  $HR' = H \cdot + R'$ . Aber die Dissociationsconstante dieses zweiten Vorgangs ist stets sehr viel kleiner als die des ersten. Daraus folgt, daß in mehrbasischen Säuren das erste Wasserstoffatom sich wie das einer stärkeren Säure gegenüber dem zweiten, dritten u. s. w. verhält, die das Verhalten von Wasserstoffatomen immer schwächerer Säuren zeigen.

Sind mehrere Elektrolyte von gleichartiger Natur in Lösung, so tritt im allgemeinen keine Aenderung der bis jetzt besprochenen Regeln ein. Anders steht der Fall, wenn aus den Ionen der beiden dissociirten Elektrolyte sich ein wenig oder gar nicht dissociirter neuer Stoff bilden kann. Wird z. B.

eine Säure durch eine Base neutralisirt, so entsteht das leicht dissociirende Salz und das kaum dissociirte Wasser. Während erst 4 verschiedene Ionen vorlagen, sind jetzt nur noch zwei (die des Salzes) in der Lösung vorhanden. — In der Lösung eines neutralen Salzes ist nahezu vollständige Dissociation vorhanden; ist die Säure des Salzes schwach und setzt man nun eine starke Säure hinzu (die ebenfalls vollständig dissociirt ist), so wird in der Hauptsache die schwache Säure entstehen, da dieselbe wenig dissociirt wird. Was man also bisher als Verdrängung der schwächeren durch die stärkere Säure bezeichnet und mit größerer Anziehungskraft zwischen Metall und stärkerer Säure erklärt, würde nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation als Neigung der Ionen schwächerer Säuren, in den nicht dissociirten Zustand überzugehen, erklärt werden müssen. Allerdings bleiben schwache Säuren immer stärker dissociirt als Wasser, weshalb auch die „Verdrängung“ der schwachen durch die starke Säure nie ganz vollständig sein kann.

Ist hier nur eine schon längst bekannte Thatsache in neuer Weise erklärt, so ist durch die neue Theorie zuerst nachgewiesen und erklärt worden, daß und warum eine erhebliche Wechselwirkung stattfindet, wenn gleichnamige Säuren und Salze in Lösung gehen. Sind die beiden Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion gleich stark dissociirt, so ist die Wechselwirkung allerdings belanglos; sie wird aber sofort bemerklich, wenn z. B. eine schwache Säure, die wenig dissociirt ist, mit der Lösung ihres sehr vollständig dissociirten Neutralsalzes in Berührung kommt. Es hat dies zur Folge, daß die Dissociation der schwachen Säure noch weiter sehr erheblich abgeschwächt, ihre chemische Wirksamkeit also vermindert wird. Daher kommt es, daß schwächere und schwache Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze viel schwächer wirken als im reinen Zustande bei gleichem Säuregehalt. Man kann dies leicht aus der oben angeführten Gleichung  $ab = Kc$  folgern. Bei schwachen Säuren ist  $c$  (Concentration des nicht dissociirten Antheils) groß gegen  $a$  (Conc. des Anions) und  $b$  (Conc. des Kations, also des H). Wird das vollständig zerfallende neutrale Salz derselben Säure (also mit demselben Anion) hinzugesetzt, so wird  $a$  stark vergrößert, während  $c$  nur wenig wachsen kann (— der

größere Theil der Säure ist ja schon im nicht dissociirten Zustande vorhanden —). Somit muß  $b$  stark abnehmen; gerade auf der Concentration der Wasserstoffionen beruht aber die Wirksamkeit der Säure. Man kann auf diese Weise eine Lösung mit freier Säure erzeugen, die sich doch fast wie eine neutrale Lösung verhält. So setzt man z. B. zu salzsauren Zinklösungen einen Ueberschuß von essigsauerm Natrium und kann dann das Zink mit Schwefelwasserstoff fällen, ohne daß das Schwefelzink wieder gelöst würde. An Stelle der stark dissociirten Salzsäure tritt die schwach dissociirte Essigsäure, deren Wirkung noch durch die Gegenwart des Natriumacetats abgeschwächt wird. Selbst durch das Freiwerden von HCl wird die Concentration der Wasserstoffionen nur wenig erhöht.

Wasser ist ein nur sehr wenig dissociirter Stoff, wie schon erwähnt wurde; doch haben neuere Untersuchungen gelehrt, daß in rund einer Million Litern Wasser ein Gramm-Äquivalent (also 9 g) freier Ionen enthalten ist. Es giebt nun Umstände, unter denen diese geringe Dissociation einen meßbaren Einfluß ausübt; nämlich dann, wenn die Säure oder die Base oder beide sehr wenig dissociirt, sehr schwach sind. In Lösungen neutraler Salze bewirkt die Gegenwart von Wasserstoffionen das Vorhandensein einer gewissen Menge nicht dissociirter Säuremoleküle. Ist in der Gleichung  $ab = Kc$  der Werth von  $K$  sehr gering (wie z. B. bei schwachen Säuren), so wächst die Concentration des nicht dissociirten Antheils der Säure, also  $c$  in gleichem Maße. Nähert sich  $K$  der Dissociationsconstanten von Wasser, so wird  $c$  meßbar, und man kann in der Lösung des Neutralsalzes einer solchen Säure ihre Gegenwart in nicht dissociirtem Zustande erkennen; z. B. riecht eine Lösung von Cyankalium nach Blausäure, ehe noch an eine Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft zu denken ist. Solche Salze besitzen auch in der wässrigen Lösung alkalische Reaction, die auf der Gegenwart von Hydroxylionen beruht. Diese Lösungen enthalten einen gewissen Betrag von freier, nicht dissociirter Säure, deren H dem Wasser entnommen ist. Folglich müssen auch Hydroxylionen vorhanden sein. Aus ähnlichen Gründen müssen die Lösungen von Salzen schwacher Basen sauer reagiren.

Man unterscheidet Zustände von constanter und von veränderlicher Concentration in Lösungen.

Constante Concentration besitzen feste Stoffe und homogene Flüssigkeiten. Veränderliche Concentration besitzen Gase und gelöste Stoffe. Annähernd constant ist ferner die Concentration solcher Bestandtheile flüssiger oder gasförmiger Gemische, welche im Verhältniß zu den zugemischten Stoffen in sehr bedeutendem Ueberschusse vorhanden sind. — Das Gleichgewicht der Stoffe kann, wie bisher angenommen, homogen, es kann aber auch heterogen sein. Für heterogenes Gleichgewicht gilt der Satz, daß in zwei angrenzenden Gebieten oder Phasen die Concentrationen jedes Stoffes, der in beiden Gebieten vorkommt, in einem constanten Verhältnisse stehen müssen. Wenn  $\alpha'$  und  $\alpha''$  die Concentrationen eines Stoffes im ersten und im zweiten Gebiete sind, so gilt also die Gleichung  $\alpha' = K\alpha''$ , wobei der Coëfficient  $K$  von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängt. Ionen sind dabei wie selbständige, Modificationen desselben Stoffes wie verschiedene Stoffe zu behandeln. Das Gesetz gilt für verdünnte Lösungen oder Gase. Es erklärt sich aus diesem Gesetz, warum jedem Körper eine bestimmte Löslichkeit und ein bestimmter Dampfdruck zukommt, unabhängig von den vorhandenen Gewichts- und Raummengen.

Das Gesetz von der Massenwirkung und das Vertheilungsgesetz gestatten, alle Erscheinungen der physikalischen und chemischen Gleichgewichtszustände zu erklären.

Der Gleichgewichtszustand ist der Zustand, in welchem die Geschwindigkeit der entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge gleich groß geworden ist. Unter Geschwindigkeit der Reaction versteht man das Verhältniß der umgewandelten Stoffmenge (nach molekularem Maße berechnet) zu der dabei abgelaufenen Zeit. Die Geschwindigkeit eines Vorganges ist direct proportional der Concentration jedes beteiligten Stoffes; sind mehrere Moleküle desselben Stoffes beteiligt, muß seine Concentration auf die entsprechende Potenz erhoben werden. Alle Reactionen beginnen mit dem größten Werthe der Geschwindigkeit, die sich dann fortwährend verkleinert. Man kann praktisch gültig annehmen, daß eine Reaction beendet ist, wenn man die zehnfache Zeit hat verstreichen lassen, die zum Ablaufe der Hälfte der Reaction nöthig war. Temperaturerhöhung vermehrt die Reaktionsgeschwindigkeit ganz erheblich; ebenso können kataly-

lytische Substanzen sie begünstigen, namentlich Säuren, deren Wirkung proportional der Concentration der freien Wasserstoffionen in der Flüssigkeit, also bei starken Säuren sehr erheblich, bei schwachen gering ist (Umwandlung der Anhydro- in die Orthophosphorsäure bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$ , aber nicht von Essigsäure). Bei heterogenen Reaktionsmischungen ist die Geschwindigkeit des Vorganges weiter noch von der Größe der Berührungsfläche abhängig, weil nur an ihr die Reaction stattfinden kann.

Die wichtigste analytische Reaction ist die Fällung. Da streng genommen kein Stoff unlöslich ist, so wird es sich für den Analytiker vorwiegend darum handeln, einen möglichst unlöslichen Niederschlag zu erzeugen. Ist der zu erzeugende Niederschlag ein Elektrolyt, so kann man seine Löslichkeit ganz besonders dadurch vermindern, daß man einen anderen Elektrolyten zusetzt, der ein Ion mit dem Niederschlag gemeinsam hat. Die Lösung des Niederschlags in der überstehenden Flüssigkeit muß eine gesättigte sein. Es steht nun der feste Körper im Gleichgewicht mit dem nicht dissociirten Antheil, der noch in Lösung ist. Die Concentration des nicht dissociirten Antheils in der Lösung muß (da sie in diesem Falle unveränderlich ist) einen ganz bestimmten Werth haben. Andererseits steht der nicht dissociirte Antheil in der Lösung im Gleichgewicht mit dem dissociirten Theil, also den Ionen desselben Stoffes. Für den einfachsten Fall einwerthiger Ionen gilt da also die Gleichung  $ab = Kc$ . Da  $c$  (Concentration des nicht dissociirten Antheils) constant ist, müssen auch  $Kc$  und  $ab$  constant sein. Es findet also Gleichgewicht zwischen Niederschlag und darüber stehender Flüssigkeit statt, wenn das Löslichkeitsproduct (Product der Concentration beider Ionen, in die der Niederschlag zerfällt) einen bestimmten Werth hat. Besteht der Elektrolyt aus mehrwerthigen Ionen, hat er also die Zusammensetzung  $A_m B_n$ , so würde das Löslichkeitsproduct  $a^m b^n$  eine Constante sein müssen. Ist das Löslichkeitsproduct eines festen Körpers überschritten, so ist die Flüssigkeit in Bezug auf den festen Körper übersättigt. Ist jedoch das Löslichkeitsproduct noch nicht erreicht, so wirkt die Flüssigkeit lösend auf den Körper. Nehmen wir an, es solle das Ion  $(\text{SO}_4)''$

durch ein Bariumsulfat aus seiner Lösung abgeschieden werden. Wenden wir genau die äquivalente Menge Bariumsulfat an, so bleibt so viel  $(\text{SO}_4)''$  gelöst, daß mit den gleichfalls noch vorhandenen Bariumionen  $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$  das Löslichkeitsproduct des Bariumsulfats erreicht wird. Setzt man mehr Bariumsulfat hinzu, so wird abermals etwas  $(\text{SO}_4)''$  abgeschieden. Da man aber die Concentration der Bariumionen nie unendlich groß machen kann, wird auch die der  $(\text{SO}_4)$ -ionen nie gleich Null, mit anderen Worten die Fällung nie absolut vollständig werden können. Auf diese Weise erklärt sich die altbekannte Thatsache, daß man stets einen Ueberschuß des Fällungsmittels anwenden muß, und weiter, daß dieser Ueberschuß um so größer sein muß, je löslicher der Niederschlag ist. Auch beim Auswaschen des Niederschlags benutzt man die Vorsicht, bei in reinem Wasser merklich löslichen Substanzen mit solchen Lösungen auszuwaschen, die ein Ion des Niederschlags enthalten (z. B.  $\text{PbSO}_4$  mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. s. w.).

Ein weiteres Beispiel für die oben angeführten Verhältnisse bieten uns die Kalksalze, die bekanntlich durch lösliche Carbonate, aber nicht durch freie Kohlensäure gefällt werden. Die löslichen Carbonate sind in der Lösung normal dissociirt; ebenso ist es das gelöste Kalksalz. Vermischt man die Lösungen, so ist das Product der  $(\text{CO}_3)''$  und  $(\text{Ca})^{\cdot\cdot}$ -ionen sehr viel größer, als das Löslichkeitsproduct des Calciumcarbonats, weshalb der Niederschlag erfolgt. Dagegen enthält eine wässrige Kohlendioxidlösung fast gar keine  $(\text{CO}_3)''$ -ionen, da die (hypothetische) Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu schwach ist, um dissociirt zu werden. Es wird daher trotz der Calciumionen der kritische Werth des Löslichkeitsproductes nicht erreicht und der Niederschlag unterbleibt. In ähnlicher Weise zu erklären ist, daß das stark dissociirte Alkali alle schwer löslichen Hydroxyde fällt, während das schwache, wenig dissociirte Ammoniak nur die schwachbasischen Hydroxyde zu fällen vermag, daher nicht  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Auch die Auflösung von Niederschlägen ist von dem dargelegten Standpunkt aus leicht zu erklären. Alle Ursachen, welche eines der Ionen oder auch den nicht dissociirten Stoff in der Lösung vermindern, müssen die Löslichkeit des Niederschlags vermehren, und zwar wird bei Anwendung eines derartigen Stoffes so viel vom Niederschlag in Lösung gehen,

daß sich der bestimmte Werth des Löslichkeitsproductes wiederherstellt. Die Sache läßt sich sehr einfach verfolgen bei Auflösung von basischen Hydroxyden in Säuren, wie schwer löslicher Säuren in Laugen. Etwas weniger einfach liegt der Fall da, wo unlösliche Salze in Säuren aufgelöst werden sollen; dabei ist eine wesentliche Bedingung, daß die frei werdende Säure wenig dissociirt, also schwach ist. Unlösliche Salze schwacher Säuren werden durch starke Säuren gelöst, aber nicht unlösliche Salze starker Säuren. Doch tritt zu diesem Umstande auch noch alles, was bezüglich des Löslichkeitsproductes gesagt wurde, hinzu, so daß also eine ziemlich große Mannigfaltigkeit der Verhältnisse vorhanden ist.

Besonders interessant ist schließlich, was Ostwald zur Theorie der Indicatoren, d. h. derjenigen Substanzen sagt, die man bei der Maßanalyse zur Erkennung der Endreaction benutzt. Als Indicator sind nur Stoffe von basischer oder saurer Natur brauchbar, die im nicht dissociirten Zustande eine andere Farbe haben als im Ionenzustande. Letzteres würde bei sehr starksaurem oder basischem Charakter nicht eintreffen, denn hier würde der Indicator schon im freien Zustande in seine Ionen zerfallen und also keine Aenderung seiner Farbe bei der Neutralisation zeigen. Bei der Neutralisation einer starken Säure gehen nämlich die Wasserstoffionen der Säure mit den Hydroxylionen der Base in Wasser über; das Anion der Säure erleidet aber keine Aenderung. Eine schwache Säure dagegen ist in der Lösung zum größten Theile undissociirt; tritt aber eine Base hinzu, so wird sie neutralisirt und das entstehende Neutralsalz dissociirt sofort fast vollständig. Ist der Indicator eine sehr schwache Säure, so wird er sehr empfindlich für Säuren sein; denn auch wenig dissociirte Säuren, sobald sie im Ueberschusse sind, werden ihren H abgeben und den Indicator aus dem Ionenzustand in den des nicht dissociirten Moleküls überführen, was Farbenwechsel zur Folge hat. Dagegen wird ein solcher Indicator nur bei starken Basen brauchbar sein. So läßt sich das ganz schwachsaure Phenolphthalein für Alkalien und für Säuren leicht, aber nicht gut für die schwächere Base Ammoniak verwenden. Andererseits ist Methylorange eine mittelstarke Säure und also für Basen jeder Art wie für starke Säuren geeignet, nicht aber für schwache Säuren. Von basischen In-



dicatoren wird als Regel gelten, daß die stärker dissociirten Indicatoren für schwache Säuren, die schwächer dissociirten (schwächer basischen) für schwache Basen anzuwenden sind. Säuren, die in wässriger Lösung schon vollständig dissociirt sind, wie Pikrin- oder Uebermangansäure, sind als Indicatoren unbrauchbar; sie zeigen in saurer wie in alkalischer Lösung dieselbe Farbe. Interessant ist ferner das Verhalten mehrbasischer Säuren gegen Indicatoren; so verhält sich Orthophosphorsäure bei der Titration in concentrirter Lösung gegen Methyloorange wie eine einbasische, gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure. Der Grund beruht auf der schon erwähnten stufenweisen Dissociation (das erste Wasserstoffion ist stärker als das zweite); nur das erste Wasserstoffion ist stark genug um den gelben Säureionen der Methyloorange den zur Bildung des rothfärbenden Moleküls nöthigen H zu liefern, während für das sehr schwach saure Phenolphthalein auch noch das zweite Wasserstoffion betheiliget wird.

An anderer Stelle<sup>1)</sup> hat W. Ostwald nachgewiesen, daß die Spectra verdünnter Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion identisch sind. Dabei hat man bei sehr schwachen Säuren oder Basen allerdings den Einfluß der Hydrolyse zu überwinden, bei der das Wasser in die Verbindung aufgenommen und diese hierdurch gespalten wird; dies geschieht durch Zugabe von freier Base oder Säure. Auch ist jeder Fall auszuscheiden, bei dem Bildung unlöslicher Salze und sei es im colloidalen Zustande, eintritt.

Sehr interessant ist auch der von G. Bredig<sup>2)</sup> geführte Nachweis, daß die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen eine periodische Function des Atomgewichtes ist. Es ist dies für die elektrische Leitungsfähigkeit wässriger Lösungen sehr wichtig. Auch für zusammengesetzte Ionen wurden bestimmte Gesetze und ebenso Beziehungen zwischen elektrischer Leitungsfähigkeit und Affinität der Basen aufgefunden. Leider kann auf diese Untersuchungen nicht näher eingegangen werden. Das Gleiche gilt von Ostwald's hochinteressantem Vortrag über die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische Elektrochemie der Zukunft, gehalten auf der zweiten

1) Abh. der Kgl. Sächs. Ak. 18. 1892. S. 281.

2) Ztschr. phys. Chemie 13. 1893. S. 191. 289.

Jahresversammlung des Verbandes der Elektrotechniker Deutschlands in Leipzig (7. bis 9. Juni 1894). Ausgehend von der elektrischen Dissociationstheorie und der Leitfähigkeit von Lösungen werden die galvanischen Elemente als Maschinen characterisirt, die durch den osmotischen Druck betrieben werden. Am Daniell'schen Elemente wird dieser Satz näher erläutert und weiter festgestellt, daß nur die indirecten chemischen Vorgänge elektrisch brauchbar sind. Es wird weiter Kritik an dem Versuche von Jablockoff geübt, die elektrische Energie unmittelbar aus der Kohle zu gewinnen, und dann zur Theorie der Akkumulatoren übergegangen.<sup>1)</sup> Für dies Mal müssen diese kurzen Andeutungen genügen.

### Calcium.

Nachdem wir im 29. Jahrgang des Jahrbuchs der Erfindungen (1893) über Oxid, Hydroxid, Sulfid und Sulfat des Calciums berichtet haben, wollen wir diesmal die übrigen Verbindungen des Calciums einer kurzen Besprechung unterziehen, soweit neuere Untersuchungen darüber vorliegen.

Halogenverbindungen des Calciums. — Das Chlorcalcium ist ein mitunter recht lästiges Nebenproduct verschiedener Prozesse der chemischen Großtechnik, da seine Verwendbarkeit im Verhältniß zu den erzeugten Mengen eine beschränkte ist. A. Campbell schlägt daher vor, Chlorcalciumlösungen in der Wärme mit Lösungen von schwefelsaurem Natron auszufällen; es scheidet sich Gyps ab, der nach dem Waschen und Trocknen verkaufsfertig sein soll. Die Mutterlauge enthält als Hauptbestandtheil Kochsalz, welches nach dem Eindampfen hinterbleibt und für die Chlorfabrikation nutzbar gemacht werden soll.<sup>2)</sup> Wenn ein so einfaches Verfahren wirklich nutzbringend sein sollte, so müßte man sich wundern, daß es nicht längst schon in die Technik eingeführt worden ist. — H. Grimshaw stellte fest, daß Chlorcalcium bei 165° noch kein Chlor abgiebt.<sup>3)</sup> Es ist dies wichtig für die Verwendung des Salzes zu Appreturzwecken, für die es sonach ungefährlich ist, da die Temperaturen

1) Ztschr. physik. Chemie 15. 1894. S. 409. — Chem. Ztg. 18. 1894. S. 903. — Ztschr. B. dtsher. Ing. 38. 1894. S. 852. — 39. 1895. S. 637.

2) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 1355.

3) Ebendas. 14. 1890. Rep. S. 197.

von  $165^{\circ}$  bei der Appretur von Baumwolle nicht erreicht werden. — Ueber Lösungen von Chlorcalcium liegen umfangreiche Arbeiten von S. U. Pickering vor<sup>1)</sup>, die sich hauptsächlich auf Bestimmung des Gefrierpunktes und der Lösungswärme beziehen. R. Engel machte über die Löslichkeit des Chlorcalciums Versuche<sup>2)</sup>, und fand, daß 100 Theile Wasser bei  $0^{\circ}$  60.3 Gewichtstheile wasserfreies Chlorcalcium aufnehmen und die bei  $0^{\circ}$  gesättigte Lösung, deren Dichte übrigens 13.67 beträgt, 37.62%  $\text{CaCl}_2$  enthält.

Zahlreiche Untersuchungen gelten dem basischen Calciumchlorid oder Calciumoxychlorid, was darin seine Begründung findet, daß diese Verbindung bei einigen chemischen Prozessen der Großindustrie eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Nach B. Zahorsky<sup>3)</sup> war Buchholz der Erste, der bemerkte, daß beim Kochen einer concentrirten Chlorcalciumlösung mit einem Kalküberschusse eine krystallinische Verbindung entsteht. Es existiren übrigens eine wasserfreie und eine wasserhaltige Form des Oxychlorids, die aber ein verschiedenes Verhältniß von  $\text{CaCl}_2$  zu  $\text{CaO}$  aufweisen. Nach G. André soll man 40 g gelöschten Kalk zu einer siedenden Lösung von 500 g krystallisirtem Chlorcalcium in 1500 g Wasser hinzufügen und nach einiger Zeit abfiltriren.<sup>4)</sup> Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten Nadeln von der Formel  $\text{CaCl}_2, 3 \text{CaO}, 16 \text{H}_2\text{O}$  aus, die im luftleeren Raume 13 Moleküle Wasser verlieren und undurchsichtig werden. Die gleiche Verbindung soll auch entstehen, wenn man eine concentrirte Chlorcalciumlösung mit Strontiumhydroxyd kocht, wobei letzteres aus dem Chlorcalcium Kalk frei macht. Durch Wasser und Alkohol wird das basische Chlorcalcium zersetzt; in concentrirten Chlorcalciumlösungen löst es sich dagegen auf. Nach Zahorsky gelingt die Darstellung der Verbindung am besten, wenn man die Chlorcalciumlösung mit gebranntem Kalk kocht, das Auskrystallisiren aus dem Filtrat bei 15 bis  $20^{\circ}$  geschehen läßt und sorgfältig die Einwirkung der Kohlensäure fern hält. Die anfänglich durchsichtigen und stark lichtbrechenden Krystalle des

1) Berl. Ber. 26. 1893. S. 2766. — 27. 1894. S. 67.

2) Bull. Soc. Chim. (N.S.) 47. 1887. p. 318.

3) Ztschr. f. anorg. Chem. 3. 1893. S. 34.

4) J. f. prakt. Chem. 138. 1884. S. 127.

Drychlorids verlieren in der Luft Wasser und ziehen Kohlen- säure an, wodurch sie undurchsichtig werden. Das Salz besaß die Zusammensetzung  $\text{CaCl}_2, 3 \text{CaO}, 15 \text{H}_2\text{O}$ . Im luftleeren Raume verliert das Salz 14 Mol. Wasser, was für die Ver- bindung die Constitutionsformel  $\text{HO} - \text{Ca} - \text{O} - \text{CaCl} + 7 \text{H}_2\text{O}$  ergibt. Die verschiedensten Salzlösungen zersetzen das Drychlorid unter Ausscheidung von gelöschtem Kalk; wasserfreies Glycerin löst es dagegen unverändert auf. Enthielt das Salz schon  $\text{CaCO}_3$ , so wird letztere Verbindung beim Lösen in Glycerin abgeschieden. Besonderes Interesse hat die Bildung von Cal- ciumoxychlorid für die Braunsteinregenerirung nach Weldon.

Das officinelle Bromcalcium soll wasserfrei sein. Man erhält es nach E. D. C urtmann<sup>1)</sup> durch Sättigen von Brom- wasserstoffsäure mit Calciumcarbonat, Filtriren, Eindampfen des Filtrats und Trocknen bei Temperaturen bis zu  $360^\circ$ . Läßt man dagegen die Lösung allmählich auskrystallisiren, so be- kommt man Krystalle von der Formel  $\text{CaBr}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , die bei  $80^\circ$  schmelzen. Bei  $180^\circ$  gehen dieselben in  $2 \text{CaBr}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  über. Ähnlich verhält sich auch Jodcalcium, welches nach der Formel  $\text{CaJ}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt. — Durch Tassilly ist das Calciumoxybromid  $\text{CaBr}_2, 3 \text{CaO}, 16 \text{H}_2\text{O}$  hergestellt worden, indem er zu einer heißen Bromcalciumlösung Kalk hinzusetzte und nach einiger Zeit in der Wärme abfiltrirte; aus dem Filtrate krystallisirte die Verbindung aus.<sup>2)</sup> In ähnlicher Weise war auch das analog zusammengesetzte Dryjodid erhältlich. Beide Verbindungen sind sehr empfindlich gegen Kohlen- säure und werden durch Wasser, Alkohol und stärkere Säuren zersetzt, lösen sich aber in sehr verdünnter Salpetersäure auf. — Nach F. Roques bildet Bromcalcium, wenn man es im geschmolzenen, noch warmen Zustande mit absolutem Alkohol in Berührung bringt, ein tafelförmig krystallisirendes Alkoholat von der Formel  $\text{CaBr}_2 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Hinterlassung von Kalk, während Bromwasser- stoff und Bromäthyl entweichen.<sup>3)</sup> Sie ist übrigens analog dem von Heindl dargestellten Chlorcalciumalkoholat zusammengesetzt.

Durch H. Moissan wurde krystallisirtes Fluor-

1) Chem. Ztg. 18. 1894. Rep. S. 222.

2) Comptes rendus 119. 1894. p. 371.

3) Chem. Centralbl. 1895<sup>1</sup>. S. 773.

calcium erhalten, als er eine siedende Fluorcalciumlösung (1:200) durch eine Chlorcalciumlösung (1:10) ausfällt. Der Niederschlag ist krystallinisch sandig und erscheint nach dem Auswaschen, Trocknen und Ausglühen unter dem Mikroskop sehr deutlich krystallisirt.<sup>1)</sup>

Basisches Calciumnitrat. — Ein solches von der Formel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  wurde von A. Werner dargestellt und beschrieben.<sup>2)</sup> Zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von salpetersaurem Calcium fügt man Kalbbrei so lange, bis sich nichts mehr löst. Man schüttelt die Lösung in einer verstopferten Flasche und sieht, daß sie nach einigen Minuten halbfest wird. Läßt man nun einige Tage bei wechselnder Temperatur stehen, so setzt sich der nicht gelöste Kalk ab, und man kann die breiige Masse an der Luftpumpe über Asbest absaugen. Die rückständigen Nadeln des basischen Nitrats werden in kohlenstofffreier Luft auf unglasirten Porzellanplatten fertig getrocknet. Füllt man dann in ein U-Rohr und trocknet im Luftstrom weiter, so geht das Krystallwasser weg und es hinterbleibt  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})\text{NO}_3$ ; durch Wasser wird das Salz zersetzt.

Calciumsulfid. — Gewöhnlich wird Calciumsulfid  $\text{CaSO}_3$  nach der Methode von Kuhlmann durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf gelöschten Kalk hergestellt. J. W. Rynaston will das Salz dagegen erhalten, indem er ein Gemisch aus Magnesia, Calciumcarbonat und einer Chlorcalciumlösung in einem Thurme dem Strome der schwefligen Säure entgegenfließen läßt.<sup>3)</sup> Es soll hierbei die Reaction  $\text{CaCl}_2 + \text{MgO} + \text{SO}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{CaSO}_3$  sich abspielen. Die am Boden des Thurmes ablaufende Flüssigkeit bringt man zum Absitzen und zieht die über dem unlöslichen Calciumsulfid stehende Lösung ab. Durch Concentration und Zugabe von Sodarückständen soll sie von neuem zum Einlauf in den Thurm geeignet werden. — Eine neue Verwendung des Calciumsulfids schlägt E. Jensch vor, nämlich das Einstreuen des Salzes in den Dünger, damit es das sonst leicht sich verflüchtigende Ammoniumcarbonat zurückhalte.<sup>4)</sup> Der schwefligsaure Kalk des Handels

1) Bull. Soc. Chim. (3) 5. 1891. p. 152.

2) Comptes rendus 115. 1892 p. 169.

3) Chem. Ind. 3. 1886. S. 139.

4) Ebendas. 11. 1888. S. 169.

soll etwa 71%  $\text{CaSO}_3$  und 13 bis 15%  $\text{CaSO}_4$  enthalten und mithin über 75% Ammoniak binden können. Das Ammoniak wird zwar als Sulfit gebunden; dieses wandelt sich aber schon im Dünger zum größten Theile in Sulfat um.

**Calciumcarbonat.** — Durch Hall sind Versuche an- gestellt worden, aus Kreide durch Schmelzung künstlichen Marmor zu erzeugen. Indessen hatten Wiederholungen dieser Versuche nicht den gewünschten Erfolg. H. Le Chatelier stellte nun zunächst fest, daß an und für sich die zu dem Versuche nöthige, unter  $1050^\circ$  liegende Temperatur leicht zu erreichen ist, auch die Dissociationstension bei  $1050^\circ$  nur 8.7 Atmosphären beträgt. Trotz dieses ziemlich geringen Drucks explodirten die Versuchs- röhren, wohl in Folge der Reaction zwischen Kohlensäure und dem Eisen der Röhre, welche Kohlenoxyd liefert. Letzteres kann aber die Dissociation des Carbonats nicht beschränken. Dagegen gelang Le Chatelier der Versuch in folgender Weise.<sup>1)</sup> Chemisch reines gefälltes Calciumcarbonat wurde in die Röhre gebracht und in das Pulver eine Platinspirale eingebettet, deren Enden aus der Röhre hervorragten. Hierauf wurde das Pulver zwischen zwei Stahlstempeln mit einem Drucke von mehr als 1000 kg für 1 qcm zusammengepreßt und die Platinspirale durch den elektrischen Strom erhitzt. Innerhalb der Spirale erfolgte die Schmelzung jeder Zeit ohne Schwierigkeit. Nach dem Erkalten erschien der geschmolzene Theil durchscheinend und zeigte bei genauer Untersuchung Kryställchen von mehr als 0.1 mm Durchmesser. Er glich gewissen Marmorarten. Bei wesentlich niedrigerem Drucke gelangte Le Chatelier zum Ziele, als er innen vernickelte Stahlröhren anwendete. Der Nickelüberzug verhindert nämlich die Wechselwirkung zwischen Eisen und Kohlensäure fast vollständig. Gefälltes Calcium- carbonat wurde in einer solchen Röhre eine Stunde lang auf  $1020^\circ$  erhitzt und hierdurch in einen Stab von der Härte der Kreide, aber völlig krystallinischer Beschaffenheit verwandelt. Es hat also Schmelzung stattgefunden, aber wahrscheinlich nur bis zur teigigen Beschaffenheit. A. Joannis ist allerdings bei Ausführung derselben Versuche zu andern Resultaten ge- langt.<sup>2)</sup> Er meint, daß der bei der ersten Versuchsreihe von

1) Compt. rend. 115. 1892. p. 817. 1009.

2) Ebendas. p. 934. 1296.

Le Chatelier ausgeübte mechanische Druck eine Erniedrigung des Schmelzpunkts vom Calciumcarbonat nach sich ziehen müsse. Läßt man dagegen diesen Druck weg und steigert die Temperatur nicht über den Schmelzpunkt des Goldes, so erhält man nur mehr oder weniger zerreibliche Kreide. Auch stieg die Tension der bei den Versuchen entwickelten Gase nicht bloß bis 8·7, sondern bis über 22 Atmosphären. Le Chatelier sucht das Mißlingen der von Joannis angestellten Versuche durch die Annahme von allotropischen Modificationen des kohlensauren Kalks mit verschiedenen Schmelzpunkten zu erklären; durch allmähliches Erhitzen tritt noch vor der Schmelzung Umwandlung in die höher schmelzende Modification ein, welchem Uebelstand durch schnelles Erhitzen auf hohe Temperatur vorgebeugt werden kann.

Die gewöhnliche Angabe, daß aus Kalkwasser gefällter kohlensaurer Kalk bei weiterem Einleiten von Kohlensäure sich klar auflöse, ist nach R. A. Irving nicht richtig.<sup>1)</sup> Keine Kohlensäure soll vielmehr stets nur einen Theil des gefällten Carbonats auflösen, nämlich nur etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge. Angeblich soll mitgerissene Salzsäure die Ursache der vollständigen Auflösung sein. Daß diese Auffassung nicht richtig ist, läßt sich leicht beweisen. Völlig salzsäurefreie Kohlensäure giebt erst Fällung von  $\text{CaCO}_3$ , dann Auflösung von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; aber es muß freilich sehr viel Wasser zugegen sein, da das saure Calciumcarbonat ziemlich schwer löslich ist. Uebrigens ist nach R. N. Ljubawin das kohlensaure Calcium  $\text{CaCO}_3$  auch in reinem Wasser etwas löslich, weit löslicher in Kochsalzlösungen und noch vollständiger unter chemischer Wechselzersehung in Lösungen von Magnesiumchlorid.<sup>2)</sup>

Calciumborat ist von A. Alberto durch Vermischen einer Lösung von Natriumborat mit Calciumchlorat dargestellt worden.<sup>3)</sup> Es ist ein weißer, geruchloser Körper von schwachem Geschmack. Das Salz, dessen Zusammensetzung nicht angeführt ist, soll äußerlich bei Verbrennungen, nässenden Ausschlägen und übelriechendem Schweiß, innerlich als wirksames Mittel gegen Durchfall bei Kindern (Dosis 0·3 bis 0·4 g) angewendet werden.

1) Chem. News 63. 1891. p. 192.

2) Chem. Ztg. 16. 1892. Rep. S. 283.

3) Ebendas. 18. 1894. Rep. S. 250.

Calciumphosphat. — Eine neue Darstellung von Calciumphosphat hat M. Cahen angegeben (D. R.-P. 34010).<sup>1)</sup> Stark kohlensäurehaltiges Wasser soll nämlich aus dem Minerale Phosphorit bei gleichzeitiger Einwirkung von Druck nicht nur das Calciumcarbonat, sondern auch den neutralen phosphorsauren Kalk weglösen, während die Gangart ungelöst bleibt. Wird die Lösung dann unter Atmosphärendruck gebracht, so geht der saure kohlensaure Kalk wieder in den neutralen über und fällt aus. Das Filtrat soll beim Erhitzen auf 100° dann auch den phosphorsauren Kalk niedersinken lassen. Diese Angaben bedürfen sehr der Nachprüfung. — Nach Debray werden die Alkalierdphosphate durch Wasser in basische Phosphate und freie Phosphorsäure zerlegt. Erlenmeyer hat beobachtet, daß hierbei wasserunlösliche zweibasische Phosphate und eine saure Flüssigkeit entsteht, die aber noch Base enthält. A. Joly hat die Versuche wiederholt<sup>2)</sup> und gefunden, daß ein krystallinischer Niederschlag eines wasserhaltigen zweibasischen Phosphats und eine Lösung von Phosphorsäure und etwas einbasischem Phosphat entstehen, wenn man zu einer verdünnten Phosphorsäurelösung eine äquivalente Menge von Kalkwasser hinzufügt und mit dem Glasstabe reibt oder auf 80° erhitzt. Löst man ferner reines phosphorsaures Calcium im Ueberschusse von Orthophosphorsäure und verdunstet dann im luftleeren Raume, so scheidet sich das Phosphat  $\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5, 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  in Krystallen ab, welches durch Wasser zerlegt wird unter Abscheidung der Verbindung  $2 \text{CaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ca}(\text{HPO}_4) + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Setzt man zu der sauren Lösung, die bei Zerlegung von Monocalciumphosphat durch Wasser entsteht, eine kleine Menge Natron- oder Kalilauge oder Ammoniak zu, so scheidet sich Dicalciumphosphat ab. — Das Monocalciumphosphat kommt im Handel in zwei Formen vor, die nach G. Pointet<sup>3)</sup> verschiedene Zusammensetzung haben, aber niemals der theoretischen Formel  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  entsprechen. Diese Verbindung würde 39.4% an Kalk von der Menge der vorhandenen Phosphorsäure ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthalten; das krystallisirte Präparat des Handels enthält nur 32%, das nicht krystallisirte

1) Dingl. polyt. J. 259. 1886. S. 270.

2) Compt. rend. 97. 1883. p. 1480.

3) Bull. Soc. Chim. (3) 5. 1891. p. 254. 298. — 7. 1892 p. 165.



noch viel weniger Kalk. Es ist also jedenfalls ein Ueberschuß an freier Phosphorsäure vorhanden. Dabei bietet natürlich das krystallisirte Salz eine größere Sicherheit für eine der Formel  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  nahekommende Zusammensetzung. Man kann das krystallisirte Salz erhalten, indem man die Lösung des nicht krystallisirten Phosphats (biphosphate mielleux) in der Kälte mit zweibasischphosphorsaurem Kalk schüttelt. Die Lösung wird dann bei mäßiger Wärme zur Krystallisation gebracht. Die Unregelmäßigkeit in der Zusammensetzung dieser Phosphate hat einige Wichtigkeit, da sie ziemlich oft therapeutisch verwendet werden. — Ein krystallisirtes Bicalciumphosphat erhält man nach H. Cauffe, wenn man zu einer essigsauren Lösung des Monocalciumphosphats einige Tropfen einer Lösung von Alkaliacetat hinzufügt. Nach einigen Tagen hat sich ein Niederschlag von Kryställchen gebildet, denen die Formel  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  zukommt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man zu einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat eine Chlorcalciumlösung und rauchende Salzsäure hinzufügt. Einige Tropfen einer Kaliumacetatlösung rufen die schönste Krystallisation hervor. Tricalciumphosphat ist übrigens in Phosphorsäurelösungen löslicher als Bicalciumphosphat; die Löslichkeit nimmt in beiden Fällen in dem Maße ab, wie die Menge an freier Säure wächst. — Ueber das Verhalten von Tricalciumphosphat gegen Kohlensäure und Eisenhydroxyd hat G. von Georgievics Studien angestellt<sup>1)</sup>, aus denen hervorgeht, daß beide Reagentien dem Phosphate die Säure entziehen; die Kohlensäure verwandelt dabei das Tri- in Dicalciumphosphat, das Eisenhydroxyd dagegen wahrscheinlich in Tetracalciumphosphat. Vorausgesetzt daß der Boden genügende Mengen an Kohlensäure und Eisenhydroxyd enthält, ist wahrscheinlich, daß alle in Form von Calciumphosphat dem Boden zugeführte Phosphorsäure sich schließlich als phosphorsaures Eisenoxyd vorfindet. — Das deutsche Arzneibuch schreibt zur Darstellung von einfach saurem Calciumphosphat  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  die Fällung von Chlorcalcium durch Natriumphosphat in der Kälte vor. Es ist dies nach J. Menkes<sup>2)</sup>

1) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 1624.

2) Ebendas. 18. 1894. Rep. S. 185.

auch richtiger, als in der Hitze zu fällen, weil bei heißer Ausscheidung die Reaction  $4 \text{CaHPO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  stattfindet.

Ehe wir die Besprechung des Calciumphosphats fortsetzen, ist es vielleicht nicht überflüssig, ein Wort über die Nomenclatur der Phosphate zu sagen. Die gewöhnliche Benennung geht natürlich von der Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aus und bezeichnet die Salze mit dem Reste  $(\text{PO}_4)^{\text{III}}$  als neutrale, die mit dem Reste  $(\text{HPO}_4)^{\text{II}}$  als einfach saure und die mit dem Säurereste  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{\text{I}}$  als zweifach saure Salze. Doch kommen auch Benennungen vor, die die Anzahl von Calciumatomen auf  $(\text{PO}_4)_2$  bezogen angeben, und endlich solche, welche auf die Basicität des Säurerests eingehen. Wir haben somit die folgenden Namen zu merken:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ : Neutrales Calciumphosphat, tertiäres Calciumphosphat, Tricalciumphosphat, dreibasisch phosphorsaurer Kalk. Alte Formel:  $3 \text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$ .

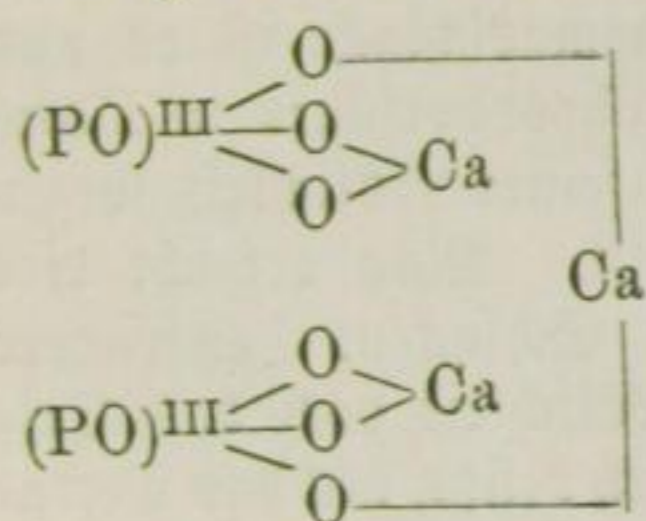
$\text{CaHPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ : Einfach saures Calciumphosphat, secundäres Calciumphosphat, Bicalciumphosphat, zweibasisch phosphorsaurer Kalk. Alte Formel:  $2 \text{CaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ : Zweifach saures Calciumphosphat, primäres Calciumphosphat, Monocalciumphosphat, einbasisch phosphorsaurer Kalk. Alte Formel:  $\text{CaO}, 2 \text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .

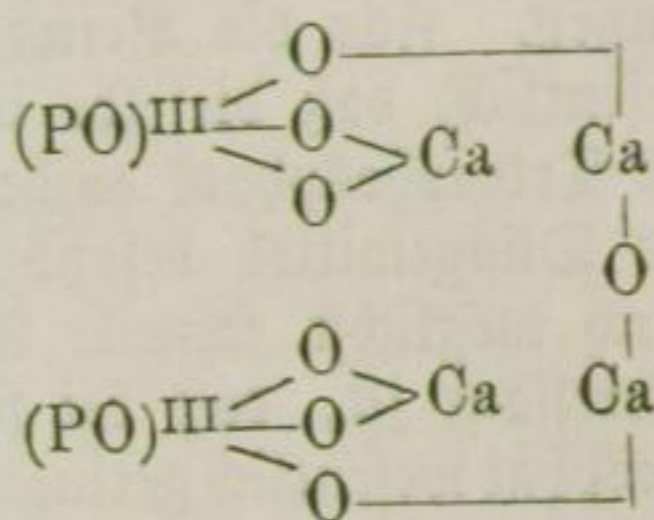
Bezeichnungen wie Tetra-, Penta-, Hexacalciumphosphat u. s. w. gelten dann für basische Salze, d. h. solche Salze, bei denen der Wasserrest der Base nur unvollständig durch Säurerest vertreten ist.

Eine besonders wichtige Rolle spielt der phosphorsaure Kalk als Bestandtheil der Thomasschlacke (vergl. später unter „Eisen“). Diese Schlacke ist anfangs reich an Kieselsäure, wird aber allmählich kalk- und phosphorsäurereich und geht in basische Schlacke über. Aus derselben krystallisirt bei langsamem Erkalten das Tetra-calciumphosphat  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  in großen dünnen Tafeln. Die phosphorsäurereiche Schlacke (15—33%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) wird oft zu feinem Mehl vermahlen

und als Düngemittel verwendet. Der vierbasisch phosphorsaure Kalk oder das Tetracalciumphosphat ist durch Hilgenstodt und durch Groddel-Brockmann als Product des basischen Stahlverblasens nachgewiesen worden. Seine Constitution ist nach Rosmann<sup>1)</sup> am besten zu verstehen, wenn man sie im Vergleich zu derjenigen des Tricalciumphosphats betrachtet. Es ergibt sich dann, daß im Tricalciumphosphat ein Calciumatom, im Tetracalciumphosphat die Gruppe —Ca—O—Ca— als Bindeglieder der Formel vorhanden sind:



Tricalciumphosphat  
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Tetracalciumphosphat  
 $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$   
 $= \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$

Aus dieser Constitution erklärt sich die Wirksamkeit des Tetracalciumphosphats im Thomasproceß. Das verbindende Sauerstoffatom dient zur Oxydation des Phosphors im Eisen und bildet so Phosphorsäure, durch deren Aufnahme das Tetracalciumphosphat in das Tricalciumphosphat zurückgeführt werden würde, wenn nicht die lockere Außenstellung des Calciums dem letzteren gestattet, einen größeren Gehalt an Calcium aufzunehmen. Es wird also vorübergehend und wiederholt Reduction von Kalk zu Calcium eintreten. — Sehr umfassende Studien über Bildung und Verhalten basischer Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomaschlacke hat D. Foerster angestellt.<sup>2)</sup> Dem Tetracalciumphosphat liegt die von Joly entdeckte Octohydroxylphosphorsäure zu Grunde, nämlich  $\text{P}_2\text{O}(\text{OH})_8$ ; die acht Säurewasserstoffe sind durch vier Calciumatome vertreten, also  $\text{P}_2\text{O}(\text{O}_2\text{Ca})_4$ . Basische Kalkphosphate bilden sich bei Einwirkung von Laugen auf Kalkphosphate; leichter noch entstehen sie beim

1) Stahl und Eisen 7. 1887. S. 171.

2) Ztschr. f. angew. Ch. 1892. S. 13.

Berschmelzen der Kalkphosphate mit ätzenden Alkalien, wobei allerdings die Mitwirkung von Kohlensäure der Verbrennungsgase eine große Rolle spielte. Auch durch Glühen der Phosphate mit Kalk erhielt Foerster basische Phosphate. Besonders oft wurde die Verbindung  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$  erhalten. Dieses basische Phosphat entsteht neben überwiegend Tetracalciumphosphat auch bei den höchsten Hitzeegraden, und es scheint nicht ausgeschlossen, daß sich nur die letztere Verbindung gebildet haben würde, wenn die Massen in vollen Fluß hätten gebracht werden können. Für die Verwendung der Thomaschlacke ist es nun wesentlich, daß dieselbe möglichst alle Phosphorsäure in Form des Tetraphosphats enthalte, da dieses seiner Löslichkeit wegen als Düngemittel besonders werthvoll ist. Man erreicht dies durch möglichst schnelle Abkühlung der Schlacken. Besonders interessant ist, daß bei fast gleicher Löslichkeit doch das Triphosphat wesentlich geringeren Düngewerth besitzt, als das Tetraphosphat. Foerster erklärt dies durch die Annahme, daß in der Gruppe  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$ , die nur dem Tetraphosphat zukommt, Austritt von  $2 \text{CaO}$  und Eintritt von  $(\text{OH})_2$  stattfindet. In letzterem Falle resultirt das Dicalciumphosphat, welches aus dem Triphosphat durch Einwirkung des Wassers nur schwer zu erhalten ist.

Calciumchlorosilicat. — Nach Le Chatelier erhält man ein Calciumchlorosilicat von der Formel  $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$ ,  $2 \text{CaO}$  oder  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaCl}_2$ , wenn man 1 Aequivalent Kieselsäure, 2 Aeq. Kalk und 4 Aeq. Chlorcalcium zusammenschmilzt und die erkaltete, zerkleinerte Masse dann so lange mit absolutem Alkohol auswäscht, als noch Chlorcalcium abgegeben wird.<sup>1)</sup> Das Salz ist krystallinisch und besitzt die Dichte 2.77. Arbeitet man nicht mit Chlorcalciumüberschuß, so entstehen nach A. Gorgeu Calciumsilikate<sup>2)</sup>, wenn man Wasserdampf mitwirken läßt, nämlich  $\text{CaSiO}_3$  und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , beide in Salzsäure löslich. Bei Ueberschuß von Chlorcalcium entstehen die beiden Verbindungen  $\text{CaSiO}_3 + \text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaCl}_2$ . Beide sind in verdünnten Säuren leicht löslich und werden schon durch Kohlensäure zersetzt, ebenso durch Wasser. Sie schmelzen bei Rothgluth und verlieren nach und nach Chlor.

1) Compt. rend. 97. 1883. p. 1510.

2) Ebendas. 99. 1884. p. 256.

## Mörtel und Cement.

Um Ziegel oder Steine mit einander fest zu verkiten, sowie um poröses Mauerwerk mit einem dichten Ueberzug zu versehen und wetterbeständiger zu gestalten, bedient man sich des Mörtels. Der gewöhnliche Mörtel, ein Gemisch von Kalkbrei und Sand, erhärtet nur in der Luft, während andere Mörtelsorten, die hydraulischen oder Wassermörtel, auch unter Wasser abbinden.

**Luftmörtel.** — Zum Luftmörtel rechnet man außer der schon erwähnten Mischung von Kalkbrei und Sand auch mitunter den Gyps, von dem jedoch hier nicht die Rede sein soll (vgl. Jahrb. XXIX S. 279). Der Kalkmörtel wird in der Regel durch Vermischen von 1 Gewichtstheil steifem Kalkbrei mit 3 bis 4 Gewichtstheilen Sand hergestellt und so lange unter Zusatz des nöthigen Wassers durchgearbeitet, bis er gleichmäßig gemischt ist und leicht von der Maurerkelle abfällt. Der Sand soll scharfsantig und grob, sowie frei von Thon und Erde sein. Der Kalkbrei verbraucht um so mehr Sand, je fetter er ist. Der Sandzusatz hat den Zweck, den Kalk beim Trocknen porös zu erhalten, so daß die Luft bequem Zutreten kann, auch das Schwinden und Zerreißen des Mörtels abzuschwächen. Beim Erhärten des Mörtels unterscheidet man zwei Perioden: das Austrocknen des Mörtels und das Abbinden oder Erhärten. Der Ausdruck „Abbinden“ oder „Anziehen“ wird auch für die erste Periode angewendet, ersterer wohl mit Unrecht. Denn das Austrocknen ertheilt zwar dem Kalk eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Druck, und der trockene Kalk besitzt allerdings wegen inniger Adhäsion der kleinsten Theilchen einen, auch durch die Gegenwart des Sandes nicht gestörten Zusammenhang; aber er bleibt doch noch zerreiblich und hat sich chemisch noch nicht durch Bindung der Kohlensäure verändert. Dieser Vorgang ist es nämlich, der erst das Erhärten des Mörtels bewirkt; der gelöschte Kalk geht in Calciumcarbonat über:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Es ist klar, daß dieses Abbinden nur dann einigermaßen vollständig erfolgen kann, wenn der Mörtel porös genug ist, um der Kohlensäure der Luft auch ins Innere Zutritt zu gestatten; ganz vollständig findet indessen die Umwandlung des gelöschten in kohlen-sauren Kalk bei dicken Mauern niemals statt. Aus oben angeführter Gleichung geht ferner hervor, daß auch

während der Periode des Erhärtens die Mauer feucht bleiben wird, da hierbei Wasser frei gemacht wird. Die außerordentliche Härte des abgebundenen Mörtels beruht darauf, daß der kohlen-saure Kalk allmählich krystallinisch wird, also sich gewissermaßen in Kalkstein verwandelt. Bei der Einwirkung der Kohlensäure auf den Mörtel ist übrigens wesentlich, daß noch freies Wasser zugegen ist, denn nur feuchtes Calciumhydroxyd wird von der Kohlensäure zersetzt (vgl. Jahrb. XXIX, 1893, S. 275).

Von E. Donath ist die Frage näher untersucht worden, ob das Erhärten des Mörtels etwa auch auf die Bildung von kiesel-saurem Kalk zurückzuführen sei und ob die innige Verbindung des Mörtels mit den Mauerziegeln etwa durch eine Einwirkung des Kalkes auf die Substanz der Ziegel erfolge.<sup>1)</sup> Sehr alter abgebundener Mörtel weist häufig einen beträchtlichen Gehalt an löslicher Kieselsäure auf; es bleibt aber immer noch möglich, daß dieselbe dem Kalkstein entstammte, aus welchem der Kalk gewonnen wurde. Denn der Kalkstein enthält häufig Silicate der Thonerde und des Eisens, die durch das Brennen aufgeschlossen werden; hierbei wird sowohl Kieselsäure wie Thonerde und Eisen-oxyd in den salzsäurelöslichen Zustand übergeführt. Die Untersuchung von elf erhärteten Mörtelsorten, deren Alter soweit bekannt zwischen 400 und 900 Jahren schwankte, ergab nun keinerlei besonders hohen Gehalt an löslicher Kieselsäure (bis höchstens 2%) und immer einen der Kieselsäure entsprechenden Gehalt an löslicher Thonerde, wie an löslichem Eisenoxyd. Es liegt also kein Grund vor, anzunehmen, daß die mit dem Alter zunehmende Erhärtung des Mörtels auf Silicatbildung zurückgeführt werden müsse. Dazu kommt aber weiter, daß auch der zur Mörtelbereitung verwendete Sand stets sehr merkliche Mengen von Thon enthält und an Salzsäure lösliche Kieselsäure abgibt. Es ist sogar wahrscheinlich, daß der größte Theil der in Luftmörteln enthaltenen löslichen Kieselsäure nicht von den Verunreinigungen des Kalks, sondern vielmehr aus dem Bausande her stammt. Auf die Beschaffenheit des Bausandes sollte bei der Mörtelbereitung überhaupt mehr Rücksicht genommen werden. Nach Gottgetreu ist grobkörniger, scharfkantiger Quarzsand mit 5—10% granitischen oder feldspathartigen Geschieberesten der beste Bausand.

1) Ztschr. f. angew. Ch. 1895. S. 14.

Wahrscheinlich wirken die in solchem Sande enthaltenen Silicate infolge des Verhaltens ihrer Verwitterungsproducte günstig, unter denen sich lösliche Kieselsäure und mit HCl ausschließbare Silicate befinden. Aus gleichem Grunde mischt man mitunter dem Mörtel Hochofenschlackensand, Braunkohlenschlacken u. s. w. zu. Solche Mörtel erhärten rascher und werden fester als die gewöhnlichen Mörtelarten, allerdings wegen Silicatbildung; aber die dazu nöthige lösliche Kieselsäure führen sie von vornherein in sich. — Interessant ist übrigens auch der von Donath geführte Nachweis, daß oft mehr Kohlensäure im erhärteten Mörtel vorhanden ist, als den vorhandenen Mengen von Kalk und Magnesia entspricht. Vielleicht ist dieser Ueberschuß nur durch Oberflächenanziehung verdichtet, vielleicht in Form von kohlenfauren Alkalien oder von doppelt kohlenfaurem Kalk gebunden.

Die innige Verbindung, welche Mörtel mit den Mauerziegeln eingeht, wird von den Einen durch Adhäsionserscheinungen, also ähnlich wie die Wirkung der Leim- und Kittarten, von den Anderen durch Bildung von Kalkthonerdesilicaten erklärt. Nach Donath liegt der Fall ähnlich wie bei der Fixirung mancher Farben auf der Faser; z. B. läßt sich Indigblau nicht fixiren, was mit alkalischer Indigweißlösung gelingt, weil hier durch Einwirkung des Sauerstoffs Indigblau in statu nascendi mit der Faser in Berührung kommt. Kohlenfaurer Kalk oder gelöschter Kalk wird von den Ziegeln nicht angezogen, wohl aber der mit der Luftkohlenensäure aus gelöschtem Kalk sich bildende krystallinische kohlenfaure Kalk.

Wassermörtel oder Cement. — Die hydraulischen Mörtel erhärten in Berührung mit Wasser, indem sie dieses chemisch binden. Man unterscheidet drei verschiedene Cementarten: 1. Die Roman-Cemente, erzeugt durch Erhitzen von thonigem Mergel bis zum nahezu völligen Brennen des darin enthaltenen Calcium- und Magnesiumcarbonats, jedoch ohne Sinterung. Dieser Cement enthält viel freien (d. h. nicht an  $\text{SiO}_2$  gebundenen) Kalk; ist davon so viel vorhanden, daß der Cement sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung ablöscht, so nennt man ihn hydraulischen Kalk. — 2. Buzzuolane, wird aus Lava, Traß, Bimsstein oder ähnlichen Stoffen vulkanischen Ursprungs, auch aus Hochofenschlacken, durch Vermischen mit fettem Kalk hergestellt. —

3. Portland-Cemente, die wichtigste und am häufigsten angewendete Sorte, erzeugt durch Brennen von innigen Mischungen aus Kalk und Thon bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung zu Pulver. Diese Cemente enthalten als wesentliche Bestandtheile 19.8 bis 26.45% Kieselsäure, 4.16 bis 9.45% Thonerde, 2.19 bis 4.47% Eisenoxyd und 58.22 bis 65.59% Kalk; in geringeren Mengen ferner Alkalien, Schwefelsäure u. s. w. (Näheres siehe Dammmer, Handb. d. chem. Techn. I. S. 685).

Wir wollen zunächst besprechen, welche Ansichten über das Erhärten und Abbinden des Cements in neuerer Zeit bekannt geworden sind.<sup>1)</sup> Die betreffenden Erörterungen beziehen sich fast alle auf die von Le Chatelier aufgestellte Theorie und den am meisten benutzten Portlandcement. In letzterem nimmt Le Chatelier Verbindungen von Kalk und von Kalk und Thonerde mit Kieselsäure an. Der wesentliche Bestandtheil soll das Silicat  $3\text{CaO}, \text{SiO}_2$  sein, welches man nicht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, sondern nur durch Einwirkung von Wasserdampf auf Chlorosilicat bei  $450^\circ$  herstellen kann:  $2\text{CaO}, \text{CaCl}_2, \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + 3\text{CaO}, \text{SiO}_2$ . Dieses Silicat  $3\text{CaO}, \text{SiO}_2$  bedingt die technisch werthvollen Eigenschaften des Cements. Auch Calciumaluminat findet sich im Cement, welches mit Wasser fast so schnell wie Gyps erhärtet. Das dabei entstehende Hydrat ist aber wenig beständig und zerfällt schon mit Wasser von  $100^\circ$ . Uebrigens kennt man drei verschiedene derartige Aluminate. Was die etwa vorhandenen Kalkferrate anlangt, so löschen sie sich wie Kalk, erhärten aber nicht. Von Doppelsilicaten können endlich im Cement nur starkbasische vorkommen, die vom Wasser nicht angegriffen werden. Das Erhärten des Cements geht in der Hauptsache nach folgender Gleichung vor sich: 1)  $2 [3\text{CaO}, \text{SiO}_2] + 9\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO}, 2\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Daneben bildet sich wahrscheinlich ein basisches Kalkaluminat: 2)  $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 11\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 12\text{H}_2\text{O}$ . Es ist also als ursprünglich vorhanden  $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$  angenommen, dessen schnell zur Geltung gelangende wasserbindende

1) Dingl. p. J. 294. 1894. S. 89. 114. 116. 137. — Chem. Ztg. 16. 1892. Rep. S. 342. — 17. 1893. S. 982. Rep. S. 334. — 18. 1894. Rep. S. 108.



Kraft wahrscheinlich von Einfluß auf die Schnelligkeit des Abbindens verschiedener Cemente ist. Als obere Grenze des Kalkgehalts im Portlandcement wäre  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \leq 3$  anzusehen.

Durch Verminderung des Kalkgehalts erreicht man schließlich vollkommene Bildung eines Calciumaluminiumsilicats, etwa von der Formel  $3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2$ .

Von verschiedenen Seiten wurde dieser Theorie vom Erhärten des Cements widersprochen. Nach B. Rosmann ist dieselbe aus thermochemischen Gründen unrichtig; dem hydratisirten Silicat des abgebundenen Cements soll die Formel  $2 \text{CaO}, 2 \text{SiO}_2, 5 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CaSiO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  zukommen, was darauf hinweist, daß die Erhärtung des Cements auf einem Verbindungsvorgang zwischen freier aufgeschlossener Kieselsäure in Hydratform und vorhandenem freien Calciumhydroxyd beruht. Die gleiche Ansicht hat auch W. Michaëlis vertreten. Durch L. Erdmenger wird namentlich darauf hingewiesen, daß das

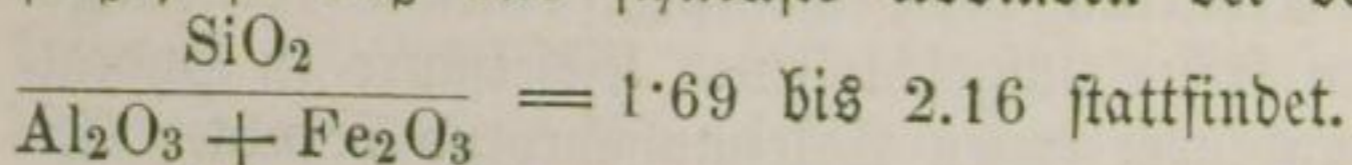
Verhältniß  $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$  praktisch nie 3 wird, sondern selbst bei

ganz vorzüglichen Cementsorten kaum viel höher als 2.5 liegt, und daß thatsächlich nach diesem hohen Verhältnisse hergestellte Cemente keineswegs die Festigkeitsgrade besitzen, wie Cemente mit kleinerem Verhältniß. Nun erklärt Le Chatelier, ein Gehalt des Cements an dem Silicate  $2 \text{CaO}, \text{SiO}_2$  sei schädlich, da derselbe bei der Abkühlung nach der Herstellung zu einem nicht mit Wasser erhärtenden Pulver zerfalle. Bei einem Verhältniß

von  $\frac{\text{Base}}{\text{Säure}} = 2.5$  müßte aber etwa  $\frac{1}{3}$  der Masse in der Form

von  $2 \text{CaO}, \text{SiO}_2$  vorhanden sein, was, wenn Le Chateliers Angaben über die Eigenschaften dieses Silicats richtig wären, unbedingt den Cement zu einem schlecht bindenden machen würde. Dies ist aber in Wahrheit bei Cementen dieses Verhältnisses nicht der Fall. Auch bezüglich der Theorie des Erhärtens liegen widersprechende praktische Erfahrungen vor. So würde das Erhärten davon abhängig sein müssen, daß reichlich wasserhaltige Silicate entstehen. Aber man kann nur kurze Zeit der Erhärtung überlassenen Cementmörtel (Gemisch aus Cement und Sand) durch Erhitzen fast ganz wasserfrei machen,

ohne daß Festigkeitsverringering eintritt. Nach Erdmenger darf man überhaupt nicht eine rein chemische Theorie des Erhärtens aufstellen, sondern muß den Hauptgrund des Erhärtens von Portlandcement in der Bildung einer krystallinischen Grundmasse suchen. Auch R. Zsigmondy bestreitet die Theorie von Le Chatelier und bemerkt, fertiger Portlandcement sei in der Hauptsache aus Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure zusammengesetzt, die nicht eine einheitliche Verbindung bilden, sondern wohl zu verschiedenartigen Silicaten und vielleicht Aluminaten zusammentreten dürften. Andererseits hat S. Geyer nachgewiesen, daß das Verhältniß von Kieselsäure zu Thonerde und Eisenoxyd das Abbinden der Cemente sehr erheblich beeinflußt, so daß das schnellste Abbinden bei dem Verhältnisse



Auf das Erhärten der Cemente haben verschiedene äußere Umstände erheblichen Einfluß, wie auch verschiedene Zusätze darauf beschleunigend oder verzögernd einwirken können. Nach H. Schiffner<sup>1)</sup> ist für das Erhärten von Portlandcement, insbesondere Cementmörtel, in den ersten Tagen fortgesetzte Benetzung nothwendige Voraussetzung. Cementmörtel, der ganz ohne Schutz gegen Austrocknung bleibt, zerfällt später sehr schnell. L. Tetmajer und Golinelli haben den Einfluß der Temperatur auf das Erhärten von Cement studirt<sup>2)</sup> ohne zu bestimmten Resultaten zu gelangen. Im allgemeinen scheint höhere Temperatur und geringerer Wasserzusatz bei Portlandcement das Abbinden zu beschleunigen. Bei Erhärtung des Cements in Luft ist übrigens auf die Mitwirkung der Luftkohlenensäure Rücksicht zu nehmen, die sich mit dem freien Kalk zu kohlensaurem Kalk verbindet, was zu einer Erhöhung der Festigkeit führt. Für Mauerungen bei Frost hat sich besonders Portlandcement gemischt mit 2 Theilen Sand und unter Zusatz von Salz bewährt.<sup>3)</sup> Die Wirkung des Meerwassers auf Cement ist nach Untersuchungen von Candlot hauptsächlich deswegen ungünstig, weil dasselbe Magnesiumsulfat enthält.<sup>4)</sup>

1) Dingl. polyt. J. 281. 1891. S. 140.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. 348. Rep. S. 71. 95.

3) Ztschrft. österr. Ing. u. Arch. B. 1894. Heft 7.

4) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 983.

Dieses setzt sich mit dem Kalk des Portlandcements unter Bildung von Calciumsulfat um. Auch das Chlormagnesium des Meerwassers ist ungünstig, insofern es Anlaß zur Chlorcalciumbildung geben kann. Der Gyps des Seewassers endlich kann die später zu nennenden eigenthümlichen Verbindungen liefern, die durch Volumenvermehrung den Zusammenhang des Cements aufheben. Es wird für in Meerwasser zu verwendende Cemente ein möglichst geringer Gehalt an Thonerde sehr vortheilhaft sein. Candlot macht ferner darauf aufmerksam, daß ganz frischer Portlandcement viel fester beim Erhärten wird, wenn man ihn mit 38 procentiger Chlorcalciumlösung anmacht, als mit Wasser. Auch verlieren sogenannte Kalktreiber beim Anmachen mit Chlorcalciumlösung die Eigenschaft, zu treiben. Interessant sind auch die Mittheilungen von Tomei, die sich auf die Behandlung von erhärtetem Cement mit Lösungen von Salmiak und von essigsäurem Ammon beziehen.<sup>2)</sup> Es ergab sich, daß die chemische Beständigkeit des Cements und besonders bei Cementmörtel sehr bedeutend mit der Erhärtungszeit zunimmt. Nur gegen Salmiaklösung erwies sich reiner Portlandcement widerstandsfähiger als Cementmörtel, weshalb man Cementwaaren und Bauthteile durch einen Ueberzug von Portlandcement schützen sollte, wenn ammoniakalische Flüssigkeiten darauf zur Einwirkung gelangen können. Eine Beständigkeit in der chemischen Widerstandsfähigkeit zeigte Cement übrigens erst nach zwei Jahren.

Von besondern dem Cement gemachten Zusätzen sei zunächst der Gyps erwähnt. Nach Candlot wird Cement, der mit Wasser und Gyps angemacht wird, etwas fester als reiner Cement; jedoch darf kein Meerwasser verwendet werden. Da Gypscement an Wasser viel Gyps abgiebt, dieser aber aus dem Wasser wieder verschwindet, wenn der Cement damit in dauernder Berührung bleibt, so muß im Cement ein Körper enthalten sein, der den Gyps bindet. Es ist dies das Calciumaluminat  $3\text{CaO}$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches mit Gyps die Verbindung  $6\text{CaO}$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaSO}_4$ ,  $138\text{H}_2\text{O}$  liefert, eine Verbindung, die krystallinisch ist und sich in Wasser schwer, in Kalkwasser gar nicht

1) Dingl. polyt. J. 294. 1894. S. 137.

2) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1005.

löst. Hieraus erklärt sich, warum Gypscement rascher bindet, wenn er in Luft lagert. Uebrigens wird schwachgebrannter Cement durch Gypszusatz viel stärker beeinflusst, als starkgebrannter. Nach W. Michaelis hat die sich bildende Gypsverbindung die Formel  $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaSO}_4, 30\text{H}_2\text{O}$ . Da sie unter starker Volumenvermehrung erst nach dem Festwerden des Cements entsteht, ist erklärlich, weshalb ein größerer Gypszusatz durch Treiben den Cement zerstört, ein kleinerer (nicht über 4%) Dichte und Festigkeit des Portlandcements erhöht. Erdmenger theilt mit, daß man viel mehr Gyps anwenden kann, wenn man denselben zur Rohmischung für Cement zusetzt. Allerdings wird dann der Cement beim Brennen sulfidhaltig und dunkler von Farbe. Die treibende Wirkung von Gyps im Cement erklärt sich nach F. Schott leicht daraus, daß solcher Cement bei Bildung der Doppelverbindung eine viel größere Menge Wasser aufnimmt, als Calciumaluminat für sich.<sup>1)</sup>

Die Wirkung der Magnesia im Cement ist eine vielbesprochene Frage. Nach E. Erdmenger<sup>2)</sup> wirkt die Magnesia keineswegs gleichartig der äquivalenten Menge Kalk, sondern verhält sich beim Erhärten zunächst etwa wie ein Zusatz von Sand. Nach und nach verwandelt sie sich aber zu Magnesiumhydroxyd und vermehrt hierbei ihr Volumen, was ein Austreiben des Cements zur Folge hat. Daß die Magnesia sich so außerordentlich langsam hydratisirt, erklärt sich daraus, daß sie im fertigen Cement todtgebrannt ist. Als zulässigen Maximalgehalt an Magnesia im Portlandcement sieht man heute etwa 5% an.

Endlich sei bemerkt, daß nach G. Hyde und W. J. Smith<sup>3)</sup> guter reiner Cement nach dem Erhärten vollständig wasserundurchlässig ist. Dagegen ist Cementmörtel stets durchlässig für Wasser und zwar um so mehr, je größer die Oberfläche ist, weil große Oberflächen gewöhnlich rissig werden.

Delanstrich auf Cementverputz<sup>4)</sup> ist nur mit Schwierigkeit gut herzustellen, weil das Del den Zusammen-

1) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 9.

2) Dingl. polyt. Z. 294. 1894. S. 142. 164. — Chem. Ztg. 17. 1893. Rep. S. 208.

3) Dingl. polyt. Z. 281. 1891. S. 139.

4) Ebendas. 296. 1895. S. 302.

hang des Cements zerstören kann; es findet nämlich zwischen den alkalisch reagirenden Bestandtheilen des Cements und dem trocknenden Oele eine chemische Umsetzung durch Verseifung statt. Der Oelfarbenanstrich wird zuerst fahl und glanzlos, dann schmierig, bis man ihn schließlich oft in größeren Fetzen ablösen kann. Diese Erscheinungen treten indessen nur solange auf, als noch Feuchtigkeit vorhanden ist, während auf völlig trocken bleibendem Cementverputz der Oelfarbenanstrich sich gut hält. Besser und sicherer ist es indessen, den Verputz mit Wasserglas zu überstreichen oder die Oelfarbe durch Wasserglasfarbe zu ersetzen. Letztere erhält man, in dem man eine kalkbeständige Farbe zunächst mit wenig Wasser verreibt und dann mit auf das dreifache Volumen verdünnter 33 grädiger Wasserglaslösung anmacht. Der Anstrich wird außerordentlich hart und kann durch einen Wasserglasüberzug auch Glanz erhalten.

Magnesiacement. — Mit diesem Namen belegt man mit Chlormagnesiumlösung angemachte Magnesia. Nach E. D. Weber<sup>1)</sup> haben bereits Deville und Bical die Wahrnehmung gemacht, daß frisch gebrannte Magnesia im Wasser ähnlich erhärtet wie Gyps. Man schlug daher vor, Dolomit ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ) so zu brennen, daß nur das kohlen-saure Magnesium zersezt werde, und das entstehende Gemisch ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ ) ähnlich wie Portlandcement zu verwenden, dessen mittelguten Sorten es nach Calvert gleichkommen sollte. Daß dies ein Irrthum war, hat Erdmenger nachgewiesen. Dagegen hat Sorel gezeigt, daß Magnesia, die völlig kohlen-säurefrei ist (10 Theile), mit einer 80 procentigen Lösung von  $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (6 Theile) und Wasser ( $\frac{1}{2}$  Theil) eine schnell erhärtende Mischung giebt, die nach völliger Erhärtung weitgehende Ansprüche an Härte und Festigkeit befriedigen kann. Die Ursache des Erhärtens beruht jedenfalls auf Bildung eines Magnesiumoxychlorids. Dem oben angegebenen Mischungsverhältnisse würde etwa die Gleichung:  $10 \text{MgO} + (\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}) + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2, 10 \text{MgO} + 10 \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Bei Auswaschen mit Wasser wird aber dieses sehr basische Magnesiumchlorid fast vollständig in ein Magnesiumhydroxyd umgewandelt; durch Kochen mit Wasser in  $2 \text{MgO}, 3 \text{H}_2\text{O}$ . Hierdurch

1) Chem. Znd. 14. 1891. S. 489.

geht der Zusammenhang des erhärteten Magnesiacement's verloren.

Nach Weber erhält man dagegen einen völlig wasser- und wetterbeständigen Magnesiacement, wenn man 100 Theile völlig kohlenstofffreie Magnesia mit 15 Theilen Kieselsäure höchst innig vermischt und die Mischung dann mit Wasser oder besser mit 90 Theilen einer 80 procentigen Lösung von  $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  annimmt. Die Kieselsäure muß aus gefälltem Kieselsäurehydrat durch gelindes Glühen dargestellt werden. Die Reaction des Erhärtens ließe sich für obige Mengenverhältnisse annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:  $20 \text{MgO} + 3 (\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}) + 2 \text{SiO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MgSiO}_3 + 3 \text{MgCl}_2 + 18 \text{MgO} + 26 \text{H}_2\text{O}$ . Durch Auswaschen mit Wasser geht der erhärtete Rückstand ganz in ein basisches Silicat über, ohne durch diesen Verlust an Chlormagnesium minder fest zu werden. Auch ist es vortheilhaft, diesen Magnesiacement mit Sand zu einem Mörtel zu vermischen. Der Cement soll auch seewasserfest sein.

### Blei.

Wir setzen die im vorigen Jahrgange begonnene Besprechung der Bleiverbindungen diesmal fort.

Bleinitrat. — Nach E. Baekeland zerfällt sich das Bleinitrat von  $205$  bis  $223^\circ$  ab; die Dissociationstemperatur bleibt bis  $357^\circ$  in langsamem Wachsen, während sie zwischen  $357$  und  $448^\circ$  sehr schnell steigt.<sup>1)</sup> Bei der Dissociation von Bleinitrat durch Wärme entsteht nicht sofort Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure, sondern vielmehr zuerst ein basisches Nitrat  $3 \text{PbO}$ ,  $2 \text{N}_2\text{O}_5$ , welches beständiger ist als das neutrale Nitrat. Hieraus entsteht weiter das noch basischere Nitrat  $3 \text{PbO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , welches bei  $357^\circ$  völlig beständig ist, und erst in höherer Temperatur findet der vollständige Zerfall unter Hinterlassung von Bleioxyd statt. Basische Bleinitrate sind schon früher auf anderem Wege erhalten worden. So stellte H. Klinger die Verbindung  $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$  her, indem er Cadmiumhydroxyd in heiße Bleinitratlösung oder Bleioxyd in heiße Cadmiumnitratlösung eintrug.<sup>2)</sup> Es ent-

1) Chem. Ztg. 14. 1890. Rep. S. 155.

2) Berl. Ber. 16. 1883. S. 997.

stand eine Ausscheidung, welche abfiltrirt wurde; aus dem Filtrate krystallisirte das basische Nitrat in weißen Nadeln aus. — A. J. Wackeman und H. L. Welt bezeichnen die folgenden basischen Nitrate als bekannt:  $\text{PbOHNO}_3$ ;  $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_5$  und  $10\text{PbO}, 3\text{N}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1)</sup> Athanasesco hat Bleinitratlösungen (1:1) im zugeschmolzenen Rohre auf 310 bis 320° erhitzt und hierbei prismatische Nadeln der Verbindung  $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$  erhalten.<sup>2)</sup> Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man Bleinitratlösungen mit Ammoniak kocht. Läßt man dagegen auf gepulvertes salpetersaures Blei längere Zeit concentrirte Ammoniaklösung einwirken, so bildet sich das basische Nitrat  $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{PbO}$ .

Bleiweiß. — Das Bleiweiß ist ein basisches Bleicarbonat, dessen Zusammensetzung meist der Formel  $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  oder  $(\text{OH}) - \text{Pb} - \text{CO}_3 - \text{Pb} - \text{CO}_3 - \text{Pb} - (\text{OH})$  entspricht. Die Darstellung von Bleiweiß verfolgt in der Regel den Weg, daß zuerst basisch essigsaures Blei  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2$  erzeugt und dieses dann durch ungenügende Mengen von Kohlensäure in das entsprechende basische Carbonat umgewandelt wird. Nach Barreswill finden dabei die folgenden Umsetzungen statt: 1)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}, \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; 2)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}, \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; 3)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}, \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{PbCO}_3 = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 2\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Es bliebe also eine Lösung von neutralem Bleiacetat übrig, die sofort wieder zu Reaction 1) verwendbar wäre. Die gewöhnlichen Arbeitsweisen sind die folgenden: 1) Holländische Methode, bei der in Töpfe, deren Boden mit Essig bedeckt ist, gerollte Bleibleche eingestellt und die lose verdeckten Töpfe dann in Mist, Lohe u. dergl. m. eingestellt werden, die bei der Fäulniß Wärme entwickeln und Kohlensäure liefern. Die verdunstende Essigsäure verwandelt das Blei oberflächlich in basisches Acetat, welches durch die Kohlensäure in basisches Carbonat übergeführt wird. Bei der Bildung des basischen Acetats wirkt die Luft mit. 2) Deutsche Methode: Blei-

1) Chem. Centralbl. 1887. S. 1342.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 13. 1895. p. 175.

platten werden in geheizten Kammern der Einwirkung von Luft, Wasser- und Essigsäuredampf und Kohlensäure ausgesetzt. 3) Französische Methode: Man leitet Kohlensäure in eine Lösung von basischem Bleiacetat (Bleiessig) ein. Die Methode hat den Vorzug, daß die Essigsäure nicht verloren geht, soll aber ein minder gut deckendes Bleiweiß geben. 4) Methoden ohne Verwendung von Essigsäure, z. B. Wechselwirkung zwischen Bleihydroxyd, Wasser und Kohlensäure. 5) Fällung durch Carbonate: man fällt das Bleiweiß aus dem basischen Acetat durch Soda, oder man läßt Carbonatlösung auf Bleihydroxyd einwirken u. s. w.

Bei der Bedeutung, welche Bleiweiß als am besten deckende weiße Malerfarbe besitzt, ist es erklärlich, daß fortwährend die alten Methoden Verbesserungsversuchen unterliegen und neue Darstellungsweisen erfunden werden. Wir können über dieselben nur ganz kurz berichten, da ihre Zahl Legion ist.

Nach der holländischen Methode (Voogensystem) zu arbeiten, ist unbequem, umständlich und kostspielig; man hat die Regelung der Arbeit nur wenig in der Hand, bekommt schlecht zu beseitigende Zwischenproducte und verliert die angewendete Essigsäure. Es ist daher auch über dieses Verfahren nichts neues zu berichten; höchstens könnte man hierher etwa das Verfahren von E. van den Hoff rechnen (D. R.-P. 81590), nach dem in horizontal gelagerte drehbare Fässer mit Essig befeuchtete Hobelspähne zu gleichem Volumen mit dünn gewalztem Blei gemischt eingefüllt und mit alkoholischer Flüssigkeit geschüttelt werden sollen. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs soll basisch essigsaures Blei entstehen, welches sich mit Kohlensäure umsetzt, die angeblich bei der Essigbildung aus Alkohol entsteht.<sup>1)</sup> Da hierbei aber gar keine Kohlensäure entwickelt wird, geht die Sache natürlich in der beschriebenen Weise nicht.

Für das deutsche Verfahren (Kammersystem) gelten ungefähr dieselben Ausstellungen, die am holländischen zu machen sind. Gleichwohl wird dasselbe, allerdings mit verschiedenen Verbesserungen noch vielfach angewendet. Neuerungen betreffen zunächst die Kammern selbst. Nach H. Kirberg sollen die Bleiplatten dachförmig über Latten gehängt werden, die man

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1318.



erschüttern kann; durch die Erschütterung soll das anhaftende Bleiweiß abgestoßen werden. Nach beendetem Proceß sollen ferner die Platten durch aus Brausen über sie strömendes Wasser rein gewaschen werden; hierbei kann das sonst für den Arbeiter so lästige und gesundheitschädliche Verstäuben von Bleiweiß nicht stattfinden (D. R.=P. 27398).<sup>1)</sup> J. Hermann schlägt vor, die in den Kammern horizontal gelagerten Latten an einem Ende mit Gelenken an den verticalen Gerüsttheilen zu befestigen, um so das bei Inbetriebstellung der Kammer nöthige Ausfuchen und Wiederauslegen der beim Entleeren herabgenommenen Latten zu vermeiden; dieses ist nämlich zeitraubend und des auffliegenden Staubes wegen gesundheitschädlich (D. R.=P. 68330, 74719).<sup>2)</sup>

— In eigenthümlicher Weise will E. B. Gardner den Betrieb der Bleiweißkammern regeln: es soll nämlich durch den Kohlen- säureentwickler Luft getrieben und nach dem Waschen des Gasgemisches dieses mit dem Dampfstrahlgebläse in eine Röhre geblasen werden, in welche ein Gemisch aus Essig- und Salpetersäure einläuft. Dasselbe wird durch den Gasstrahl verstäubt und tritt mit diesem in die Kammer ein (D. R.=P. 36319).<sup>3)</sup> Unpraktisch ist der Vorschlag von A. Torfinton, zerkleinertes mit verdünnter Essigsäure befeuchtetes Blei bei 32° den Dämpfen von Essigsäure und den Verbrennungsgasen von Steinkohle auszusetzen, da die letzteren filtrirt werden müßten; denn sonst würden Ruß und trockne Destillationsproducte in das Bleiweiß gelangen.<sup>4)</sup>

Die meisten Neuerungen hat das französische Verfahren aufzuweisen, das allerdings auch das bequemste ist. Freilich besitzt es nach A. Larson eine ganze Reihe von Mängeln.<sup>5)</sup> Als Hauptnachtheil ist zu bezeichnen, daß bei ungleich concentrirter Lösung des basischen Bleiacetats das Bleiweiß verschieden locker ausfällt. Das Bleiweiß, welches aus einer Lösung von 1.175 Dichte ausfällt, nimmt ungefähr das halbe Volumen von dem ein, welches aus Lösungen mit der Dichte 1.025 niedergeschlagen wird. Bei Laugen über einem

1) Chem. Ind. 7. 1884. S. 254.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 1006. — 18. 1894. S. 885.

3) Dingl. polyt. Journ. 261. 1886. S. 443.

4) Chem. Ztg. 16. 1892. S. 575.

5) Berg- und Hüttenm. Ztg. 52. 1893. S. 282.

specifischen Gewichte von 1.14 bis 1.15 wird der Bleiweißschlamm auch zähe und klebrig und läßt sich schlecht rein waschen. Ferner darf die Kohlensäure nicht länger eingeleitet werden, als eben nöthig; verlängertes Einleiten macht das Bleiweiß körnig und verschlechtert seine Deckkraft. Dagegen wechseln Zusammensetzung und Deckkraft des Bleiweißes nicht wesentlich mit der veränderten Concentration der Lösung von basischem Bleiacetat; selbst die größere oder geringere Basicität des basischen Acetats hat geringen Einfluß darauf. Aus warmer Lösung fällt weniger Bleiweiß als aus kalter von gleicher Stärke, namentlich wenn die Concentration groß ist. — Eine besondere Einrichtung des Fällapparats, in welchem die Lösung des basisch essigsauren Bleies mit Kohlensäure in Wechselwirkung tritt, hat H. G. Blyth angegeben (D. R.-P. 33012).<sup>1)</sup> Darnach soll das geschlossene Fällungsgefäß im oberen Theile eine Filterwand enthalten, durch welche die erschöpfte Flüssigkeit ununterbrochen abfließt, um von neuem zur Bleiessigbereitung benutzt werden zu können. Im unteren Theile des Fällungsgefäßes sammelt sich das Bleiweiß an. Dieser Theil ist abschraubbar behufs bequemer Entleerung. — Besondere Darstellungsweisen von Bleiessig sind mehrfach empfohlen worden.<sup>2)</sup> So will R. W. E. Mac Ivor Bleioxyd in einer 20 procentigen Lösung von essigsaurem Ammon auflösen:  $2 \text{PbO} + 2 \text{CH}_3\text{COONH}_4 = [(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{Pb}(\text{OH})_2] + 2 \text{NH}_3$ . Das Ammoniak soll in Lösung bleiben, so daß beim nachherigen Einleiten von Kohlensäure aus ihm und der freiwerdenden Essigsäure sich Ammoniumacetat zurückbildet. Eine Fabrik, welche nach diesem Verfahren arbeitet, ist in Northfleet begründet worden. H. B. Condy will granulirtes Blei abwechselnd mit Essigsäure und Luft in Berührung lassen, bis die Lösung die Dichte 1.145 besitzt. E. Waller und Ch. A. Sniffin schlagen vor, bleicarbonathaltige Erze mit Lösungen von neutralem Bleiacetat zu kochen, bis basisches Bleiacetat entstanden ist. W. Smith und W. Elmore führen das Verfahren von Mac Ivor unter Druck in der Wärme durch und wollen hierbei ein dreibasisches Bleiacetat gewinnen (D. R.-P. 71144). — Auch besondere

1) Chem. Ind. 9. 1886. S. 20.

2) Chem. Ztg. 14. 1890. S. 99. 739. — 15. 1891. S. 1560.  
— 16. 1892. S. 536. — 17. 1893. S. 1636.

Fällungsarten sind vielfach in Vorschlag gekommen.<sup>1)</sup> A. C. Bradley läßt einen Bleiessig mit 10 bis 11% Acetatgehalt in niedriger Flüssigkeitsschicht langsam fortlaufen und bei 49° C hierauf die Kohlensäure einwirken. W. Smith und W. Elmore finden eine fractionirte Fällung des Bleiessigs durch Kohlensäure empfehlenswerth; da zum Schlusse nicht mehr basisches Carbonat, sondern neutrales, dazu auch Kupfer- und Eisenverbindungen niedersinken, soll vor Eintritt dieser Periode die Zuleitung von Kohlensäure unterbrochen und zunächst das reine Bleiweiß gesondert weggenommen werden. James empfiehlt, Bleioxyd in Essigsäure zu lösen und dann bei 77 bis 99° Kohlensäure unter Druck einwirken zu lassen. Das Product soll dann bei 88—99° getrocknet und, wenn nöthig, mit Wasserstoffsuperoxyd völlig weißgemacht werden. Auch E. Waller und Ch. A. Sniffin halten die Fällung unter Druck für besonders vortheilhaft. Etwas neues ist damit allerdings nicht gefunden, denn die Fällgefäße sind schon immer geschlossen gewesen, so daß also der Druck der Kohlensäure darin herrscht. Die beiden zuletztgenannten Erfinder wollen neuerdings bleicarbonathaltige Erze mit Essigsäure zersetzen und die dabei entweichende Kohlensäure sammt Condenswasser auffangen, beide aber zur Fällung des basischen Bleiacetats verwenden, und zwar zur Fällung unter Druck (D. R.=P. 71120, 72888). — Von besondern Verfahren, die aber zur französischen Methode zu rechnen sind, seien die folgenden beiden genannt. Nach R. Matthews und J. Road soll Bleioxyd mit Wasser zu einem Brei vermahlen und dieser der Einwirkung von Essigsäure und Glycerin ausgesetzt werden. Die entstehende Lösung wird abfiltrirt und mit Kohlensäure gefällt. Der Glycerinzusatz soll das Absitzen der milchigen Massen verhindern und dem Bleiweiß größere Deckkraft verleihen, was unbedingt zu bezweifeln ist. (D. R.=P. 76236).<sup>2)</sup> — J. S. Mac Arthur will Bleioxyd in kochenden Lösungen weinsaurer Alkalien auflösen und die so erhaltenen Lösungen heiß mit Kohlensäure fällen. Die Lösung der Tartrate soll nur 1 bis 2 procentig sein (D. R.=P. 83626).<sup>3)</sup>

1) Chem. Ztg. 14. 1890. S. 1206. — 16. 1892. S. 730. 1159. — 17. 1893. S. 71. 1368. 1568. — 18. 1894. S. 226.

2) Ebendas. 18. 1894. S. 1247.

3) Ebendas. 19. 1895. S. 1964. 2168.

Welchen Vortheil die Anwendung des weinsauren, statt des essigsauren Bleis bietet, vergißt der Erfinder anzugeben.

Auch die Methode der Fällung durch Carbonate hat einige Neuerungen aufzuweisen. An erster Stelle zu erwähnen ist das Verfahren von J. Löwe (D. R.=P. 42307), über welches J. Bauer berichtet.<sup>1)</sup> Aus Lösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Blei wird in der Kälte oder in mäßiger Wärme durch eine Mischung aus Soda und doppeltkohlen-saurem Natron eine Fällung von neutralem kohlen-saurem Blei erzeugt; in Lösung bleiben nur essigsaures oder salpetersaures Natrium. Den ausgewaschenen Niederschlag arbeitet man dann mit Bleiessig in schwachem Ueberschusse durch, wobei Bleiweiß entsteht. Nach dem Absitzen zieht man die klare Flüssigkeit ab; sie enthält Bleizucker und wird durch Kochen mit Bleiglätte wieder in Bleiessig verwandelt. Das Bleiweiß ist rein weiß, von bester Deckkraft und besitzt stets die Zusammensetzung  $2PbCO_3, Pb(OH)_2$ . Da durchweg naß gearbeitet wird, hat das Verfahren auch große hygienische Vortheile. — E. W. Dahl will Blei durch abwechselnde Einwirkung von verdünnter Essigsäure und Luft in eine Lösung überführen, die basisches und neutrales Bleiacetat enthält und diese Lösung dann mit Alkalicarbonat fällen; dagegen glaubt E. Waller zum Ziele zu gelangen, indem er bleicarbonathaltige Erze mit einer Lösung von essigsaurem Ammon erhitzt und die entstehende Lösung mit dem bei ihrer Herstellung abdestillirenden kohlen-sauren Ammon ausfällt (D. R.=P. 74132).<sup>2)</sup>

Auch die alte Methode von Payen, bei der Bleisulfat durch Kochen mit Lösung von kohlen-saurem Ammon in Bleiweiß umgewandelt werden soll, hat mehrere Neuauslagen erlebt.<sup>3)</sup> W. E. Blankin-sop und J. M. Lyte verwenden basisches Bleisulfat und lassen Magnesium- oder Natriumcarbonat in geringem Ueberschusse darauf einwirken. P. Bronner erwärmt Bleisulfat mit so viel Natronlauge, daß  $2PbSO_4, Pb(OH)_2$  oder  $3PbSO_4, Pb(OH)_2$  entsteht, und erhitzt diese Verbindungen dann mit Sodalösung (D. R.=P. 52562). Zeitler und

1) Dingl. polyt. Journ. 270. 1888. S. 331.

2) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 771. — 18. 1894. S. 611.

3) Ebendas. 14. 1890. S. 238. 1004. — 15. 1891. S. 1676, 1718. — 16. 1892. S. 284. Rep. S. 317. — 17. 1893. S. 656.

Nauhardt drehen den Spieß um und stellen erst aus Bleisulfat und Soda das neutrale Bleicarbonat her, welches sie sodann durch Natronlauge in Bleiweiß umwandeln wollen (D. R.=P. 61237). Dabei sollen namentlich auch Fabrikationsabfälle, die im wesentlichen aus Bleisulfat bestehen, aufgearbeitet werden. Dasselbe Verfahren wendet auch H. N. Warren an, um aus Bleiglanz Bleiweiß zu gewinnen; den Bleiglanz will er mit Chilisalpeter und Schwefelsäure erhitzen und als Nebenproduct Natriumnitrit gewinnen. A. Honman und B. Bulliez endlich wollen Bleisulfat in Natronlauge oder in essigsaurer Ammonlösung auflösen und die heiße Lösung durch Soda fällen. Keines der angeführten Verfahren hat Aussicht auf technische Verwerthung, zumal es schwer ist, auf diesem Wege ein brauchbares Bleiweiß zu erzielen.

Neu sind die Versuche zur Darstellung von Bleiweiß auf elektrolytischem Wege. Man hat verschiedene Wege angewendet. Der erste ist der von E. B. Gardner versuchte, nämlich der, metallisches Blei mit einem elektronegativeren Körper, wie Graphit, Kohle, Koks, Platin u. s. w. in eine warme Lösung von essigsauerm Blei, Essigsäure oder Salpetersäure zu bringen. Es entsteht eine galvanische Kette, die Bildung von Bleihydroxyd und dann von basischem Bleisalz im Gefolge hat. Kohlensäure verwandelt die löslichen basischen Salze in unlösliches Bleiweiß. Die Ausführung des Verfahrens ist auch noch in anderer Weise zu machen (D. R.=P. 25239, 34616).<sup>1)</sup> Weiter wird die Anwendung des elektrischen Stromes behufs Elektrolyse von Salzlösungen mit Bleipolen in Vorschlag gebracht. M. Roth und G. Sylvester wenden Lösungen von essigsauerm Natrium an, wobei am positiven Pole Bleiacetat, am negativen Natron entsteht. Durch Wechselwirkung zwischen beiden Producten der Elektrolyse fällt Bleihydroxyd, das durch Kohlensäure in Bleiweiß übergeführt werden soll.<sup>2)</sup> Ferranti und Noad ziehen eine Lösung von essigsauerm Ammoniak zur Elektrolyse vor. Die Kathoden- und Anodenflüssigkeit sind durch Diaphragmen getrennt; das entstehende Ammoniak wird durch Kohlensäure in das Carbonat verwandelt, worauf man mit

1) Chem. Ind. 7. 1884. S. 44. — 9. 1886. S. 122.

2) Dingl. polyt. J. 252. 1884. S. 372.

diesem die Bleiacetatlösung fällt (D. R.=P. 69044).<sup>1)</sup> Eine dritte Methode endlich nimmt salpetersaure Alkalien in Lösung als elektrolytisches Bad. So will T. D. Bottome Gemische aus gleichen Theilen Chile- und Ammoniaksalpeter zu einer ziemlich concentrirten Lösung in Wasser bringen, die Lösung mit Kohlensäure sättigen und nun unter Verwendung von Bleielektroden elektrolysiren. Es soll hierbei sofort Bleiweiß entstehen; doch muß während des Processes fortgesetzt Kohlensäure zugeleitet werden. Pro Pferdekraft sollen täglich 152 Pfund engl. Bleiweiß erzeugt werden können.<sup>2)</sup> Dieses Verfahren wurde an J. B. Tibbits patentirt (D. R.=P. 54542, 80779) und soll auch zur Herstellung von gefärbtem Bleiweiß brauchbar sein; man braucht nur das Bad mit einem Theersfarbstoff zu versetzen. Ganz ähnlich ist übrigens auch das französische Patent von Manent beschaffen, während das Verfahren von A. B. Browne dem oben beschriebenen von Roth und Sylvester gleicht, nur daß vom Alkalinitrat ausgegangen wird; nach H. P. Williams soll hierbei übrigens das Bleihydroxyd durch Kochen mit Wasser und Natriumbicarbonat in Bleiweiß verwandelt werden.<sup>3)</sup> Aussicht auf Erfolg im Großbetrieb dürfte keines der verschiedenen Verfahren besitzen.

Bleiweiß auf trockenem Wege herzustellen empfiehlt W. Aetrop und F. S. Barker.<sup>4)</sup> Darnach soll geschmolzenes Blei mit geschmolzenem Alkalicarbonat sorgfältig vermischt, das Gemisch dann aber auf ein Cementpflaster ausgegossen und nach dem Erstarren zeitweilig mit Wasser befeuchtet werden. Nach 48 Stunden wäscht man mit Wasser aus, wobei Bleiweiß zurückbleibt, dagegen Lauge und Alkalicarbonat in Lösung abfließen. Eine praktische Bedeutung hat das Verfahren natürlich nicht.

Was die Constitution von Bleiweiß anlangt, so ist man hierüber getheilter Ansicht. Gewöhnlich nimmt man mit Hochstetter die Formel  $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  als die

1) Chem. Ztg. 16. 1892. S. 1925. — 17. 1893. S. 1038. 1212.

2) Scient. American 63. 1890. p. 86 Chem. Ztg. 15. 1891. S. 80. — 19. 1895 S. 908.

3) Chem. Ztg. 16. 1892. S. 353. — 17. 1893. S. 689. — 19. 1895. Rep. S. 535.

4) Ebendas. 16. 1892. S. 844.

richtige an, eine Zusammensetzung, die auch das Mineral Hydrocerusit besitzt. Aber es kommen auch wesentlich anders zusammengesetzte Bleiweißsorten in den Handel; so z. B.  $3\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $3\text{PbCO}_3 + 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $5\text{PbCO}_3 + 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $3\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  u. s. w. Es hat dies zu der von Wigner und Harland aufgestellten Theorie geführt, das Bleiweiß sei nur eine Mischung von Bleicarbonat und Bleihydroxyd in verschiedenen Verhältnissen. Vielleicht wäre auch an eine Mischung der Verbindung  $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  bald mit  $\text{PbCO}_3$ , bald mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  zu denken. Das Wahrscheinlichste ist indessen, daß thatsächlich das Bleicarbonat je nach der Art der Darstellung verschieden basisch ausfällt. L. Bourgeois hat z. B. gezeigt, wie man das neutrale Bleicarbonat und wie man das basische Carbonat  $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  in krystallisirter, also sicher einheitlicher Form darstellen kann.<sup>1)</sup> Das neutrale Carbonat entsteht in ziemlich langen Nadeln von der Krystallform des Minerals Cerusit, wenn man Bleicarbonat im zugeschmolzenen Rohre mit einer Lösung von Ammoniumnitrat auf 150 bis 180° erhitzt. Läßt man dagegen in ähnlicher Weise Ammoniumcarbonat und Bleiessig aufeinander wirken (130°), so entstehen Krystalle von künstlichem Hydrocerusit, kleine glänzende Blättchen. Nach Bourgeois besteht jedes Bleiweiß aus Mischungen von Cerusit und Hydrocerusit, welche man mikroskopisch von einander unterscheiden kann, eine Behauptung, die ich aus eigener Erfahrung als falsch bezeichnen muß; vielmehr erscheinen alle Bleiweißsorten unter dem Mikroskop gleichartig körnig. Auch würde krystallinisches Bleiweiß wahrscheinlich schlecht decken, und gerade durch seine Deckkraft zeichnet sich das Bleiweiß aus.

**Bleisulfat.** — Eine mehrfach vorgeschlagene Methode zur Darstellung von Bleisulfat ist die, das Schwefelblei zu verdampfen und den Dampf durch Zumischung von Luft zu Sulfat zu oxydiren. Die Dämpfe sollen dann behufs Niederschlagung des beigemischten schwefelsauren Bleis nach J. B. Hannay (D. R.-P. 53093) durch Wasser geleitet werden. Oder man röstet den Bleiglanz (der silberfrei sein muß) und verdichtet den „Blei-rauch“, in der Hauptsache Bleisulfat, in Condensatoren, worauf man es nach dem Verfahren der Non Poisonous White Lead Co.

1) Bull. Soc. Chim. 47. 1887. p. 81. — 50. 1888. p. 83.

in Possil Park bei Glasgow mit verdünnter Schwefelsäure wäscht, um vorhandenes Dryd noch in Sulfat zu verwandeln (D. R.=P. 53093, 77122).<sup>1)</sup> Die Art und Weise wie A. Macdonald im Converter aus Bleiglanz Bleisulfat bereiten will, ist schon im vorigen Jahrgange (Seite 299) besprochen. — Von anderer Seite wird der Weg eingeschlagen, das Blei zu lösen und dann mit Schwefelsäure zu fällen. So will H. Pennington Lösung von essigsaurem Blei unter Rühren mit Schwefelsäure versetzen, das Acetat aber durch Benetzen von Bleiabfällen mit Essig, abwechselnd mit Lagerung in Luft darstellen<sup>2)</sup>. — Das Bleisulfat wird als Ersatz für Bleiweiß verwendet, besitzt aber nicht die Deckkraft des letzteren.

Bleihyposulfit und =trithionat. — Eine Untersuchung dieser Salze ist von J. Fogh ausgeführt worden.<sup>3)</sup> Mischt man verdünnte Lösungen von Bleiacetat und unterschwefligsaurem Natrium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), so fällt unterschwefligsaures Blei krystallinisch aus:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{PbS}_2\text{O}_3$ . Letzteres Salz wäscht und trocknet man bei niedriger Temperatur. Es löst sich vollständig im Ueberschuß der Natriumhyposulfitlösung; die Lösung giebt auf Alkoholzusatz zwei Schichten, deren specifisch schwerere bei erneuter Zugabe von Alkohol zu einer amorphen Masse von wechselnder Zusammensetzung erstarrt. Wird dagegen die verdünnte wässrige Lösung mit verdünntem Alkohol versetzt, so entsteht ein weißer, erst gallertartiger, später krystallinischer Niederschlag von  $\text{PbS}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , der sich in Wasser kaum, leichter in einer Natriumacetatauslösung auflöst. Durch trocknes Erhitzen zerfällt das Bleihyposulfit in Bleisulfid, Bleisulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd:  $2\text{PbS}_2\text{O}_3 = \text{PbS} + \text{PbSO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2$ . Wird das Salz dagegen längere Zeit mit Wasser gekocht, so scheidet sich Schwefelblei aus und es entsteht eine Lösung von trithionsaurem Blei:  $2\text{PbS}_2\text{O}_3 = \text{PbS} + \text{PbS}_3\text{O}_6$ . Letzteres Salz kann man auch bei Fällung einer gesättigten Bleiacetatlösung durch Kaliumtrithionat erhalten, und zwar in Form feiner Nadeln, die sich in Wasser wenig lösen; die verdünnte wässrige Lösung kann ohne Zersetzung

1) Chem. Ztg. 14. 1890. S. 1370. — 17. 1893. S. 138. — 18. 1894. S. 931. 1569. — Chem. Centralbl. 1893<sup>2</sup>. S. 301.

2) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 803. — 16. 1892. S. 424.

3) Compt. rend. 110. 1890. p. 522, 524, 571.



gekocht werden. In Natriumhyposulfitlösung ist Bleitritlionat löslich. Beim trocknen Erhitzen oder beim Eindampfen der Lösung zerfällt es sich.

**Bleiphosphat.** — Nach L. Duvrard<sup>1)</sup> löst geschmolzenes metaphosphorsaures Kalium Bleioxyd leicht auf. Kocht man die Schmelze mit Wasser aus, so hinterbleiben farblose durchsichtige Krystalle von  $2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Dieses Bleipyrophosphat ist schmelzbar und leicht löslich in verdünnten Säuren. Auch Natriummetaphosphat ergiebt beim Verschmelzen mit viel Bleioxyd in höheren Temperaturen die gleiche Verbindung; bei weniger Bleioxyd und minder hoher Temperatur entsteht dagegen die Verbindung  $8\text{Na}_2\text{O}, 10\text{PbO}, 9\text{P}_2\text{O}_5 = 4\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in durchsichtigen Blättchen. Durch Verschmelzen von Bleioxyd mit den Pyrophosphaten oder Metaphosphaten von Kalium oder Natrium wurden die Salze  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5 = \text{K}_2\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_2$ , ein Kaliumbleioorthosphosphat, und  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{PbO}, \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_2$ , das entsprechende Natriumbleioorthosphosphat erhalten, ersteres als durchsichtige krystallinische Masse, letzteres in glänzenden kleinen Prismen.

**Bleiphosphit und -pyrophosphit.** — Setzt man zu essigsaurem Blei in wässriger Lösung in nicht ganz ausreichender Menge eine Lösung von saurem phosphorigsaurem Natrium, so erhält man nach L. Amat<sup>2)</sup> in der Kälte eine krystallinische Ausscheidung von  $\text{PbHPO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Dieses Salz kann bei  $100-110^\circ$  getrocknet werden, wird aber durch Wasser zerfällt. Das neutrale phosphorigsaure Blei ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in einer concentrirten Lösung von phosphoriger Säure auf. Bei Abkühlung dieser Lösung scheiden sich glänzende Krystalle des zweifach sauren phosphorigsauren Bleis  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$  ab, die sich in Berührung mit Wasser zersetzen und beim Erhitzen im luftleeren Raum bei  $140^\circ$  in das Pyrophosphit  $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$  übergehen (abgeleitet von der pyrophosphorigen Säure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ). Das Salz ist in Wasser unlöslich, wird von demselben aber allmählich zerfällt.

**Bleichromat.** — Krystallisirtes Bleichromat, welches

1) Compt. rend. 110. 1890. p. 1335.

2) Ebendas. p. 901.

dem natürlichen Crocoit gleicht, hat L. Bourgeois hergestellt<sup>1)</sup>, indem er gefälltes Bleichromat mit verdünnter Salpetersäure kochte, dekantirte und noch heiß abfiltrirte. Aus dem Filtrat scheiden sich Kryställchen von  $\text{PbCrO}_4$  ab. Noch schönere Krystalle erhält man beim Erhitzen der gesättigten Lösung von  $\text{PbCrO}_4$  in heißer Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf  $150^\circ$ ; bei langsamer Abkühlung bilden sich schöne Krystalle von der Dichte 6.29. Lachaud und Lepierre haben krystallisirtes basisches Bleichromat durch Lösen von Bleichromat in heißer Natron- oder Kalilauge erhalten<sup>2)</sup>; bei langsamer Abkühlung scheiden sich prismatische Nadeln der Zusammensetzung  $\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$  und von gelborangener Farbe ab, während Kaliumchromat in Lösung geht. War die verwendete Kalilauge dagegen sehr concentrirt, so findet Ausscheidung von Bleioxyd in grünlich grauen Blättchen statt. Durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien zersetzt man das Bleichromat ebenfalls vollständig nach der Gleichung  $\text{PbCrO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2 + \text{PbO}_2$ . Durch Kochen mit wässriger Chromsäure kann man das Bleichromat in Krystallen erhalten. Durch Schmelzen des Bleichromats mit Kochsalz entstehen zwei krystallinische Verbindungen, eine tiefrothe von der Formel  $2\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$  und eine gelborangene von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_4\text{Cr}_5\text{O}_{16}$ . — Sehr umfassende Beiträge zur Technik der Chromfarben hat E. D. Weber geliefert.<sup>3)</sup> Es wird zunächst die Herstellung des Bleizuckers aus Bleiglätte und Essigsäure beschrieben, sodann die Verwendung des billigeren Bleinitrats, des Bleichlorids und des basischen Bleiacetats besprochen. Auch der Darstellung von Chromgelb aus Bleiweiß und aus Bleisulfat wird gedacht. Am theuersten stellt sich die Chromgelbfabrikation aus Bleizuckerlösung, daher man heute fast ausschließlich vom Bleinitrat ausgeht. Die anderen Methoden sind zwar billiger, aber in der Ausführung nicht einfach genug. Die Einrichtung der Rührwerke und Fällbottiche, die Verwendung von Filterpressen bei Fabrikation von Chromgelb en pâte, die wichtigen Trockeneinrichtungen für die fertige Farbe finden sachgemäße Darstellung.

1) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 47. 1887. p. 883.

2) Ebendas. (3) 6. 1891. p. 230, 235.

3) Dingl. polyt. Journ. 279. 1891. S. 139, 210, 232, 284. — 282. 1891. S. 138, 183, 206.

Besonders interessant sind die Mittheilungen über die Chemie der Bleichromate. Die einfachste Darstellungsgleichung wäre:  $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{PbCrO}_4 + 2 \text{KNO}_3 + 2 \text{HNO}_3$ . Der so erzeugte Niederschlag ist feurig schwefelgelb; aber er muß sehr schnell ausgewaschen und sehr vorsichtig getrocknet werden, sonst schlägt die Farbe um, d. h. wird dunkel orangegelb und liefert bei der Verwendung einen schmutzig ledergelben Anstrich. Dieses Umschlagen ist wahrscheinlich auf eine physikalische Veränderung des Bleichromats zurückzuführen, etwa auf ein Krystallinischwerden desselben. Um die Farbenänderung zu vermeiden, ist Arbeit in der Kälte mit verdünnten Lösungen und überschüssigem Bleisalz, sowie kräftiges Rühren besonders wirksam. Auch die Mitverwendung angemessener Mengen von Soda, welche die frei werdende Säure neutralisirt, hat sich als vortheilhaft erwiesen. Besonders helle Chromate erzeugt man übrigens durch gleichzeitige Fällung des weißen Bleisulfats; dabei soll ein Bleisulfochromat entstehen. Viel geringere Schwierigkeit bereitet die Herstellung von Chromorange, also von basisch chromsaurem Blei. Das Chromgelb verwandelt sich durch Einwirkung von Alkalien in die orangenen und rothen basischen Chromate, wobei die Concentration der Laugen von entschiedenerem Einflusse ist, als die Menge des vorhandenen Alkalis. Die Reactionsgleichung wäre:  $2 \text{PbCrO}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{PbCrO}_4, \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; doch stellt die Technik nur ausnahmsweise so basische Chromate her und arbeitet überhaupt in anderer Weise, um dem in der Bildung von Natriumchromat liegenden Chromsäureverlust vorzubeugen. So geht sie z. B. vom basischen Bleiacetat aus oder verwandelt Bleisulfochromate durch Natronlauge in das basische Chromat und Natriumsulfat. — Die weiteren Darlegungen der wichtigen Abhandlung von Weber beziehen sich auf Zinkchromat, andere Chromfarben, Mischungen von Chromgelb und Berliner Blau u. s. w. und sind also hier nicht zu besprechen. Nur eine interessante Beobachtung sei nachgetragen, nämlich die, daß das Umschlagen des Chromgelbs dadurch vermieden werden kann, daß man mit ihm eine kleine Menge weinsaures oder citronensaures Blei ausfällt. Das geschieht durch Zusatz von etwas Wein- oder Citronensäure zur Bleisalzlösung und darauf folgende Fällung; wahrscheinlich wird die organische Säure durch frei werdende Chromsäure oxydirt, so

daß letztere nicht schädigend auf die Farbe des gefällten Chromats einwirken kann. — Entgegen der gewöhnlichen Anschauung, die das Chromgelb zu den giftigen Farben rechnet, hält R. B. Lehmann<sup>1)</sup> eine acute Vergiftung durch Chromgelb für ausgeschlossen, glaubt dagegen auch, daß diese Farbe nicht für Gegenstände des täglichen Gebrauchs verwendet werden sollte, da alsdann eine chronische Bleivergiftung möglich sei.

**Bleisulfid.** — Die Einwirkung des Bleisulfids auf Metallchloride hat A. Levallois studirt<sup>2)</sup>, und zwar indem er beide mit Wasser oder Alkohol verrieb. Er hat gefunden, daß dabei im allgemeinen Sulfchloride entstehen. Beim Erhitzen des Bleisulfids mit Wasser und Metallchlorid im zugeschmolzenen Rohre auf  $160^{\circ}$  tritt dagegen mitunter Wechselerzeugung ein. F. Parmentier hat dagegen das Bleisulfochlorid untersucht, welches sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Bleilösung bildet.<sup>3)</sup> Es hat die Zusammensetzung  $PbS, PbCl_2$  und bildet, in richtiger Weise bereitet, einen wenig beständigen zinnoberrothen Niederschlag. In ähnlicher Weise wurde auch ein Bleisulfobromid als gelborangener Niederschlag und ein Bleisulfiodid von gleicher Färbung erhalten. Das letztere Salz stellte B. Lehner als ziegelrothen Niederschlag durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jodblei in Jodkalium her; es soll die Zusammensetzung  $PbS, 4PbJ_2$  besitzen.<sup>4)</sup> — Nach A. Gautier und L. Hallopeau wird Blei bei Rothgluth durch Schwefelwasserstoff in glänzende regelmäßige Würfel von Schwefelblei verwandelt.<sup>5)</sup> Bei hellster Rothgluth bilden sich mitunter am Ende der Röhre bräunlich gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen entflammen und zu  $SO_2$  und einem weißlichen Rückstand verbrennen. Dieser Körper scheint aus einem Bleisulfocarbonat zu bestehen, in welchem Falle aber doch Kohlenstoff oder eine Verbindung desselben vorhanden gewesen sein müßte. — A. Lodin hat sich mit der Verflüchtigung von Schwefelblei beschäftigt.<sup>6)</sup>

1) Chem. Centralbl. 1893<sup>1</sup>. S. 1036.

2) Compt. rend. 96. 1883. p. 1666.

3) Ebendas. 114. 1892. p. 298.

4) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 198.

5) Compt. rend. 108. 1889. p. 1113.

6) Ebendas. 120. 1895. p. 1164.

Dieselbe findet bei  $860^{\circ}$  sowohl im Kohlen säure-, wie im Stickstoffstrome fast vollständig statt. Im ersten Falle tritt Oxidation des Bleisulfids ein; im zweiten jedoch Verdampfung ohne Schmelzung oder chemische Veränderung. Bleiglanz schmilzt vielmehr erst bei  $930$  bis  $940^{\circ}$ . Im Stickstoffstrome setzen sich Schwefelblei und Bleioxyd nach der Gleichung  $PbS + 2 PbO = SO_2 + 3 Pb$  schon bei  $720^{\circ}$  um, während Schwefelblei und Bleisulfat bei  $820^{\circ}$  die Reaction  $PbS + PbSO_4 = 2 Pb + 2 SO_2$  ergeben. Wenn Bleiglanz auch erst bei  $935^{\circ}$  schmilzt, so verflüchtigt er sich doch schon bei viel niedrigerer Temperatur. Es ist also durchaus nicht richtig, wenn Hannay die Bildung einer besonderen flüchtigen Verbindung  $PbS_2O_2$  annimmt (vergl. Jahrb. XXXI, 1895 S. 299); ebenso erfolgt die Wechselwirkung zwischen Schwefelblei und Bleisulfat nicht in der von Hannay angegebenen Weise, sondern nach oben formulirter Gleichung.

## Eisen.

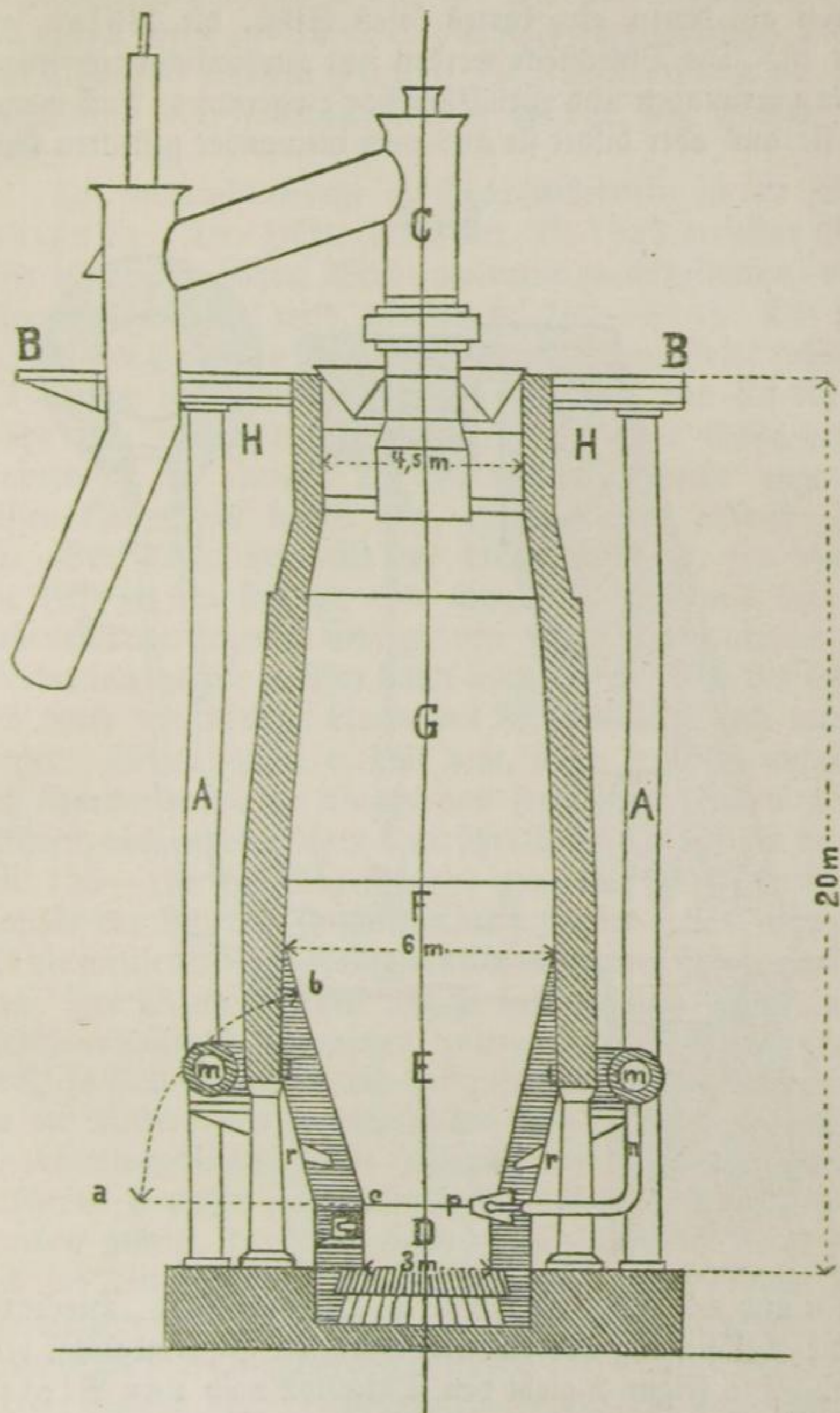
In der Metallurgie des Eisens zeigt sich das Bestreben, veraltete Arbeitsweisen oder Einrichtungen gegen bessere zu vertauschen oder brauchbare Methoden zur höchsten Leistungsfähigkeit auszugestalten. Wirthschaftlich ungünstige Verhältnisse zwingen dazu, auf möglichste Herabsetzung der Selbstkosten hinzuwirken. Kessel- und Maschinenbetrieb werden genau controlirt und wirksame Condensationsanlagen centraler Wirkung eingeführt; die Maschinen selbst sind sehr vervollkommnet worden. Auf die Transporteinrichtungen, namentlich bei weit auseinanderliegenden Arbeitsstellen, wird großer Werth gelegt; hier und da wird die elektromotorische statt der Dampfkraft in Anspruch genommen. Die Fabrikation selbst unterliegt einer fortwährenden mechanischen und chemischen Controle. Wichtige theoretische Arbeiten liegen vor und beginnen, auch die Praxis zu beeinflussen. Neue Eisensorten gewinnen ausgebreitete Verwendungsgebiete, was namentlich vom Flußeisen gilt. Aus der Fülle des literarischen Materials soll im folgenden einiges Wichtige hervorgehoben werden.

Gewinnung des Roheisens. — Stärkere Gebläse, höhere Erhitzung des Windes, bessere Erztransporteinrichtungen, besonders geeignete Construction des Ofens selbst, und beim Betriebe genaueste Zeitausnutzung, geringster Brennstoffverbrauch, sorgfältige chemische Verfolgung des Processes, — das sind etwa

die Punkte, auf die man bei Gewinnung des Roheisens sein Hauptaugenmerk richtet. Nach van Bloten<sup>1)</sup> ist die Roheisenerzeugung von Deutschland und Luxemburg von 3 380 806 Tonnen im Jahre 1882 bis auf 4 986 003 Tonnen im Jahre 1893 angestiegen. Daran sind sowohl der gestiegene Roheisenbedarf Deutschlands wie auch technische Fortschritte im Hochofenbetriebe mitwirkende Ursachen. Die Neuerungen in der Roheisenerzeugung bestehen in Vergrößerung und besserer Construction der Hochöfen, besserer Winderhitzung und Construction der Gebläsemaschinen, besserer Ausnutzung der Hochofengase u. s. w. Während 1882 die Oefen nur 16—18 m hoch und im Kohlensack 5 m weit waren, sind die betreffenden Dimensionen heute 20—22 m und 6 m, und man zieht die in der schematischen Figur 1 (nach Dammer) wiedergegebene schlanke Gestalt ohne scharfe Uebergänge für den Hochofen anderen Formen vor. Der Kastenwinkel  $\alpha$   $\epsilon$   $b$  beträgt 72—76° und bewirkt in Gemeinschaft mit dem großen Gestellquerschnitt (3 m und mehr) einen gleichmäßigen Niedergang der Beschickung des unteren Hochofentheils, was sehr wesentlich zu hoher Production beiträgt. Oefen von 20 m Höhe und 6 m Weite im Kohlensack  $F$  liefern täglich 80—100 Tonnen graues oder 100—160 Tonnen weißes Roheisen. Der Hochofenschacht  $G$  selbst wird ganz frei ohne jedes Raubgemäuer aufgestellt und nur durch eiserne Bänder gehalten. Die Sicht  $H$  ruht auf einem aus schmiedeeisernen Säulen  $A$  bestehenden Gerüst. Blechmäntel kommen nicht mehr zur Anwendung. Das feuerfeste Mauerwerk (Chamottesteine mit 36—44% Thonerdegehalt) wird vom Inlande geliefert. Auf das Sichtplateau  $B$  werden auch die Haupttheile des Gasfangs  $C$  gestützt (wobei auf freie Beweglichkeit des in der Hitze allmählich wachsenden Schachts im Gasfang geachtet werden muß). Der Sichtaufzug wird gewöhnlich mit Dampf betrieben. Das Gestell  $D$  ist von allen Seiten möglichst zugänglich angeordnet. In das Mauerwerk des Gestells wie der Kasten ( $E$ ) schaltet man zahlreiche bronzene Kühlkästen  $r$  ein, welche von kaltem Wasser durchflossen werden. Rund um den Hochofen zieht sich das Kranzrohr  $m$ , ein ausgemauertes Blechrohr zur Zuführung der heißen gepreßten Luft, welches durch Schieber mehr oder weniger gegen die vom

1) Stahl und Eisen 15. 1895. S. 116.

Fig. 1.

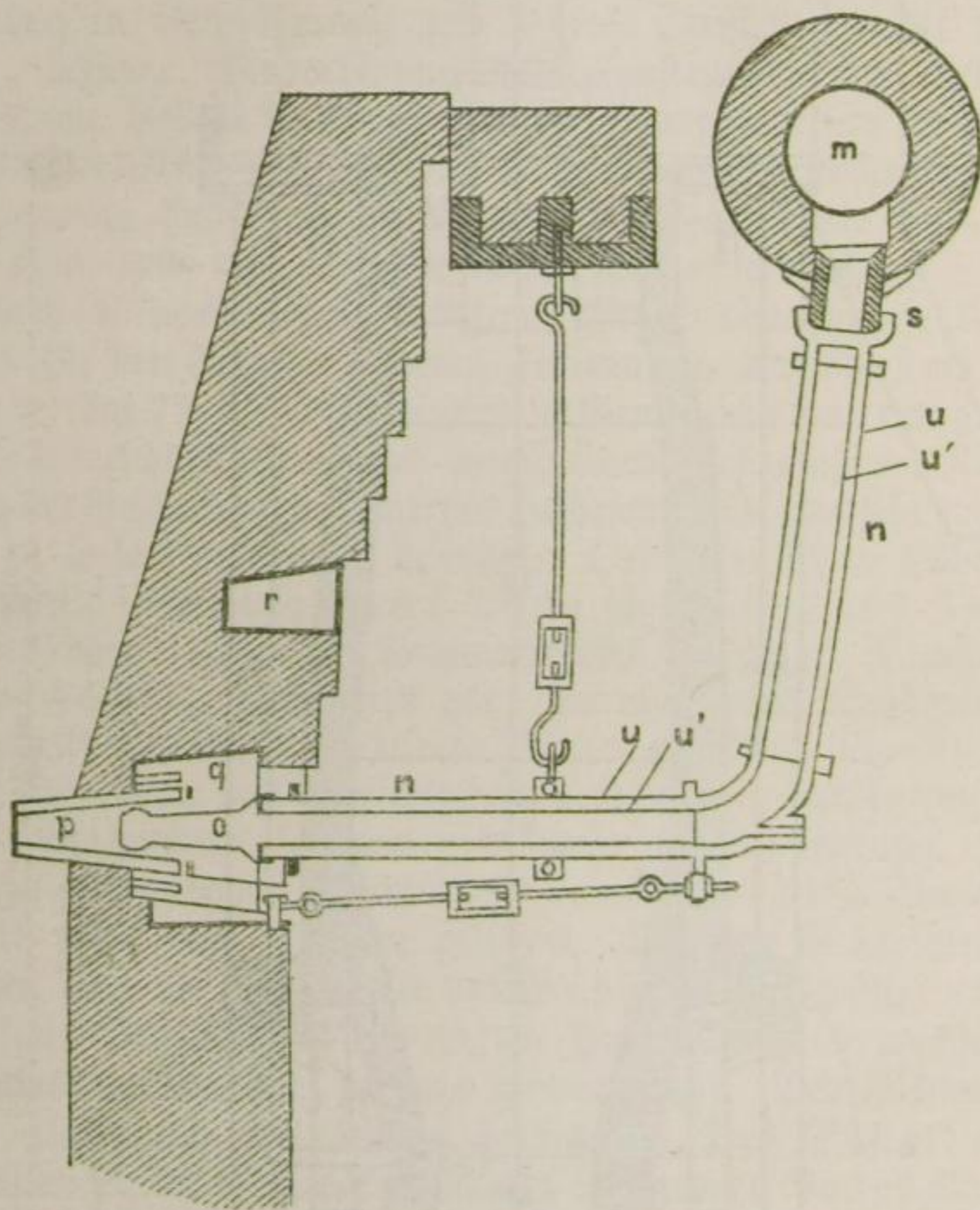


Ueberhitzer kommende Hauptleitung abgesperrt werden kann.  
Die Ausmauerung des Kranzrohrs hat gewöhnlich 300 mm

18\*

Stärke. Vom Kranzrohr zweigen sich die Düsen- oder Windstöcke *n* ab, denen ein kurzes loses Stück, die Düse *o*, angefügt ist. Die Düsenstöcke werden jetzt gewöhnlich durch Kugelgelenke *s* verbunden und zurückklappbar eingerichtet. Auch mauert man sie aus oder bildet sie aus zwei ineinander gesteckten Guß-

Fig. 2.



rohren *u* und *u'*, die durch Asbest getrennt sind. Hierdurch wird die Belästigung der Arbeiter durch die Hitze möglichst vermieden. Die Figur 2 giebt den Düsenstock nach van Bloten samt Düse *o* und Form *p* wieder (nach Dammer Handb. d. chem. Techn. 2. Bd.) Die Formen bestanden früher aus Bronze- und werden jetzt vielfach aus Kupfer getrieben; ihre



Zahl wechselt zwischen 4 und 8. Sie sind doppelwandig und mit ihrem weiteren Theile in ebenfalls doppelwandige Kästen  $q$  aus Eisen oder Bronze gelagert; die Zwischenräume der Formwände und der Formkastenwände werden von Wasser durchflossen.

Die wichtigste Frage im Hochofenbetriebe ist die Winderhitzung. Der größte Theil der seit 1882 erzielten Ersparnisse ist auf die höhere Windtemperatur zurückzuführen, mit der allgemein gearbeitet wird, nämlich bei  $700 - 800^{\circ}$ . Der Winderhitzer von Comper hat alle anderen aus dem Felde geschlagen. Es ist das ein aufrecht stehender Cylinder von 23 bis 25 m Höhe und etwa 6 m Durchmesser. An einer Seite des Cylinders ist im Innern der Verbrennungsschacht angeordnet, dessen Querschnitt kreisförmig, elliptisch oder anders gestaltet ist. Von unten her tritt das brennbare Gas, von oben her die Luft in den Schacht, oder man läßt Gas und Luft durch nebeneinanderliegende Schlitze von unten her eintreten. Die Verbrennungsgase müssen dann vom oberen Ende des Schachts sich durch den übrigen Raum des Winderhitzers nach unten bewegen. Dieser Raum enthält nun, durch senkrecht aufgestellte, sich schneidende dünne Wände aus feuerfesten Platten gebildete Röhren, von quadratischem Querschnitt, bis zu 500 an der Zahl mit 125—175 mm Seitenlänge; und zwar sollen die seitlichen Canäle der besseren Zugvertheilung wegen etwas weiter sein, als die mittleren. Die Röhren ruhen auf einem steinernen Unterbau; ihre Wände werden bis zu heller Gluth erhitzt, und die Verbrennungsgase entweichen unten. Ist der Raum genügend heiß, so stellt man Gas und Luftzutritt ab, und leitet von unten in die Röhren den zu erhitzenden Wind, der dann durch den Verbrennungsschacht in die Heißwindleitung gelangt. Für einen größeren Hochofen sind 3 Winderhitzer in steter Thätigkeit: zwei werden geheizt, der dritte dient zum Erhitzen des Windes. Da sich im Winderhitzer leicht Staub absetzt und hierdurch Röhren verstopft werden können, ist es vortheilhaft, die Gase, (welche bekanntlich dem Hochofen oder besonderen Generatoren entstammen) durch Wasch- und Reinigungsvorrichtungen vom Staube zu befreien.

Bei den Gebläsemaschinen ist man zum Verbundsystem übergegangen und betreibt die Maschinen meist mit Conden-

sation. Um die nöthige Windmenge für einen Hochofen zu liefern, muß die Maschine 30 bis 45 Touren machen. Die Dampfspannung steigert man oft von 6 auf 8 Atmosphären. Jeder Ofen hat eine eigene Gebläsemaschine, um ihn stets mit der gerade passenden Pressung des Windes betreiben zu können, ohne den Wind drosseln zu müssen. Die Windpressung schwankt zwischen 125—300 mm Quecksilberdruck. Die Kesselheizung wird jetzt ausschließlich durch die vom Staub befreiten Hochofengase, welche der Sicht entweichen, ermöglicht. Um eine vollständige Verbrennung zu erzielen und sicher zu sein, daß das Gas sich von selbst wieder anzündet, wenn es einmal erloschen war, versieht man die Kessel mit langen Vorfeuern, deren Wände stets glühend sind.

Bemerkt sei der Vorschlag von Rosmann, dem Gebläsewind zur Erhöhung der Temperatur im Hochofen Sauerstoff beizumischen, welcher nach dem Verfahren von Raßner (vgl. Jahrb. XXVI, 1890 S. 252. — XXXI, 1895 S. 312) aus Calciumplumbat zu erzeugen wäre.<sup>1)</sup>

Auch sei auf den Vorschlag von R. Sorge hingewiesen, den Schacht des Hochofens aus mit Wasser gekühlten Flußeisenplatten zu construiren. Die Idee ist von F. Büttgenbach aufgenommen worden; eine praktische Ausführung derselben scheint aber noch nicht vorgekommen zu sein.<sup>2)</sup>

Zur Chemie des Hochofenprocesses liefert L. Bell einen interessanten Beitrag.<sup>3)</sup> Nach der gewöhnlichen Annahme wird der in der Gebläseluft enthaltene Sauerstoff zur Verbrennung des Kohlenstoffs verwendet, so daß Kohlenäure  $\text{CO}_2$  entsteht; diese wird dann durch glühenden Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reducirt:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ , welches eine große Rolle als Reductionsmittel für Eisenoxyd im Hochofen spielt:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 3\text{CO}_2 + \text{Fe}_2$ . Nach Bell treffen diese Annahmen jedoch streng genommen nur für das einzelne Molekül zu; die große Masse des eingetretenen Sauerstoffs geht aber so gut wie direct in Kohlenoxyd über. Dieses vermag durchaus nicht vollständig nach der oben angeführten Gleichung auf Eisenoxyd

1) Stahl und Eisen 11. 1891. S. 311.

2) Stahl und Eisen 12. 1892. S. 268. — Chem. Ztg. 20. 1896. Rep. S. 122.

3) Chem. Ind. 14. 1891. S. 90.

reducirend zu wirken, weil ihm stets Kohlensäure beigemischt sein wird. Diese würde an das hocherhitzte Eisen wiederum Sauerstoff abgeben, und so muß sich ein Gleichgewichtszustand herausbilden, bei dem vielleicht ein „intermediäres Eisenoxyd“ vorliegt, welches ebenso leicht Sauerstoff aus  $\text{CO}_2$  aufnimmt wie an  $\text{CO}$  abgibt. Nehmen wir auf 1 Volumen Kohlenoxyd  $x$  Volumina Kohlensäure und als intermediäres Oxyd  $\text{FeO}_y$  an, so wird  $x$  größer, wenn die Temperatur wächst, schon deshalb, weil ja bei höherer Temperatur mehr  $\text{CO}_2$  durch  $\text{C}$  zu  $\text{CO}$  reducirt wird. Dabei ist  $x$  als das dem Metall entsprechende relative Grenzvolumen gedacht; diese Grenze liegt also höher bei höherer Temperatur. Mit anderen Worten: Eisen bleibt unverändert, so lange auf 1 Volumen  $\text{CO}$  nur  $x$  Volumen  $\text{CO}_2$  vorhanden sind; bei  $(x + 1)$  Volumen  $\text{CO}_2$  würde es aber wieder anfangen, Kohlensäure zu zersetzen und sich selbst zu  $\text{FeO}_y$  oxydiren.

Je heißer die Gebläseluft, desto günstiger wird also das Ausbringen des Ofens an Eisen sein, denn um so weniger wird vorhandene Kohlensäure auf das Metall rückoxydierend wirken können. Man vergleiche hierzu die im Jahrbuch 1884 (S. 244) und 1890 (S. 290) gebrachten Mittheilungen. Es ist fernerhin beachtlich, daß nach *Sunz* auch das Kohlenoxyd durch metallisches Eisen unter Umständen eine Reduction erleiden kann.<sup>1)</sup> Diese Reduction findet allerdings nur statt, wenn das Eisen fein vertheilt und die Temperatur nicht wesentlich über  $500^\circ$  ist.

Nach *Cochrane* soll man bei Zuschlag von Kalk statt des sonst üblichen Kalksteins im Hochofen eine Brennstoffersparniß erzielen. Nach *Rosmann* ist dies indessen eine irrige Ansicht.<sup>2)</sup> Allerdings wird ein Theil des Kalks im Hochofen wieder in kohlenfauren Kalk umgewandelt werden; indessen ist dies nicht von großem Belang, um so mehr als solches Carbonat sich leichter wieder brennt als Kalkstein. Auch ist constatirt worden, daß die Gichtgase bei Kalkstein heißer abziehen als bei Zuschlag von Kalk. Aber andererseits muß bei Kalkzuschlag der Kalkstein gesondert gebrannt werden, wodurch die im Hochofen erzielte Brennstoffersparniß fast völlig aufgewogen wird. Ebenso läßt sich Kalk schlechter aufbewahren als Kalkstein.

1) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 51. 1892. S. 398.

2) Stahl und Eisen 11. 1891. S. 311.

W. van Bloten hat nachgewiesen, daß sich eine Oxydation im Gestell des Hochofens abspielt, allerdings nur in einem Raume vor und über den Formen; aus diesem Raume entnommene Gasproben enthielten noch freien Sauerstoff.<sup>1)</sup> Weiter wurde festgestellt, daß der Sauerstoff auch beim Betrieb mit hocherhitzter Luft zunächst vollständig zur Bildung von Kohlenensäure verbraucht wird, ehe Kohlenoxyd entsteht. Daß vor dem Formen ein Theil des Sauerstoffs zur Oxydation des Roheisens verwendet wird, beweisen die Hochofensäure, die aus entkohltem Eisen bestehen, wie ihr Aussehen und ihre Zusammensetzung ergeben. — H. Rubricius macht darauf aufmerksam, daß der Siliciumgehalt des Qualitätsroheisens vom Eisenstich gegen den Schlackenstich hin, also von unten nach oben im unteren Theile des Gestells zunimmt, was namentlich für Entnahme von Proben zur Analyse beachtet werden muß.<sup>2)</sup>

Gewinnung von schmiedbarem Eisen. — Durch den Proceß des Frischens wird das Roheisen von den Nebenbestandtheilen befreit, die die Eigenschaften des Eisens verändern. Und zwar geschieht diese Beseitigung fremder Stoffe durch Oxydation, entweder direct durch Luft: Luftfrischen, oder indirect durch sauerstoffabgebende Stoffe, namentlich durch oxydische Erze: Erzfrischen. Im Allgemeinen verbrennen zuerst die Stoffe mit hoher Verbrennungswärme, dann allmählich die übrigen. Silicium beginnt; es folgen Mangan, Kohlenstoff und Phosphor, während Schwefel während der ganzen Dauer des Frischens verbrennt. Besonders zu beachten ist, daß auch Eisen oxydirt werden kann. Der Verlauf des Frischprocesses wird in drei Phasen eingetheilt. Das Feinen beginnt: Silicium verbrennt zu  $\text{SiO}_2$ ; auch die Hauptmasse des Mangans und verschieden große Mengen von Eisen werden oxydirt. Es entsteht eine saure Schlacke (Bi- bis Trisilicat); das graue Roheisen geht in weißes über. Es folgt nun das Rohfrischen. Der Kohlenstoff verbrennt fast vollständig. Die Schlacke geht in ein Singulosilicat über und wird dann durch Lösen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  basisch. Das weiße Roheisen verwandelt sich in Stahl. Den Schluß bildet das Garfrischen, bei welchem der letzte Antheil des

1) Stahl und Eisen 13. 1893. S. 26.

2) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 1005.

Kohlenstoffs verbrannt und Schmiedeeisen als Endprodukt erhalten wird.

Das Frischen wird entweder im Herde oder im Flammosen oder in der Birne ausgeführt. In allen diesen Fällen findet Entkohlung des Eisens im flüssigen Zustande statt. Beim Glühfrischen wird umgekehrt die Oxydation im starren Zustande des Eisens ausgeführt. Wir haben ferner noch der Herdosenproceſſe zu gedenken, bei denen schmiedbares Eisen durch Mischen von Eisensorten verschiedenen Kohlenstoffgehalts erzeugt wird (Martin- und Siemensproceß). Eine besondere Gruppe bilden endlich die Verfahren der Rückkohlung von entkohltem Eisen, das Cementiren, Raffiniren, die Tiegelgußstahlerzeugung. Ehe wir zu einer Besprechung der wichtigeren Neuerungen auf dem weiten Gebiete der Erzeugung von schmiedbarem Eisen und neuerer theoretischer Untersuchungen, die sich hierauf beziehen, übergehen, wird es nöthig sein, nochmals an die Benennung der verschiedenen Eisensorten zu erinnern (vergl. Jahrb. XXX, 1894. S. 306). Demnach theilt man das schmiedbare Eisen in Schweißeisen und Flußeisen ein. Das Schweißeisen ist aus teigigem Zustande, also hauptsächlich durch den Buddelproceß erhalten. Das Flußeisen ist dagegen durch Schmelzung gewonnen, namentlich beim Bessemer- und beim Siemens-Martinproceß. Soweit die betreffenden Eisensorten durch plötzliche Abkühlung merklich härtbar sind, nennt man sie Stahl; haben sie diese Eigenschaft nicht, Schmiedeeisen. Man unterscheidet also Flußstahl und Schweißstahl, Flußschmiedeeisen und Schweißschmiedeeisen. Wie H. Wadding bemerkt<sup>1)</sup>, haben die Engländer diese Benennungsweise leider nicht beibehalten, sondern nennen alles Flußeisen sammt dem härtbaren Schweißeisen steel, dagegen das Schweißschmiedeeisen iron. Es ist hierdurch leider auch in Deutschland hier und da Verwirrung angerichtet worden.

Das Herdfrischen wird heute nur noch in einigen besonders holzreichen Gegenden in Steiermark, Kärnthén, Schweden u. s. w. ausgeführt; Neuerungen sind nicht zu nennen. Das Flammosenfrischen, gewöhnlich Buddeln genannt, wird dagegen noch oft angewendet; wo es gilt, Schweißeisen herzu-

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1067.

stellen. Man kann nach diesem Verfahren auch solche Roheisenarten verarbeiten, die für Flußeisenerzeugung ungeeignet sind. Freilich ist ein billiger Brennstoff, der zur Flammen- oder Gasfeuerung geeignet ist, hierbei sehr erwünscht. Das Verfahren setzt ein Roheisen voraus, welches weder zu unrein noch besonders reich an fremden Metallen ist. Besonders gut verwendbar ist weißes Roheisen, welches kohlenstoff- und manganarm ist. Der Herd des Puddelofens wird mit einem Futter aus Puddelschlacke versehen, worauf man das Roheisen einschmilzt, zuerst ohne, dann unter Luftzutritt. Man rührt dabei das Eisen, um die oxydirende Wirkung der Luft zu begünstigen. Dabei entsteht Eisenoxyduloxyd, welches ebenfalls auf Mangan und Kohle als Oxydationsmittel einwirkt. Das Eisen geht durch einen stahlartigen Zustand in den des weichen Eisens über und erscheint als lockeres Hauswerk fester Eisenkrystalle.<sup>1)</sup> Diese Massen werden vom Puddler zusammengeballt und in sog. Luppen verwandelt, welche man auf dem Herde hin und her rollt. Hierbei saigert bei der herrschenden hohen Temperatur die dünnflüssige Schlacke aus. Schließlich kommen die Luppen unter den Dampfhammer und werden weiter von der Schlacke befreit, worauf man sie zwischen Walzen zu Stäben von rechteckigem Querschnitt streckt. Man erhält so sehniges Eisen; beim Puddeln auf körniges Eisen, namentlich Schweißstahl, ist die Arbeit eine etwas andere. Zur Verbesserung des Betriebes hat man Gasfeuerung und Regeneration angewendet, auch Doppelherde eingerichtet. Der von D. Springer herrührende wurde bereits beschrieben (Jahrb. XX, 1884 S. 252). Noch besser bewährt hat sich ein drehbarer Doppelpuddelofen von Piezka, bei dem die Feuerung feststeht, je nach Bedarf aber der eine oder der andere Herd vor dieselbe gedreht werden kann (vergl. Jahrb. XXX, 1894 S. 290).

Ueber Versuche zum directen Puddeln des Roheisens berichtet E. Bonehill.<sup>2)</sup> Man versteht darunter eine Methode, bei der flüssiges Eisen aus dem Hochofen in den Puddelofen abgelassen und so die Arbeit des Einschmelzens umgangen werden soll. Bisher hatten alle derartigen Versuche

1) Jahrb. d. Chemie I. 1891. S. 295.

2) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1628.

keinen Erfolg; Bonehill glaubt aber, einen solchen dadurch erzielen zu können, daß er das Roheisen aus dem Hochofen zunächst in ein Reservoir absticht und hier flüssig erhält, in diesem Reservoir wägt und dann in entsprechenden Mengen in einen Buddelofen Siemens'schen Systems ablaufen läßt. Das Verfahren setzt ein siliciumarmes Roheisen voraus.

Ueber die Verwendung des Siemens-Ofens beim Buddeln hat schon früher J. Head Mittheilungen gemacht.<sup>1)</sup> Darnach ist der Ofen so eingerichtet, daß er nach Bedarf Drydations- oder Reductionsflamme liefert; mit letzterer muß nach Head's Ansicht während der Zusammenballung des Eisens gearbeitet werden.

Ueber die Drydation des Siliciums beim Buddeln hat sich E. Turner ausgesprochen.<sup>2)</sup> Gewöhnlich wird nach Snelus angenommen, daß das Eisenoxyd als Drydationsmittel auf das Silicium einwirke:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} = 3\text{SiO}_2 + 2\text{Fe}_2$ . Nach Turner spielen dagegen der Sauerstoff der Luft wie das unerschmelzbare Eisenoxyd nur eine Nebenrolle; die Hauptrolle übernimmt die flüssige Schlacke, welche hauptsächlich aus Eisenoxyduloxyd gelöst in Eisensilicat besteht. Unter günstigen Bedingungen giebt diese Schlacke Eisen ab und oxydirt dabei äquivalente Mengen von Silicium, Kohlenstoff und Phosphor. Man muß also für richtig beschaffene, dünnflüssige Schlacke sorgen; ebenso aber auch für ein Roheisen mit dem genügenden Gehalt an Si, C und P, da diese das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  der Schlacke reduciren und dabei äquivalente Mengen Eisen frei machen, was in absolutem Gewicht eine erhebliche Zunahme an Eisen ausmacht. Allerdings hat man sich auch davor zu hüten, daß vorhandenes Eisenoxyd durch die Reaction  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 2\text{FeO}$  verloren geht. Man kann dies dadurch erreichen, daß man für die Reduction des Eisenoxyds durch Eisen sorgt:  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Letzteres geht dann in die Schlacke und wirkt als normales Drydationsmittel, z. B. für Silicium:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Si}_2 = 2\text{SiO}_2 + 3\text{Fe}$ .

Wir kommen nun zu der Darstellung von Flußeisen. Dasselbe kann, wie schon erwähnt, als Flußstahl oder

1) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 794.

2) Bull. Soc. d'Enc. 91. 1892. p. 797.

Flußschmiedeeisen gewonnen werden und wird beim Bessemer-, Thomas-, Martinproceß u. s. w. erhalten. Es hat in neuerer Zeit ganz ungeheuer an Bedeutung gewonnen. Es wird zu Constructionszwecken verschiedenster Art verwendet, namentlich bei Bauten des Ingenieurs, und während 1883 das Schweiß-eisen zwei Drittel, das Flußeisen nur ein Drittel der Gesamtfabrikation Deutschlands ausmachte, hatte sich das Verhältniß schon 1892 gerade umgekehrt.<sup>1)</sup> Es ist anzunehmen, daß die Flußeisenschmelzfabrikation allmählich die Erzeugung von Schweiß-eisen gänzlich verdrängt, und ganz besonders erfreulich ist es, daß Deutschland in Bezug auf Flußeisenerzeugung allen andern Ländern, selbst England, mindestens ebenbürtig dasteht.

Ueber das Flußeisen und seine Fabrikation hat Dürr ein interessantes Vortrag gehalten<sup>2)</sup>, dem wir hier zunächst folgen wollen. Die erste Art der Flußeisendarstellung ist das bekannte Bessemerverfahren (vergl. Jahrb. XX, 1884 S. 255. — XXVI, 1890 S. 291. — XXX, 1894 S. 290). In die Birne oder den Converter, einen birnenförmigen, kippbar aufgehängten Ofen mit einer Fütterung aus sehr kieselsäurereichem Material (saures Futter) bringt man das flüssige Roheisen, meist nicht direct vom Hochofen aus, sondern von besonderen Vorschmelzöfen (Cupoloöfen, ähnlich denen der Eisengießereien) her. Es wird alsdann vom Boden aus Gebläsewind durch das flüssige Eisen gepreßt. Dabei verbrennen die vorhandenen Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel und von Metallen noch das Mangan. Allerdings oxydirt sich zuerst auch Eisen. Die Temperatur des eingefüllten Roheisens beträgt 1200 bis 1300°. Bei Beginn des Frischens verbrennt nun, wie schon erwähnt, das Silicium bis zum nahezu völligen Verschwinden. Dabei steigt die Temperatur des Eisens fortwährend. Auch das Mangan wird gleichzeitig verbrannt. Jetzt folgt der Kohlenstoff, was ein heftiges Auswallen und zeitweiliges Herausschleudern zur Folge hat, da das bei der Verbrennung entstehende Kohlenoxyd entweicht. Nach und nach werden die Erscheinungen minder heftig, und das Product ist ein schmiedbares Eisen, welches man durch Rippen der Birne ausfließen läßt.

1) Stahl u. Eisen 14. 1894. S. 710.

2) Ztschr. B. dtsh. Ing. 36. 1892. S. 1337.



Beim Bessern vermindert sich auch ein etwaiger Schwefelgehalt, dagegen nimmt der Phosphorgehalt des Eisens zu. Letzteres erklärt sich daraus, daß sich bei dem raschen Verlaufe des Processes die gebildete Schlacke nicht wohl beseitigen läßt, so daß das Eisen aus ihr wieder Phosphor aufnehmen kann, namentlich aber aus der geringen Aufnahmefähigkeit einer sauren Schlacke für Phosphorsäure, so daß die Oxydation des Phosphors erschwert wird. Schon Bessemer selbst schrieb daher vor, daß das in der Birne zu verblasende Roheisen nicht mehr als 0.1% Phosphor enthalten dürfe. Eine weitere Schwierigkeit lag darin, daß das Endproduct sauerstoffhaltig und deshalb unbrauchbar war. Hier hilft man durch Zugabe von Spiegeleisen nach, dessen Mangan mit dem im Eisen enthaltenen Sauerstoff zu Eisenoxydul verbrennt, während letzteres die Verflüssigung und leichtere Abscheidung der Schlacke begünstigt. Neuerdings härtet man das Bessmereisen auch durch Kohlezusatz. Das jetzt geschilderte ist das sog. englische oder kalte Verfahren. Eine Modification davon ist die deutsche oder heiße Arbeit, die einen größeren Gehalt des Roheisens an Phosphor zuläßt. Bei sehr heißem Einschmelzen beginnt nämlich der Kohlenstoff früher zu verbrennen und ist verbrannt, ehe noch alles Silicium verschwunden ist; bei Gegenwart von Silicium kann aber das Bessmereisen etwas phosphorreicher sein, ohne deshalb ungünstigere Eigenschaften zu besitzen.

Den Verlauf des Bessemerprocesses kann man durch spectroscopische Betrachtung der Flammen, welche aus dem Converter hervorschlagen, verfolgen. Während der Feinperiode, die nur einige Minuten dauert, ist kaum eine Flamme, vielmehr nur ein stark beleuchteter Gasstrom, untermischt mit Funken zu beobachten. Diese Funken geben ein continuirliches Spectrum. Darnach tritt auch noch die Natriumlinie, bald auch die des Kaliums und Lithiums auf. Sobald Silicium und Mangan verbrannt sind, tritt die Periode des Rohfrischens oder Kochens ein: der Kohlenstoff verbrennt und eine immer heller werdende Flamme, zeitweilig mit Schlacken- und Eisen-eruptionen untermischt, tritt auf. Das Spectrum zeigt im Gelbgrün und Grün drei bis vier Liniengruppen, dem verbrennenden Mangan zugehörig. Gleichzeitig lassen sich Eisenlinien entdecken, aber nur schwierig. Nach 10 bis 15 Minuten Dauer dieser

Periode tritt fast plötzlich das Gasfrischen ein. Die Flamme wird kleiner und brauner Rauch tritt auf, der schließlich die Flamme ganz verschwinden läßt. Die Manganlinien verschwinden zuerst, später auch die Natriumlinie; der Proceß ist beendet. Wichtige Studien über diese Spectralerscheinungen hat Hartley angestellt<sup>1)</sup>, die sich größtentheils auf photographische Aufnahmen des Spectrums beziehen. Er entdeckte zahlreiche Linien von größerer Brechbarkeit als Linie H des Sonnenspectrums, die mit Eisenlinien zusammenfallen. Auch die sonst schwer sichtbaren Kaliumlinien zeigten sich auf den Photographien deutlich. Das Leuchten der Flamme während der Kochperiode führt Hartley einerseits auf Verbrennung des hoch erhitzten Kohlenoxyds, andererseits auf die Gegenwart von Eisen- und Mangandämpfen im Gase zurück, die, so lange sie mit Kohlenoxyd und Stickstoff (aus der Gebläseluft) vermischt sind, nicht verbrennen können, dies aber beim Austritt aus dem Converter thun. Die Temperatur der Bessemerflamme schätzt Hartley ungefähr gleichwerthig mit der des Knallgases.

Neben dem Bessemerverfahren trat in den fünfziger Jahren der Herdofenproceß der Gebrüder Martin in's Leben. Er beruhte auf der Mischung von Eisensorten verschiedenen Kohlenstoffgehalts, wodurch eine Eisensorte entsteht, deren Kohlenstoffgehalt das Mittel aus dem Gehalte der angewendeten Eisensorten im Verhältnisse ihrer Mengen beträgt. Mit den alten Mitteln der Heiztechnik mußte die Arbeit im Tiegel ausgeführt werden, da man größere Mengen von Schmiedeeisen nicht flüssig erhalten konnte. Erst durch die Regenerativgasfeuerung von W. Siemens wurde die Arbeit im Herde möglich, weshalb man das Verfahren wohl auch als Siemens-Martin-Proceß bezeichnete. Mit der Ueberführung des Eisens aus dem Tiegel auf den Herd fiel aber auch das einfache Verschmelzen, und es trat jetzt ein Frischen hinzu. Wo dieses Frischen zu einem wesentlichen Theile des Processes geworden ist, spricht man vom Siemens- oder Landoreverfahren (letzte Benennung nach dem Orte der Anwendung). Die Sache lag nämlich folgendermaßen. Anfangs wurde Eisen und Stahlschrott im Herde eingetragen (unter Schrott versteht man Abfälle aller Art) und flüssig

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1657.

gemacht und erhalten. Die Schlacke wurde wiederholt entfernt und die Qualität des Eisens durch häufiges Probiren festgestellt. Spiegeleisen, später Ferrromangan wurde zur Beseitigung des aufgenommenen Sauerstoffs zugesetzt. Weil sich die Schlacken abziehen ließen, konnte man etwas mehr Phosphor im Eisen lassen, als beim Bessern nach dem sauren Verfahren. Die hohen Temperaturen, welche das Siemenssystem zuließ, ermöglichten, immer mehr Schmiedeeisen einzusetzen, so daß der Proceß schließlich einer bloßen Umschmelzung von Schmiedeeisen glich. Da aber die Beschaffung des Schmiedeeisenschrotts immer schwerer wurde, ging man endlich zur Vermehrung des Roheisenzusatzes über und fügte oxydische Erze hinzu, wodurch das Verfahren in ein vollständiges Erzfrischen umgewandelt wurde. Solange man keine anderen geeigneten Materialien kannte, mußte der Ofen mit sehr kieselsäurereichen Stoffen ausgefüttert werden, was die Bildung von sauren Schlacken und die Unmöglichkeit der Abscheidung des Phosphors zur Folge hatte. Erst mit der Einführung des basischen Futters im Converter kam auch für den Martinofen ein solcher zur Anwendung (vergl. Jahrb. XX, 1884 S. 264. — XXVI, 1890 S. 292. — XXX, 1894 S. 291). Wir bringen die Besprechung der Neuerungen im Siemens-Martinproceß daher erst nach Erörterung des basischen Besserverfahrens.

Ueber das Wesen dieses Processes war nach G. Hilgenstock<sup>1)</sup> der eigentliche Erfinder desselben, S. G. Thomas, schon im Jahre 1875 sich klar. Die praktischen Versuche führte ein Better desselben, P. C. Gilchrist, in einem Converter von 4 Ctr. Fassungsraum aus und fand die Voraussetzungen von Thomas bestätigt. Im Jahre 1879 wurde der Proceß in Middleborough einer größeren Zahl von Fachleuten vorgeführt, von wo sich seine größere Beachtung in Fachkreisen herschreibt; das inzwischen abgelaufene deutsche Patent stammt vom 10. April 1879. Der Grundgedanke des Verfahrens besteht im Ersatze des aus Quarz oder sauren Silicaten bestehenden Converterfutters durch ein basisches Futter aus Kalk und Magnesia. Es entsteht dann eine basische Schlacke, welche die Phosphorsäure bindet und sie vor der erneuten Reduction durch Eisen schützt.

1) Stahl u. Eisen 13. 1893. S. 451,

Man brennt Kalkstein und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) todt, zerkleinert die gebrannten Massen und mischt sie in bestimmten Verhältnissen mit wasserfreiem Theer. Die so erhaltene Chamotte stampft man in die eisernen Mäntel der Birne, wie auf die Bodenplatte und zwar mit glühenden Stampfeisen, die eine theilweise Vergasung des Theers verursachen und die Masse sehr fest werden lassen. Die erste Charge vollendet die Umwandlung des Theers, und das Futter besteht jetzt aus todtgebranntem Kalk oder todtgebrannter Magnesia, gebunden durch Theerkoks. Die sich bildende basische Schlacke schützt das Futter sehr lange vor dem eigentlichen Verbrennen, so daß man erst nach einer großen Anzahl von Ladungen das Futter erneuern muß. Da die Schmelzwärme der basischen Schlacke größer ist, als die der sauren, auch die Quellen der Wärmeerzeugung nicht ganz so reichlich fließen, wie beim sauren Proceß, muß man heißer einschmelzen als bei diesem. Auch darf der Siliciumgehalt des Roheisens nicht zu groß sein, da dies eine Vermehrung des Kalkzusatzes und damit der zum Schmelzen der vermehrten Schlackenmenge nöthigen Wärme bedingen würde. Der Phosphor oxydirt sich bei diesem Verfahren sehr schnell; die Phosphorsäure geht mit den Basen des Zuschlags und des Futters eine so feste Verbindung ein, daß selbst weißglühendes Eisen nicht mehr reducirend wirkt.

Deutschland ist an phosphorfreien Erzen arm, dagegen reich an gutartigen phosphorhaltigen Erzen. Der basische Bessemerproceß gestattete nun die Verarbeitung dieser Erze und wurde daher von ungeheurer Bedeutung für die deutsche Eisenindustrie. Die großen Massen der Puddelschlacken, die vorher fast werthlos waren, bildeten jetzt ein gesuchtes Rohmaterial. Guter Dolomit für das Futter war an vielen Orten Deutschlands zu finden. Während man ursprünglich nach dem Thomasverfahren hauptsächlich weiches zähes Flußeisen erzeugte, lernte man später auch Stabeisen, Formeisen, Eisen für Bleche u. s. w. darstellen und durch ein directes Rohlungsverfahren (siehe später) aus dem Thomasofen in bequemer Weise harte Stahlorten zu erzeugen.

Besonders zu beachten ist, daß beim Thomasproceß ein besonderes Nachblasen nöthig ist, welches beginnt, wenn die Manganlinien des Spectrums der Flamme verschwunden sind, und die Entphosphorung bewirkt. Die Flamme wird dabei ein wenig heller; der braune Rauch tritt erst nach beendeter Ver-

brennung des Phosphors auf. Das Ende des Processes muß erfahrungsmäßig festgestellt oder an gezogenen Proben ermittelt werden. Da das Thomaseisen heißer aus der Birne kommt, als Bessmereisen vom sauren Proceß, so muß man dem Metall etwas Zeit zur Abkühlung lassen, auch die Formen langsamer füllen, damit die Gase entweichen können.

Besonders zu erwähnen ist nach H. Wedding<sup>1)</sup> das Scheibler'sche Verfahren im Thomasproceß. Man setzt von dem nöthigen Kalkzuschlag anfangs nur  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  zu und gießt nach genügender Zeit eine eisenarme, aber phosphorreiche Schlacke ab, die zum Verkaufe kommt. Dann wird der Rest des Kalks zugegeben. Die jetzt erhaltene Schlacke ist phosphorarm, aber eisenreich, und muß daher in den Hochofen zurückwandern. Verringert wird der Gesamtzuschlag und die Blasezeit, erhöht der Einsatz, die Wärme und die Entphosphorung. Ob freilich die zweimalige Abgießung der Schlacke ökonomisch ist, das hängt von den Umständen ab, auf die also besonders Rücksicht zu nehmen ist.

Die Ausfütterung des Converters mit basischem Material hat sich so vorzüglich bewährt, daß sie auch dem Siemens-Martinproceß einen neuen Aufschwung verlieh.

Man ging nämlich auch beim Martinofen zum basischen Futter über. Der Martinofen-Betrieb mit basischer Schlacke ist nach W. Schmidhammer<sup>2)</sup> in folgender Weise zu leiten. Im Hochofen stellt man ein siliciumarmes Roheisen her und frischt dasselbe im Converter vor. Inzwischen wird der Martinofen mit dem zu verschmelzenden Schrott, auch wohl etwas Erz, und mit der berechneten Menge Kalkstein beschickt. Unterdessen ist das Silicium des Roheisens im Converter völlig beseitigt und man gießt seinen Inhalt in den Martinofen aus. Diese Arbeit in der Birne muß so oft wiederholt werden, bis die volle Charge im Martinofen ist. Zeigt sich hier das Bad zu hart, so kann man eine Birnenfüllung bis zur theilweisen Entkohlung verblasen. Auch wird, wenn nöthig, noch Kalk zugeschlagen, um die Schlacke stets genügend basisch zu halten. Man erreicht auf diese Weise, daß

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1068.

2) Stahl u. Eisen 11. 1891. S. 546.

in dem Augenblick, in welchem das volle Einsatzgewicht im Martinofen erreicht ist, auch der Kohlenstoffgehalt des Eisens gerade so groß ist, daß man nach 30 bis 40 Minuten die gewünschte Eisenbeschaffenheit erreicht hat. Diese Pause ist nöthig, um gleichmäßige Mischung und völlige Entphosphorung zu erreichen. Nun wird die Charge mit den üblichen Zuschlägen fertig gemacht und abgestochen. — Ueber den Roheisen-Erzproceß im basischen Martinofen berichtet auf Grund großen Versuchsmaterials Leo.<sup>1)</sup> Wie schon erwähnt, erzeugt man Stahl im Martinofen, indem man Schweißeisenschrott oder Stahlschrott im Roheisenbade auflöst. Der Martin Stahl hat nach Einführung des Ferrosiliciums in die Stahlfabrikation den Tiegelstahl aus der Erzeugung von Stahlguß fast ganz verdrängt. Da aber brauchbarer Schrott nicht immer in genügender Menge zu haben ist, so ging man zum Erzproceß über: das nur aus Roheisen erschmolzene Metallbad wurde durch Zusatz von Eisenerz allmählich entkohlt. Dieser Proceß wurde auf der Hütte der Landore Siemens Steel Company bei Swansea in Wales seit 1869 ausgeübt und erhielt davon auch den Namen Landoreproceß. Er wird in der Regel in folgender Weise durchgeführt. Roheisen, Schrott und Erz werden in handlichen Stücken kalt in den Ofen gebracht; zuerst das Roheisen, dann der Schrott. Die Flamme ist während des Einsetzens ruhend, damit möglichst wenig Abbrand entsteht. Nach beendetem Einsatz und völliger Schmelzung giebt man Oxydationsflamme. Das Bad wird sehr heiß und die Schlacke wird flüssig. Nunmehr wird das Erz zur Entkohlung allmählich eingetragen, bis die ganze Oberfläche des Metallbads in's Kochen kommt und die Schlacke von Kohlenoxyd gehoben wird; letzteres verbrennt in zahlreichen blauen Flämmchen. Lassen diese Erscheinungen nach, so wiederholt man den Erzzusatz. Durch Proben überzeugt man sich, ob das Eisen gußfertig ist und setzt in diesem Falle noch das für nöthig gehaltene, rothglühende Spiegeleisen zu. Es ist das offenbar kein völliger Erzproceß, da noch viel Schrott mit benutzt wird, vielmehr ein gemischtes Verfahren. Für einen reinen Erzproceß hat M. V. Imperatori die Grundlagen ermittelt. Eisenerz und Kohle werden in feinpulverigem Zustande vermischt und zwar in einem solchen Ver-

1) Dingl. polyt. J. 282. 1891. S. 13, 41, 81.

hältnisse, daß das Erz durch die Kohle zu Eisen reducirt werden kann, ohne in Roheisen umgewandelt zu werden. Aus diesem Gemisch bereitet man durch Zugabe von Wasser und Formung auf Maschinen Erzkohlenziegel. Unter Umständen (bei Gegenwart von Kieselsäure) kann man auch Kalk einmischen. Auf den Herd des Ofens setzt man Roheisen ein, darauf eine Lage der getrockneten Erzziegel und verfährt dann wie schon beschrieben. Für gemischten Proceß würden die Erzziegel noch mit Schrott zu bedecken sein. Wenn der Kohlenstoff des Roheisens nur durch den Sauerstoff des Erzes zur Verbrennung gebracht werden soll, so wäre die Reaction  $C + FeO = CO + Fe$  oder  $3 C + Fe_2O_3 = 3 CO + Fe_2$  zu erreichen, d. h. für 1 Gewichtstheil C würden 6 Gewichtstheile FeO oder 4.44 Gewichtstheile  $Fe_2O_3$  nothwendig sein. Man nimmt gewöhnlich für 1 Gewichtstheil Kohlenstoff 5 Gewichttheile reines Erz und setzt letzteres in nach einander an Gewicht abnehmenden Mengen zu, wenn man bereits flüssiges Roheisen im Ofen hat. Als Ofen ist der von Batho erfundene, von Hilton-Eston verbesserte Martinofen mit rechteckigem Grundriß des Herdes zu empfehlen, dessen besondere Einrichtung in zweckmäßiger Anordnung der Wärmespeicher liegt. Der Ofen liefert infolge dessen höhere Temperaturen als andere Constructionsarten. Von anderer Seite wird der Siemens-Martinofen von H. Schönwälder<sup>1)</sup> empfohlen, der besonders den Uebelstand beseitigen will, daß die Züge, welche Gas und Luft vom Generator zum Ofen leiten, ebenso wie die Züge für die abziehenden Flammgase ungleichmäßig in Anspruch genommen werden. Bei den bisher angewendeten Ofen verbrennen die der höchsten Hitze ausgesetzten Ofentheile sehr schnell, während im übrigen der Ofen noch ganz unverändert sein kann; bei Ausbesserungen müssen aber auch die letzteren Theile gewöhnlich weggerissen werden. Schönwälder sorgt nun dafür, daß jeder Zug seinen eigenen Regenerator erhält und jeder Regenerator durch einen Schieber genau regulirbar ist. Jeder der bisher üblichen 4 Regeneratoren wird durch eine Zwischenwand in zwei Hälften getheilt, so daß der Ofen auf jeder Seite statt eines großen zwei kleinere Gas- und Luftwärmespeicher aufweist. Während ein Martinofen älterer Construction nur 191 Chargen mit 2300 t Blöcken

1) Stahl u. Eisen 11. 1891. S. 386.

lieferte, sind nach Döwerg<sup>1)</sup> jetzt 302 Chargen mit 3740 t Blöcken möglich. Die Abnutzung des Ofens von Schönwälder ist eine ziemlich geringe. Doch empfiehlt es sich, die Regeneratoren möglichst unabhängig vom Ofen zu machen und die Züge als freistehende Canäle zu erbauen (D. R.-P. 55707, 64235).

Durch die Methoden des basischen Bessmerns wie des Martinirens im basischen Ofen erhält man Flußeisen in beiden Abarten, als Flußstahl oder hartes Flußeisen, wie als Flußschmiedeeisen oder weiches Flußeisen, wobei zum Theil Prozesse in Anwendung kommen, die wir später besprechen wollen. Das Flußeisen hat nun allmählich das Schweißisen fast aus allen Anwendungen verdrängt. Im Jahre 1889 wurden 1 614 000 t Flußeisen- und 1 487 000 t Schweißisensfabrikate in Deutschland erzeugt; bei der Schienensabrikation der ganzen Welt waren 1890 schon 4 254 000 t Flußeisen gegenüber 46 000 t Schweißisen betheilig. Converter wie Herdofen liefern dabei bei richtiger Behandlung gleichwerthige Producte.

Beim sauren Bessmerproceß wird, wie schon erwähnt, der Phosphor erst vollständig verbrannt, wenn aller Kohlenstoff oxydirt ist. Kohlenstoffreies Eisen enthält aber Sauerstoff, und dieser muß beseitigt werden. Es geschieht dies durch Spiegelisen, wenn eine höhere, durch Ferrromangan, wenn eine niedrigere Kohlungstufe des Eisens gewünscht wird. Es stellte sich aber heraus, daß man bei Verwendung von manganhaltigem Eisen vorsichtig sein müsse, da das Mangan sich keineswegs leicht mit Eisen legirt, sondern vielmehr nicht selten kugelförmige Anhäufungen bildet. Beim basischen Bessmerverfahren stieg der Sauerstoffgehalt des Eisens so bedeutend, daß es unmöglich wurde, hochgekohltes Eisen ohne hohen Mangangehalt herzustellen. Aehnlich gestalteten sich auch die Verhältnisse beim sauren und basischen Martinproceß. Man sann daher auf neue Methoden der Kohlung von Flußeisen, über welche A. Thielen<sup>2)</sup> und H. Wedding<sup>3)</sup> umfängliche Berichte geliefert haben. Der Erste, der an directe Benutzung von Kohlenstoff dachte und ein brauchbares Verfahren vorschlug, war S. S. Darby. Dieses Verfahren wurde dann namentlich auf der Hütte der Actien-

1) Stahl u. Eisen 12. 1892. S. 989.

2) Ebendas. 10. 1890. S. 920.

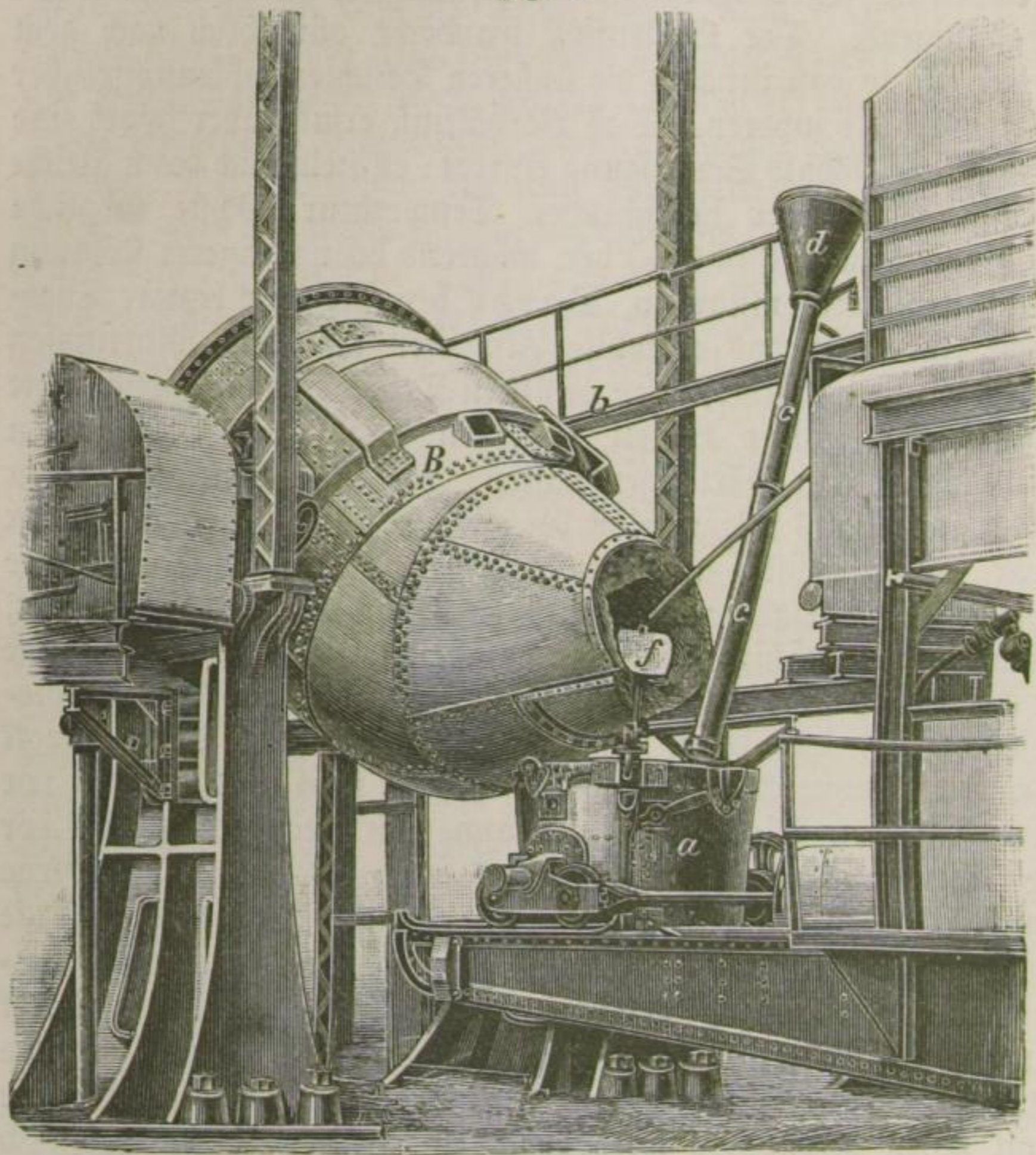
3) Ebendas. 14. 1894. S. 465, 528.



Gesellschaft Phönix in Saar bei Ruhrort a. Rh. vervollkommnet (D.R.-P. 47215, 51353, 51963, 53784). Das alte Cementirverfahren beruhte auf der Thatsache, daß festes Eisen von beginnender Rothgluth an Kohlenstoff aufnimmt. Amorpher Kohlenstoff wirkt hierbei am stärksten kohlend; Steigerung der Temperatur, Verlängerung der Hitze, innigere Berührung wirkten begünstigend. Der Kohlenstoff wanderte allmählich nach dem Inneren, so daß zunächst die äußeren Schichten kohlenstoffreicher waren als die inneren. Das Verhältniß erfuhr aber sofort eine Aenderung, sobald Schmelzung eintrat: es stellte sich dann gleichmäßig der bei der herrschenden Temperatur höchste mögliche Kohlungsgrad (bis zu 5%) her, während bei niedrigerer Kohlung Flußeisensorten entstanden. Darby benutzte diese letztere Thatsache, indem er das entkohlte Flußeisen aus dem Martinofen durch einen mit Koksstücken gefüllten Trichter in die Gießpfanne laufen ließ. Man erhielt so einen Stahl von vorzüglichen Festigkeits- und Härteeigenschaften, der aber seines niedrigen Mangangehalts wegen selbst bei größter Härte besser schweißbar war, als die meisten anderen Stahlsorten. Auf der Phönixhütte wurde das Verfahren auch für den Thomasbetrieb eingerichtet, und zwar wird hier wie folgt gearbeitet. Die Roheisenpfanne wird zum Theil aus dem Hochofen, zum Theil aus dem Cupolofen gefüllt und durch eine Lokomotive in das Bessemerwerk zu dem Pfannenkrahn gefahren. Dieser steht in der Mitte vor drei basischen Birnen. Die Pfanne wird vom Krahn bis vor die Birnenmündung gehoben und durch Rippen in die Birne entleert. Das Blasen erfolgt in gewöhnlicher Weise; die Schlacke wird abgegossen und erwärmtes Ferrromangan in möglichst geringem Betrage zugesetzt. Nach Herstellung einer Brücke f zum Zurückhalten des Schlackenrests wird die Birne B in die Pfanne a entleert (vergl. Fig. 3). Ist der Boden der Pfanne mit Eisen bedeckt, so wird durch ein an der oberen Bühne b pendelnd aufgehängtes Rohr c mit Trichter d und verstellbarem Entleerungsschieber Koks pulver in genau abgemogener Menge dem einlaufenden Eisenstrahl zugeführt. Hierdurch erhält das Eisen vor dem Eintritt in die Gießpfanne einen genau bestimmten Kohlenstoffgehalt. Beim basischen Martinproceß stellt man über die Ausflußrinne des Ofens einen mit Koks pulver gefüllten Trichter, dessen Inhalt sich durch Ausziehen eines Schiebers

in den Eisenstrahl entleert. Beim Zusammentritt von Koks-  
pulver und Eisen entwickelt sich eine mächtige Flamme infolge  
einer Verbrennung derjenigen Koksstückchen, die sich nicht mit  
Eisen vereinigen; der Verlust wird mit 25% in Anrechnung  
gebracht.

Fig. 3.



Ein anderes Rückföhlungsverfahren rührt von J. Meyer,  
Director des Werks Düdelingen in Luxemburg her. Es wird  
gewöhnlich Düdelinger Verfahren genannt (D. R.=P.  
74810, 80340). Anthracit und aschenarme Koks werden aus  
Pulverform mit Hülfe von Kalkbrei zu Ziegeln geformt, die  
erst in Luft, dann in einem Trockenofen getrocknet werden. Die

Ziegel vertheilt man dann auf dem Boden der Gießpfanne, worauf man das flüssige Eisen in starkem Strahle zufließen läßt und dabei die Pfanne hin und her bewegt. Für harte Flußeisensorten wird nur ein Theil der Ziegel vor dem Einlauf des Eisens in die Pfanne gesetzt, der andere Theil nach erfolgter Reaction dem Eisen zugegeben. Die Reaction besteht hauptsächlich in der Kohlung des Eisens, wobei das dem Kalkhydrat entstammende Wasser in Dampfform entweicht, das Eisen durchrührt und gasfrei macht.<sup>1)</sup> Neuerdings wird auch pulverige Kohle benutzt und die Kohlung mitunter schon in der Birne ausgeführt. Das Gleiche gilt von dem Oberhausener Verfahren. Hier schleudert man nach beendeter Entphosphorung Feinblechbüchsen in die Birne, die je 10 kg Koks-pulver und als Beschwerungsmittel 8 kg zerkleinertes Spiegeleisen enthalten, letzteres, damit die Büchsen unter die Schlacke gelangen. Zu beachten ist aber, daß das Oberhausener Eisen reichliche Mengen von Mangan enthält. Bei dem steierischen Verfahren endlich giebt man Holzkohlenpulver auf den Boden der Pfanne und läßt das Eisen aus dem Martinofen zufließen, wobei man mit einer Holzstange umrührt.

Seit Einführung des Thomasprocesses trat der Schwefel als Erzeuger des Rothbruchs von Eisen wieder mehr in den Vordergrund. Für den Thomasproceß wurde nämlich sehr bald ein weißes Roheisen mit wenig Silicium als geeignetste Eisensorte erkannt. Das weiß erblasene, phosphorhaltige und siliciumarme Roheisen nimmt aber viel leichter Schwefel auf als das graue Roheisen, welches beim sauren Bessemerproceß benutzt wird. Nach G. Hilgenstock, dessen Arbeiten über Entschwefelung von Eisen wir hier ihrem wesentlichen Inhalte nach mittheilen<sup>2)</sup>, fließt der Schwefel des Hochofens zum weitaus größten Theile in Form von Schlacke ab, denn der Schwefelgehalt der Hochofengase übersteigt nicht 0.06%. Der vom Eisen aufgenommene Schwefel wäre durch solche Substanzen zu beseitigen, deren Sulfide von Eisen nicht zerlegt werden, aber auch im Eisen unlöslich sind. Am bequemsten werden Metalle sein, die leicht mit dem Eisen aus ihren Verbindungen reducirt

1) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 320.

2) Stahl u. Eisen 13. 1893. S. 49, 165, 168, 455, 828.

werden und sich leicht mit Eisen mischen. Allen voran steht das Mangan. Dasselbe setzt sich mit Schwefeleisen energisch um und mischt sich sehr leicht mit dem Eisen; das Schwefelmangan ist dagegen im Eisen unlöslich und wird von Eisen nicht zerlegt. Dem Mangan in der Wirkung am nächsten kommt das Chrom. Oxide der Leichtmetalle sind nur in Gegenwart eines kräftigen Reduktionsmittels, z. B. von Kohlenstoff, benutzbar:  $RO + FeS + C = Fe + CO + RS$ . Am billigsten und wirksamsten ist der Kalk, der sich aber nur dann mit dem Schwefeleisen vollständig umsetzt, wenn das Eisen eben reducirt und sehr kohlenstoffreich ist, sich noch mit den Schlackenanschlägen in Berührung befindet, und Kalk und Kohle in starkem Ueberschusse vorhanden sind. Auch darf die kalkbasische Schlacke kein Eisenoxidul enthalten. Man kann also mit Kalk nur graues Roheisen schwefelfrei erblasen, aber nicht weißes. Beim Thomasproceß steht die Sache allerdings günstiger, weil hier neben Kalk auch Mangan zur Einwirkung gelangt. Noch bei 0.8% Mn ist das Eisen hinreichend schwefelfrei, und bleibt es auch, wenn der Eisenoxidulgehalt der Schlacke nicht über 1% steigt, d. h. wenn die Schlacke heiß genug gehalten wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Martinproceß.

Zur Entschwefelung von Eisen außerhalb des Hochofens sind verschiedene Methoden benutzt worden. Krupp und Bell benutzten fast gleichzeitig zur Entphosphorung des im beweglichen Herde eingeschmolzenen Eisens die Eisenoxid-schlacke. Hierbei wurde auch entschwefelt, denn der Schwefel verbrannte auf Kosten des Eisenoxydsauerstoffs zu Schwefeldioxyd, welches entweicht. Ähnliche Verfahren rühren auch von Hollway und von Henderson her; letzterer setzte dem Eisenoxid noch Flußspath zu und brachte das Gemisch auf den Boden des Buddelofens, worauf er das Eisen aufgab. Anders ist der Proceß von Rollet<sup>1)</sup>: das Roheisen wird mit großem Kalkzusatz und mit Flußspath im Cupoloofen mit basischem Futter eingeschmolzen oder im Drehofen oder der Birne mit basischem Futter durch Kalk und Kohle entschwefelt. Die Arbeit im Cupoloofen wird so geführt, daß auch Phosphor und Silicium beseitigt werden, und zwar soll der Schwefel bis zu

1) Dester. Ztschr. f. B. u. Hw. 38. 1890, S. 286.

99 %, der Phosphor bis zu 85 % entfernt werden können. Bei den Processen von Warner und von Heaton werden alkalische Salze auf den Boden eines Behälters gebracht, in welchen das geschmolzene Roheisen eingelassen werden soll. Angewendet werden Soda und Kalkstein oder Natriumsalpeter: die beiden Methoden sind aber unbedingt zu theuer. Das beste bleibt das Hörder Verfahren, wobei das flüssige schwefelhaltige Eisen mit Eisen von hohem Mangangehalt vermischt wird;  $\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe}$ . Allerdings fällt das Eisen dann manganhaltig (1 bis 1.5 %) aus. Zu lebhaftem Streite hat der von Saniter empfohlene Proceß Veranlassung gegeben. Nach E. H. Saniter<sup>1)</sup> soll Chlورcalcium im Gemisch mit einem starken Ueberschuß von Kalk auf das hocherhitzte, flüssige Eisen zur Einwirkung gebracht werden, wobei die folgenden Reactionen stattfinden sollen: 1)  $\text{CaCl}_2 + 3 \text{CaO} = \text{CaCl}_2, 3 \text{CaO}$ . 2)  $\text{CaCl}_2, 3 \text{CaO} + \text{FeS} = 3 \text{CaO} + \text{CaS} + \text{FeCl}_2$ . 3)  $3 \text{CaO} + \text{CaS} + \text{FeCl}_2 + \text{CaO} = \text{CaCl}_2, 3 \text{CaO} + \text{CaS} + \text{FeO}$  (D. R.-P. 73782). Später hat Saniter noch die Mitverwendung von Flußspath empfohlen. Gegen den Saniterproceß spricht, daß aus Eisenoxydul + Schwefelcalcium flüssiges Eisen wieder Schwefel aufnimmt und daß kalkbaische Hochofenschlacke Schwefeleisen an den Abstich in der Pfanne abgiebt, wenn man Eisenoxydul einverleibt hat. Wenn auch E. Stead lebhaft für den Proceß eintritt, so scheint G. Hilgenstock doch Recht zu behalten, daß bei dem Verfahren die Gegenwart eines kräftigen Reductionsmittels nöthig sein würde, um den gewünschten Erfolg wirklich zu erzielen, denn nur hierdurch kann die verhängnißvolle Bildung von Eisenoxydul verhindert werden. Ein letztes Verfahren rührt von A. de Bathaire her<sup>2)</sup> und beruht auf dem Zusätze von Kaliumbarhumferrocyanid  $\text{K}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , welches bei 300° entwässert wurde. Wendet man die achtfache Menge dieses Salzes vom vorhandenen Schwefel an, so soll aller Schwefel an Kalium und Barhum gebunden werden. Wenn die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs auch zugegeben ist, so dürfte das Verfahren doch zu theuer sein.

Cementiren, Tiegelschmelzen und besondere

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 612.

2) Stahl u. Eisen 14. 1894. S. 1052.

Verfahren. — Des Cementirens ist schon an mehreren Stellen gedacht worden (s. S. 293); es beruht, wie bekannt, auf dem Erhitzen von Schmiedeeisen in einer Kohlenpackung, wobei der Kohlenstoff in das Eisen einwandert. Hier sei nur noch die Beobachtung von J. Garnier<sup>1)</sup> erwähnt, daß die Cementirung wesentlich beschleunigt werden kann, wenn man das Eisen als Kathode und die Kohle als Anode in einen Stromkreis einschaltet. Der Strom hatte 7 Volts und 55 Amperes und wurde 3 Stunden lang unterhalten, während Eisen und Kohlenstoff in einer auf 900—1000° erhitzten Röhre eingeschlossen waren. Die Hitze wurde von außen und nicht durch Elektrizität geliefert. Nach dieser Zeit wurde das Eisen schnell herausgezogen und abgelöscht. Die dem Kohlenstoffpole zugekehrte Eisenseite war so hart geworden, daß sie Glas ritzte. Die Cementation war auf dieser Seite 10 mm in die Tiefe gedrungen. Stellt man 2 Eisenbarren in etwa 1 cm Abstand auf und füllt den Zwischenraum mit Kohlenpulver, so erweist sich nach Durchführung der Erhitzung im Stromkreis (diesmal nur 2.5 Volt) nur die Kathode als cementirt. Der Vorzug des Verfahrens wäre die Kürze der Zeit, welche es beansprucht; beim alten Cementirverfahren muß man unter Umständen bis zu 240 Stunden lang erhitzen. — Das Tiegelstahlschmelzen hat zum Zwecke, einen möglichst homogenen Stahl zu liefern, und wird mit Erfolg bei Schweißstahl angewendet. Man schmilzt denselben in besten Chamotte- oder Graphittiegeln ein unter Zugabe solcher Eisensorten, die den Kohlenstoffgehalt in der gewünschten Richtung abändern, auch wohl unter Zusatz von Kohle, Desoxydationsmitteln und Schlackenzuschlag. Sehr bewährt haben sich bei diesem Verfahren die drehbaren Tiegel-schmelzöfen von A. Piat<sup>2)</sup>, bei denen ein Vorschmelztiegel mit Heizmantel drehbar über dem eigentlichen Tiegel angeordnet ist. Aus diesem Tiegel läuft der flüssige Stahl durch Bodenöffnungen in den eigentlichen Schmelztiegel, welcher in einem kleinen Ofen steht und mit diesem umkippar ist. Der Tiegel ist für Güsse von 100 bis 300 kg eingerichtet.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von

1) Compt. Rend. 116. 1893. p. 1449.

2) Dingl. polyt. J. 276. 1890. S. 502.

Stahl in beliebiger Beschaffenheit direct aus dem vom Hochofen kommenden Roheisen empfiehlt H. Höfer (D. R.=P. 62879, 77904).<sup>1)</sup> Das Roheisen läuft in einen gegen den Hochofen unter 45° geneigten Schachtofen, dessen untere Schachtwand treppenartig abgestuft ist, während Sturzbrecher in die Zwischenräume zwischen den Stufen brückenartig hereinragen. Aus diesem Schachte gelangt das flüssige Metall in einen geeignet gestalteten Sammelherd, vor dem der Gaserzeuger angeordnet ist. Letzterer liefert je nach Bedarf Heiz-, Oxydations-, Reductionsgase, kohlende Gase oder überhitzten Wasserdampf. Die Gase müssen das in Katarakten von dünner Schicht herablaufende Eisen durchdringen und können so sehr vollkommen frischend wirken. Gegen dieses Verfahren ist einzuwenden, daß die Construction des geneigten Schachtofens zu complicirt sein dürfte. — Einigermassen ähnlich ist das Erzfrischen mit gepreßtem Gase, welches F. Graßmann in Vorschlag bringt (D. R.=P. 72046).<sup>2)</sup> In den frei in den Frischofen einfallenden Strahl von flüssigem Roheisen soll ein senkrecht oder schräg dazu gerichteter Strom gepreßter Gase pulveriges Eisenoxyd einblasen, oder es soll das Eisen durch den Gasstrom verstäubt auf das im Frischofen befindliche oxydische Erz gelangen.

Die Beseitigung von Mangan aus Eisen bewirkt der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein durch Zugabe von feinkörnigem Schwefelkies zum flüssigen Metall (D. R.=P. 67978).<sup>3)</sup> Es entsteht Schwefelmangan, welches verschlackt, während das Eisen des Pyrits frei wird. — Kohlenstoffarmes Ferrromangan wollen W. S. Greene und W. S. Wahl in der Weise erhalten, daß sie Manganerz zunächst im reducirenden Gase zu Manganoxydul umwandeln und diesem dann Ferrosilicium und Kalk zuschmelzen. Das Mangan wird frei und verschmilzt mit dem Eisen des Ferrosiliciums, während das Silicium zu Kieselsäure verbrennt und diese sich mit dem Kalk zu Schlacke verbindet (D. R.=P. 75320).<sup>4)</sup> Das bekannte Siegerländer Spiegeleisen ist mangan-, aber auch kohlen-

1) Berg- und Hüttenm. Ztg. 51. 1892. S. 317. — Chem. Ztg. 19. 1895. S. 124.

2) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 37.

3) Ebendas. 17. 1893. S. 730.

4) Ebendas. 18. 1894. S. 1046.

stoffreich und könnte daher für gewisse Anwendungen durch das Product des erwähnten Processes ersetzt werden.

Ein eigenthümliches Verfahren zur Kohlung und Entkohlung von Eisen rührt von J. A. Hunter her (D. R.-P. 78851).<sup>1)</sup> Will man entkohlen, so führt man in den dicht verschließbaren Ofen, der das flüssige Eisen enthält, die Gase ein, welche bei Zersetzung von Chlorkalk durch conc. Salzsäure entstehen:  $\text{HCl} + \text{CaCl}(\text{ClO}) = \text{CaCl}_2 + \text{HClO}$ . Die unterchlorige Säure wirkt entkohlend auf das Eisen, indem sie Sauerstoff freigiebt; auch das entwickelte Chlor soll ähnlichen Einfluß haben. Zur Kohlung von Eisen soll man dem Reaktionsgemisch Holzkohle zusetzen oder die aus dem Chlorkalk entwickelten Gase über erhitzte Kohle leiten. Hierbei soll Kohlenoxyd und Kohlensäure entstehen und ersteres die kohlende Wirkung haben, indem es von dem hocherhitzten Eisen zu Kohlenstoff + Kohlensäure zersetzt wird.

Ein neues Darstellungsverfahren für reines Eisen hat R. A. Hadfield gefunden<sup>2)</sup>. Man mischt Eisenoxydul (907 g), granulirtes Aluminium (255 g), Kalk (57 g) und Flußspath (43 g) und erhitzt das Ganze in einem basisch gefütterten Tiegel möglichst hoch. Es entsteht ein Klumpen von fast reinem Eisen (454 g), nämlich mit nur 0.03 % Kohlenstoff und der Dichte 7.75 (statt 7.85). Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Formel  $3\text{FeO} + 2\text{Al} = 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Die basische Fütterung der Tiegel wird dadurch ermöglicht, daß man der gewöhnlichen Magnesiafütterung etwas feuerfesten Thon zusetzt. Bauerman ist der Ansicht, daß bei dem Prozesse das Aluminium vortheilhaft durch Magnesium werde ersetzt werden können.

Wissenschaftliche Untersuchungen von Eisensorten. — Es ist an erster Stelle der wichtigen Untersuchungen von Osmond über die kritischen Punkte der Eisenlegirungen zu gedenken.<sup>3)</sup> Eine gute Zusammenfassung der Hauptergebnisse rührt von F. C. G. Müller her, der wir hier folgen<sup>4)</sup>, freilich nur das Wichtigste hervorhebend. Flüssiges

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 221.

2) Ebendas. S. 1628.

3) Compt. Rend. 110. 1890. p. 346. — Dingl. polyt. J. 280. 1891. S. 80, 115.

4) Stahl u. Eisen 11. 1891. S. 634.



Eisen wie jede chemisch einfache Flüssigkeit vermag nur Elemente zu lösen, während zusammengesetzte Körper höchstens emulgirt werden (z. B. Eisenoxyd, vielleicht auch Silikate und Phosphate). Besonders leicht löst Eisen den Kohlenstoff auf, wobei Wärme gebunden wird; also wird bei Ausscheidung des Kohlenstoffs Wärme frei. Manche in der Hitze homogenen Lösungen von Elementen in Elementen werden beim Erkalten heterogen (z. B. Silber in Blei). Kohlenstoff und Silicium im Eisen thun dies nicht, d. h. es findet beim Erstarren ihrer Lösungen in Eisen keine fractionirte Krystallisation statt. Findet sich trotzdem das starre Eisen nicht homogen, so liegt dies an Vorgängen, die unterhalb des Erstarrungspunktes im festen Metalle stattgefunden haben. Es kommt namentlich ab- geschiedener Kohlenstoff (Graphit) und ausgeschiedenes Carbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) in Frage. Beispielsweise beginnt eine Erweichung des abgeschreckten Stahls und eine schon am Aussehen des Bruches erkennbare Veränderung seiner ganzen Beschaffenheit schon wenig über  $100^\circ$ . Umgekehrt zeigt plötzlich abgeschrecktes Eisen den chemischen Zustand, welchen es unmittelbar nach dem Erstarren hatte, denn den chemischen Umlagerungsprocessen, die im starren Zustande nur langsam sich abspielen, bleibt hier keine Zeit. Da ferner Dissociation und Wiedervereinigung zweier Stoffe immer nur innerhalb enger Temperaturgrenzen schnell und vollständig stattfinden, so sind Ausscheidung und Wiederauslösung von Graphit und Carbid ebenfalls an bestimmte Temperaturen gebunden, an die sog. kritischen Punkte. Es giebt also bei Eisenlegirungen den Graphitpunkt und den Carbidpunkt. Die Feststellung dieser Punkte würde am besten durch Untersuchung von abgeschrecktem Eisen erfolgen, was aber sehr mühsam ist. Deswegen wird gewöhnlich der ganze Verlauf des Processes auf seine physikalischen Erscheinungen verfolgt und namentlich die bei Umlagerung von Kohlenstoffatomen eintretende Wärmewirkung beobachtet. Letzteres geschieht mit Hülfe eines von Le Chatelier construirten Thermoelements, das bis zur Platinschmelzhitze außerordentlich empfindlich und genau bleibt. Es wurden von Osmond Stäbe von 6 mm Durchmesser verwendet; das Thermoelement kam in eine eingeseilte Rinne zwischen zwei aufeinander gelegte und mit Draht zusammengebundene Stücke. Das Ganze wurde in eine Por-

zellanröhre gesteckt und diese allmählich bis zur Hitze des schmelzenden Schmiedeeisens gebracht. An einem in der Nähe aufgestellten, mit dem Thermolement verbundenen Galvanometer wurde der Gang der Erwärmung und Wiederabkühlung so verfolgt, daß man durch ein Chronometer bis auf die Zehntel-Secunde genau registriren ließ, wenn die Galvanometernadel über einen Millimeterstrich der Scala rückte. Die Zahl der Secunden, welche die Nadel für einen Scalentheil brauchte, gab ein Maß für die Schnelligkeit der Temperaturveränderung in den Stäben.

Es wurden zunächst einige Schmelzpunkte, die bisher nur ganz unbestimmt angegeben werden konnten, mit Sicherheit ermittelt. Es schmilzt: reines Eisen bei  $1500^{\circ}$ , Eisen mit  $0.1\%$  C bei  $1475^{\circ}$ , mit  $0.3\%$  C bei  $1455^{\circ}$ , mit  $0.9\%$  C bei  $1410^{\circ}$ . Weißes schwedisches Roheisen (mit  $4.1\%$  C,  $0.22\%$  Si und  $0.12\%$  Mn) erstarrte bei  $1085^{\circ}$ . Die Feststellung dieser Zahlen ist für die Praxis von höchster Bedeutung; so glaubte man z. B. für das Bessemern eine Temperatur von  $1650^{\circ}$  erzielen zu müssen, während sich aus Diamonds Untersuchungen ergibt, daß  $1550^{\circ}$  vollständig genügt. Den Graphitpunkt enthält die Erhitzungsperiode von  $900^{\circ}$  an aufwärts. Es stellte sich heraus, daß alle Eisenlegirungen, die wesentlich nur C oder Si oder P oder Al enthalten, sich nach dem Erstarrten ohne Anzeichen eines kritischen Punktes abkühlen; ebenso Legirungen mit weniger als  $1.5\%$  C, selbst wenn noch andere Stoffe vorhanden sind, und  $80\%$  Ferromangan (Erstarrungspunkt  $1210^{\circ}$ ). Der Schmelzpunkt des Gußeisens ließ sich merkwürdiger Weise nicht sicher feststellen; dagegen tritt im Augenblicke der Graphitabscheidung Stillstand des Thermometers ein (etwa  $150^{\circ}$  unter dem wahrscheinlichen Schmelzpunkt). Beim Wiedererhitzen der starren Stäbe liegt der Graphitpunkt etwa  $20^{\circ}$  höher. Der Carbidpunkt lag bei etwa  $750^{\circ}$ . Das langsam erkaltete Roheisen besteht also nach Müller aus einer weichen, wenig Kohlenstoff, aber alles Silicium enthaltenden Grundmasse, in welcher Graphit und Carbid eingebettet sind. Die Ursache der Graphitabscheidung liegt im Siliciumgehalt des grauen Roheisens und zwar bewirken  $2-3\%$  Si reichlichere Graphitabscheidung, als höherer Siliciumgehalt. Auch findet im Stahl mit  $2\%$  Si und  $1\%$  C keine Graphitabscheidung statt.

Erst bei Abkühlung bis zur dunklen Rothgluth tritt die

tiefgreifende chemische Umlagerung ein, welche in der Entwicklung der meisten Eisenlegirungen den wichtigsten Abschnitt bezeichnet: die Ausscheidung des bis dahin noch gleichmäßig legirten Kohlenstoffs in Form des Eisencarbid $s$   $Fe_4C$ . Dieser Carbidpunkt liegt für weichen Stahl mit 0.2% C bei  $660^{\circ}$ , für mittelharten Stahl mit 0.6% C bei  $661^{\circ}$ , für harten Stahl mit 1.25% C bei  $674^{\circ}$ , für weißes schwedisches Roheisen bei  $695^{\circ}$  und für eine Sorte Hämatitroheisen mit 3.29% C und 2.45% Si bei  $708^{\circ}$ . Alle diese Zahlen gelten für die Abkühlung; bei Wiedererwärmung liegen sie 30—40° höher. Die Menge der beim Carbidpunkt entbundenen Wärme ist für Kohlenstoffstähle dem C-Gehalt proportional. Unterhalb des Carbidpunktes trat keine weitere molekulare Umlagerung ein.

Eisen, welches den Kohlenstoff gleichmäßig legirt enthält, löst sich leicht in kalten verdünnten Säuren, wobei der Kohlenstoff in Gasform entweicht oder in Lösung gebracht wird. Dagegen hinterbleibt bei gleicher Behandlung das Carbid  $Fe_4C$  als schwarzer Rückstand. So kann man die Menge des freien und des Carbidkohlenstoffs feststellen. Es ergab sich, daß in langsam erkalteten Eisensorten etwa drei Viertel des Kohlenstoffs als Carbid ausgeschieden werden, ja bei künstlich verlangsamter Erkaltung bleibt nur ein Sechstel des Gesamtkohlenstoffs legirt. Dagegen hindert eine plötzliche Abkühlung oberhalb der kritischen Temperatur die Ausscheidung von Carbid, und zwar um so vollkommener, je gleichmäßiger und schneller die Abkühlung vor sich geht. Im abgeschreckten Stahl befindet sich der Kohlenstoff im Zustande der Uebersättigung, und die Kohlenstoffmoleküle sind geneigt, sich zusammen zu lagern, sobald ihnen nur die geringste Beweglichkeit verliehen wird. Dies geschieht durch Erwärmen auf wenig über  $100^{\circ}$ . Bei  $400^{\circ}$  ist die Rückbildung des Carbids beendet, das Carbid aber viel feinkörniger als in langsam erkalteten Stahl. Was die Eisenkohlenstofflegirungen vom reinen Eisen unterscheidet (erniedrigter Schmelzpunkt und erhöhte Härte) ist die Wirkung des gleichmäßig legirten Kohlenstoffs (nicht des Graphits oder Carbidkohlenstoffs). Allerdings stellt D s m o n d selbst die Theorie auf, die Härte des Stahls oder des weißen Roheisens rühre nicht vom Kohlenstoff, sondern von einer harten M o d i f i c a t i o n des Eisens her, die nur oberhalb der kritischen Temperatur

existire, deren Uebergang in die weiche Modifikation aber durch vorhandenen Kohlenstoff gehindert werde. Er nennt das harte Eisen  $\alpha$ - und das weiche  $\beta$ -Eisen. Aber diese Theorie hat denn doch wenig Wahrscheinliches und ist auch mangelhaft begründet. Sie wurde denn auch alsbald von Howe zurückgewiesen.

Ueber die Theorie der Carburirung von Eisen hat J. Parry eine kritische Zusammenstellung der Arbeiten verschiedener Eisenhüttenmänner und Gelehrten veröffentlicht.<sup>1)</sup> Kohlenstoff ist im allgemeinen in flüssigem Eisen nur schwer löslich; es gehört eine hohe Temperatur dazu, um ihn reichlicher dem Eisen einzuverleiben. Ein Theil des Kohlenstoffs verbindet sich mit dem Eisen; das ist der härtende Kohlenstoff, der für die Beschaffenheit des Stahls maßgebend ist. Ein anderer Theil ist unvollständig gebunden oder beigemischt, z. B. im Cementstahl, oder graphitisch abgeschieden, z. B. im grauen Roheisen. Zur Erklärung des Verhaltens von Kohlenstoff im Eisen zieht Parry die neueren Theorien über die Lösung, also namentlich den Einfluß des osmotischen Drucks (vergl. dieses Jahrbuch Seite 226), heran. Wenn sich nun auch der Kohlenstoff gegenüber flüssigem Eisen verhält wie ein Körper, der gelöst werden soll, also z. B. mit wachsender Temperatur in wachsendem Betrage aufgenommen wird, so ist doch dabei auch Bindung wenigstens eines Theils des Kohlenstoffs an das Eisen anzunehmen. Das so gebildete Carbid ist jedenfalls leichter schmelzbar als reines Eisen und wird also bei einer Temperatur weich und plastisch werden, bei welcher das Eisen, in dem es vertheilt ist, noch keinerlei besondere Einwirkung der Hitze zeigt. Hieraus erklärt sich die Möglichkeit, solches Eisen zu hämmern. Nur heterogene Metalle (Gemische von Metall mit irgend einem anderen Körper) sind schweißbar. Der Einfluß des schmelzbaren Carbids auf die Eigenschaften des Eisens würde darnach aber nur ein physikalischer sein. Reines kohlenstoffreies Eisen ist nicht deshalb unbrauchbar für praktische Zwecke, weil es Sauerstoff enthält, sondern vielmehr, weil es ein homogenes Metall ist. Nicht erklärt ist durch diese theoretische Auffassung der Vorgang des Eindringens von

1) Nature 46. 1892. p. 283; 47. 1893. p. 560.

Kohlenstoff in erhitztes, aber nicht geschmolzenes Eisen. Parry sucht sich hier mit der etwas kühnen Hypothese zu helfen, daß auch Eisen und Kohlenstoff gewissermaßen von ihrem eigenen Dampf in Form von Dunst umgeben sind; bei gegenseitiger Berührung von Eisen und Kohlenstoff müssen sich ihre Dämpfe mischen und können sich wieder verdichten, in welchem Falle ein scheinbares Eindringen von Kohlenstoff in das Eisen bemerkbar sein müßte. — Von J. D. Arnold und A. A. Read sind Untersuchungen über den Zustand des Kohlenstoffs im Stahl ausgeführt worden, die zu folgenden Resultaten geführt haben.<sup>1)</sup> Der Kohlenstoff ist im Stahl als Carbid  $Fe_3C$  vorhanden, welches in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen auftritt, nämlich in normalem Stahl als amorphes Carbid, ein grünschwarzes Pulver, im gutgekühlten Stahl als krystallinisches Carbid in hell silberfarbigen Blättchen. Harter Stahl enthält einen größeren Theil des vorhandenen Kohlenstoffs in Form von Carbid, als weicher Stahl; ersterer bis 94, letzterer bis 74%. Wahrscheinlich enthält weicher Stahl ein Carbid mit geringerem Kohlenstoffgehalt. In manganhaltigem Eisen ist das Eisen des Carbids theilweise durch Mangan ersetzt. — Nach G. Charpy beruht die Härtung des Stahls durch Ablöschen in Wasser auf Umwandlung des Carbidkohlenstoffs in Härtungskohle.<sup>2)</sup> Die Temperatur, welche das Eisen haben muß, um durch Ablöschen gehärtet zu werden, liegt etwas über  $700^{\circ}$ ; höhere Temperatur als  $750$  bis  $800^{\circ}$  ist nutzlos, mitunter schädlich. —

Das verschiedene Verhalten von Schweiß- und Flußeisen ist nicht eine Folge verschiedener Bearbeitungsweise, sondern hängt mit der physikalischen und chemischen Constitution der beiden Eisensorten zusammen. Insbesondere die chemische Beschaffenheit des Metalls und das hiervon abhängige Molekulargefüge bilden nach B. Rosmann die Ursache für das Verhalten gegen Temperatureinflüsse und chemische Einwirkungen.<sup>3)</sup> Es scheint, daß das, was man gewöhnlich Legirung nennt, in Wahrheit sich nach stöchiometrischen Verhältnissen vollziehende Verbindung ist. Bekannt ist, daß gekohltes Eisen

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 770.

2) Stahl u. Eisen 15. 1895. S. 745.

3) Ebendas. 13. 1893. S. 149, 203.

mit Säuren Kohlenwasserstoff entwickelt, und zwar hängt die Menge des entwickelten Kohlenwasserstoffs hauptsächlich von dem Zustande ab, in welchem sich der Kohlenstoff im Eisen befindet. Durch v. Züptner ist festgestellt worden, daß mit dem Eintritt von Kohlenstoff in Verbindung mit Eisen, ebenso beim Uebergang von Graphit in gebundenen Kohlenstoff Wärmebindung stattfindet. Und weiter tritt um so größere Masse von Kohlenwasserstoff beim Lösen des Eisens in Säure auf, je höher die Wärmetönung der vorhandenen Kohlenstoffverbindung ist. Im Schweißeisen (auch im ausgeglühten Stahl) finden sich nun Carbide, die sich zu Kernen von dichterem Gefüge aus der umgebenden kohlenstoffarmen Masse des Eisens vereinigt haben; diese Carbide haben niedrige Wärmetönung und widerstehen in Folge dessen dem Angriffe schwächerer Säuren. Gehärtetes Flußeisen (sowie Stahl) enthält dagegen Carbide mit ungleichmäßig vertheiltem Kohlenstoff und von weniger dichtem Gefüge; diese Carbide haben hohe Wärmetönung und werden daher leicht von verdünnten Säuren angegriffen. Allerdings muß auch noch die Wärmetönung der Säuren in Rücksicht gezogen werden. So entwickelt die Salzsäure mit Eisen größere Wärmemenge als die Schwefelsäure; sie giebt daher eine größere Menge specifisch schwererer Kohlenwasserstoffe als letztere. Endlich muß bedacht werden, daß oxydirende Säuren den H der Kohlenwasserstoffe oxydiren und so den C zur Abscheidung bringen werden. Das bei dieser Oxydation entstehende Wasser verbindet sich nach Zabudsky, Schützenberger, Weil u. A. als  $H'OH'$  (siehe „elektrolytische Dissociation“) mit dem abgeschiedenem Kohlenstoff zu einer Art Kohlehydrat, wobei H' frei und immer von neuem oxydirt wird. Jedenfalls besitzt Eisen mit fester Bindung des Kohlenstoffs und also Carbide von höherer Wärmetönung größere chemische Reaktionsfähigkeit, als anders geartetes Eisen. Es ist auch wahrscheinlich, daß sich in niedrigeren Temperaturen einfachere, in höheren complicirtere Carbide bilden; erstere sind beweglicher, was die größere Weichheit des nicht gehärteten Eisens erklärt. Aus alledem geht hervor, daß und warum Flußeisen leichter Corrosion erfährt als Schweißeisen.

Von großer Bedeutung ist neuerdings die Untersuchung des mikroskopischen Gefüges von Eisen geworden.

Es liegen Arbeiten von Sauveur, Osmond, Ledebur, Pourcel u. A. vor<sup>1)</sup>, über die H. Wedding kurz berichtet.<sup>2)</sup> Es hat sich ergeben, daß eine langsame und ungestörte Abkühlung bis zu einer Temperatur, bei der aller Kohlenstoff sich in gleichmäßigem Zustande befindet, Krystallisation erzeugt, die ausbleibt, wenn unter diesen Punkt langsam weiter gekühlt wird. Der Punkt ist verschieden, je nach der Zusammensetzung des Eisens; gewisse Beimengungen (so C und P) erniedrigen ihn erheblich. Je höher der Hitzeegrad über dem niedrigsten Punkt, der Krystallisation bedingt, lag, desto gröber fällt beim Abkühlen das Korn aus. Ebenso wächst die Größe des Kornes, je langsamer die Abkühlung durchgeführt wird. Die Texturbilder des Eisens fixirt man mit Hilfe der Photographie von Eisenschliffen. Es wurde dabei unter anderem festgestellt, daß beim Erstarren die einzelnen Gefügetheile des Eisens sich nicht gleichmäßig anordnen, sondern sich mehr oder weniger in dem zuletzt erstarrenden Antheile ansammeln. Besonders wurde die verschiedene Vertheilung von Chrom, Mangan und Kohlenstoff nachgewiesen. Die ersten derartigen Untersuchungen rühren übrigens von Martens und Dürre her; die Eisenschliffe wurden theilweise angeätzt, auch angelassen, um besondere Merkmale deutlicher hervortreten zu lassen. Auch sei auf F. Osmonds Arbeit über mikroskopische Metallographie<sup>3)</sup> hingewiesen, die zu dem Schlusse gelangt, daß bei Stahlorten von gleichartiger Behandlung das Kleingefüge ein Kennzeichen des Härtegrads bildet, umgekehrt aber bei Stahlorten verschiedener Behandlung ein Urtheil über die Behandlungsweise, besonders die Abkühlungsvorgänge zuläßt.

## Ruthenium.

Das Ruthenium gehört zu den sogenannten leichten Platinmetallen, deren specifisches Gewicht zwischen 11.8 und 12.1 liegt, und zu denen außerdem noch Rhodium und Palladium gerechnet werden. Es findet sich zu höchstens 1.5% im Platinerz, und da letzteres in Rußland vielfach gefunden wird, erhielt das

1) Stahl u. Eisen 12. 1892. S. 406, 478, 530. — 13. 1893. S. 974. — 14. 1894. S. 758, 797.

2) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1069.

3) Jahrb. d. Chemie 3. 1893. S. 289.

1845 von Claus entdeckte Element den Namen Ruthenium. Reichlicher jedoch wird es im Osmiridium angetroffen, aus dem man es auch gewöhnlich darstellt.

Ueber das Atomgewicht des Rutheniums liegen neuere Untersuchungen von A. Joly vor<sup>1)</sup>, die von den Verbindungen ausgingen, welche Stickstoffdioxyd mit den Alkalidoppelchloriden des Metalls bildet. Es wurde hierbei die Zahl 101.5 gefunden. Weitere Arbeiten wurden mit dem Rutheniumdioxyd, dem Nitrososesquichlorid  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und der Verbindung  $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$  vorgenommen, indem diese im Wasserstoffstrome reducirt wurden. Es ergab sich hierbei  $\text{Ru} = 101.4$ . Die ältere Bestimmung von Claus hatte das Atomgewicht zu 103.5 ermittelt. Weiter hat Joly auch die Eigenschaften des Rutheniums von neuem studirt<sup>2)</sup>, und zwar hatte er zu diesem Zwecke 10 kg Ruthenium dargestellt. Das Metall wurde im elektrischen Ofen geschmolzen, dann auf chemischem Wege von dem blauen Oxydüberzug befreit und zeigte hierauf eisengraue Farbe. Das Metall war krystallinisch und in der Kälte spröde, dabei fast so hart wie Iridium. In der Rothgluth ließ es sich zuerst strecken, brach dann aber. Beim Erstarren zeigte das Metall die Erscheinung des Spragens, weshalb auch das erstarrte Ruthenium löcherig war. Das specifische Gewicht des nicht geschmolzenen Rutheniums fand Biolle zu 12.002, während das des geschmolzenen und dann gepulverten Metalls nach Joly 12.063 bei 0° betrug. Das Ruthenium schmilzt wesentlich schwerer als Iridium, aber etwas leichter als Osmium. Die Oxydation des Rutheniums gelingt nach H. Debray und A. Joly<sup>3)</sup> beim Erhitzen des Metalls in der Muffel auf lebhafteste Rothgluth. Es zeigt sich dabei die charakteristische blaue Farbe des Dioxyds  $\text{RuO}_2$ . Aber es ist dieses Oxyd nicht rein, auch nicht, wenn man es durch Glühen des Metalls im Sauerstoffstrome herstellt. Vielmehr muß man es immer von neuem pulvern und wieder oxydiren, ehe es in das reine Dioxyd, einen indigoblauen krystallinischen Körper, vollständig umgewandelt ist. Steigert man die Hitze über den Schmelzpunkt des Silbers und leitet einen lebhaften

1) Compt. Rend. 107. 1888. p. 994. — 108. 1889. p. 946.

2) Ebendas. 116. 1893. p. 450.

3) Ebendas. 106. 1888. p. 100.



Sauerstoffstrom über das Metall, so bilden sich Dämpfe von Ueberruthensäure  $\text{RuO}_4$ , die sich an den kälteren Theilen der Röhre verdichten und in eiskaltem Wasser mit goldgelber Farbe lösen. In geringen Mengen bildet sich hierbei jedoch auch ein zwischen  $\text{RuO}_2$  und  $\text{RuO}_4$  stehendes Oxyd. Es rührt dies davon her, daß die Ueberruthensäure sich zersetzt, wenn die Temperatur sich erniedrigt, vorausgesetzt, daß dies nicht plötzlich geschieht. Dämpfe von Ueberruthensäure zerfallen schon bei  $180^\circ$  unter Explosion; bei  $500^\circ$  entsteht dabei glatt auf  $\text{O}_2 + \text{RuO}_2$ . Letzteres Oxyd zersetzt sich bei über  $1000^\circ$ , namentlich im Stickstoffstrom; es entsteht dabei ein schwarzes Oxyd. Im Sauerstoffstrom erfolgt dagegen bei über  $1000^\circ$  völlige Umwandlung in  $\text{RuO}_4$ .

Bei der von Claus angegebenen Methode zur Darstellung der Ueberruthensäure (Oxydation von ruthensaurem Kalium durch Chlor, wobei das Ruthentetroxyd abdestillirt) erhält man ein wenig haltbares Product.<sup>1)</sup> Dasselbe wird nämlich durch Spuren von Feuchtigkeit unter Abscheidung von schwarzem Oxyd zersetzt. Die wässerige Lösung der Ueberruthensäure hält sich im Dunklen einige Zeit, wird aber im Lichte zersetzt. Ganz trockene und darum haltbare Ueberruthensäure erhält man bei wiederholter Destillation im luftleeren Raume über Chlorcalcium und Aufbewahrung im tadellos trockenen, luftdicht verschlossenen Gefäße. Ein solches Präparat schmilzt bei  $25.5^\circ$  zu einer orangerothern Flüssigkeit, welche sehr langsam und schwer wieder erstarrt. Krystallisirt kann man sie nur durch Sublimation im luftverdünnten Raume erhalten; die Krystalle sind gelb im durchfallenden und orangegelb im auffallenden Lichte. Unter Luftdruck zersetzt sich  $\text{RuO}_4$  zwischen  $106$  und  $107^\circ$ ; einen eigentlichen Siedepunkt besitzt das Tetroxyd nicht, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dämpfe riechen ähnlich wie nitrose Gase und reizen heftig zum Husten. Durch Zersetzung von  $\text{RuO}_4$  bei Gegenwart von Wasser entstehen verschiedene Oxyde: Das schwarze Oxyd  $\text{Ru}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$ , welches im luftleeren Raume bei  $360^\circ$  in  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  übergeht; das in glänzend schwarzen Schuppen krystallisirende Hydrat  $\text{Ru}_4\text{O}_9, 2\text{H}_2\text{O}$ , welches bei  $360^\circ$  wasserfrei wird, aber bei  $440^\circ$  in  $\text{RuO}_2$  übergeht u. s. w. Bei  $107^\circ$

1) Compt. Rend. 106. 1888. p. 328. — 113. 1891. p. 693.

zerfällt  $\text{RuO}_4$  zu  $\text{RuO}_2$ , wie schon erwähnt, und zwar ist das Dioxid amorph, wenn Dämpfe, dagegen krystallisirt, wenn Lösungen des Tetroxyds zerlegt wurden. Die Ueberruthensäure zerfällt auch im Sonnenlichte, wobei sich die Röhrenwände mit einem hellbraunen Anflug überziehen. Derselbe besteht wahrscheinlich aus dem Trioxyd  $\text{RuO}_3$ . Uebrigens besitzt nach C. Kanvier<sup>1)</sup> die Ueberruthensäure einen gewissen Werth als Färbemittel bei histologischen und ähnlichen Untersuchungen.

Auch über ruthensaure und überruthensaure Salze berichten H. Debray und A. Joly.<sup>2)</sup> Wird Ruthenium mit Pottasche und Salpeter geschmolzen, so entsteht das ruthensaure Kalium  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ , welches sich im Wasser mit rothorangener Farbe auflöst. Leitet man in die Lösung Chlor ein, so scheiden sich kleine schwarze Krystalle von überruthensaurem Kalium  $\text{KRuO}_4$  aus. Die beiden Salze verhalten sich also zu einander wie mangansaures und übermangansaures Kalium. — Trägt man in eine etwa 20procentige Kalilauge bei  $60^\circ$  Rutheniumtetroxyd ein, so löst sich dasselbe unter Sauerstoffentwicklung zu einer tiefgrünen, dann fast schwarzen Flüssigkeit. Läßt man nach beendeter Reaction in einer verschlossenen Flasche erkalten, so scheiden sich Kryställchen von  $\text{KRuO}_4$  ab, die schwarz und undurchsichtig sind. Beim Erhitzen auf  $440^\circ$  zerlegen sich dieselben nach der Gleichung  $2 \text{KRuO}_4 = \text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{RuO}_2 + \text{O}_2$ . Trockenes Chlor zerlegt das Kaliumhyperrutheniat dagegen unter Abspaltung des Tetroxyds:  $\text{KRuO}_4 + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{RuO}_4$ . — Die Mutterlauge von den schwarzen Kryställchen der Verbindung  $\text{KRuO}_4$  ist orangeroth gefärbt und hinterläßt beim Verdunsten im Vacuum Kryställchen des Rutheniat  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ . Letztere erhält man ausschließlich, wenn man das zur Darstellung des Hyperrutheniat angewendete Verfahren mit nur 9procentiger Lauge durchführt. Das Rutheniat krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, ist aber nicht luftbeständig, sondern zieht Feuchtigkeit und Kohlensäure an. Bei  $200^\circ$  wird es wasserfrei und bleibt dann bis  $440^\circ$  unzerlegt, wenn man im luftleeren Raume erhitzt. Im Wasser ist das Rutheniat sehr leicht löslich; die wässrige verdünnte Lösung verhält sich ähnlich wie

1) Compt. Rend. 105. 1887. p. 145.

2) Ebendas. 106. 1888. p. 1494.

eine solche von mangansaurem Kalium, d. h. verfärbt sich. Wird hierbei Sauerstoff und Kohlensäure der Luft fern gehalten, so findet die Reaction  $4 K_2RuO_4 + 3 H_2O = 2 KRuO_4 + Ru_2O_5 + 6 KOH$  statt. Durch Fällung der Lösung von ruthensaurem Kalium kann man unlösliche Rutheniate erhalten, z. B.  $BaRuO_4 + H_2O$ , ein zinnoberrother krystallinischer Niederschlag. Dagegen lassen sich Hyperrutheniate durch Fällung nicht darstellen, weil sie Zersetzung erleiden.

A. Solv berichtet weiter über die Einwirkung von Chlor auf das Ruthenium.<sup>1)</sup> Erhitzt man sehr gut zerkleinertes Ruthenium in einem Gemisch aus Kohlensäure mit überwiegend Chlor auf 360 bis 440°, so verwandelt sich das Metall in der Hauptsache in ein braunes Pulver von Rutheniumsesquichlorid  $Ru_2Cl_6$ . Dasselbe löst sich weder in kaltem Wasser, noch in Säuren; von heißem Wasser wird es zersetzt. Dagegen löst es sich langsam beim Digeriren mit absolutem Alkohol zu einer dunklen, in dünner Schicht purpurroth mit violetterem Stich gefärbten Flüssigkeit. Die Auflösung muß unter Luftausschluß geschehen, denn bei Luftzutritt und namentlich bei Erwärmung auf 60° findet ein Farbumschlag in Indigoblau statt, der auf Bildung eines Rutheniumoxychlorids  $Ru_2(OH)_2Cl_4$  zurückzuführen ist. Letzteres ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung läßt aber bei starker Verdünnung langsam Flocken von Rutheniumhydroxyd  $Ru_2(OH)_6$  fallen. Säuert man die Lösung des basischen Chlorids stark mit Salzsäure an und concentrirt im Wasserbad, so wird die Lösung braun; sie enthält wahrscheinlich ein Sesquichloridchlorhydrat, welches im trockenen Zustande bis 150° unverändert erhitzt werden kann, zwischen 150 und 200° aber in das Chlorid übergeht. Aus Lösungen des Chlorids, Chloridchlorhydrats oder Oxychlorids fällt Natronlauge das Hydroxyd.

Das Chlorid wie das Oxychlorid bilden nach Solv<sup>2)</sup> eigenthümliche Ammoniakverbindungen. Rutheniumsesquichlorid absorhirt unter bedeutender Volumenvermehrung trockenes Ammoniakgas, wobei die Verbindung  $Ru_2Cl_6, 7 NH_3$  entsteht. Wird diese mit Wasser übergossen, so bleibt ein Theil

1) Compt. Rend. 114. 1892. p. 291.

2) Ebendas. 115. 1892. p. 1299.

ungelöst, während die überstehende Flüssigkeit eine intensiv rothviolette Färbung annimmt. Trägt man Rutheniumsesequichlorid nach und nach in eine kaltgesättigte Ammoniaklösung ein und erwärmt dann einige Zeit auf  $40^{\circ}$ , so scheidet sich bei der Abkühlung ein brauner krystallinischer Niederschlag von der Formel  $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4, 7\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  ab, der sich im Wasser mit rother Farbe löst. Die Lösung erscheint im auffallenden Lichte violett; sie besitzt eine außerordentlich große Färbekraft, so daß z. B. noch eine Lösung von 1 : 10 000 intensiv roth, eine solche von 1 : 5 000 000 rosa erscheint. Seide wird von der Lösung braunroth gefärbt. Aber die wässrige Lösung darf nicht den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, da sie sich in diesem Falle unter Abscheidung von Sesquioxydhydrat entfärbt. In Alkohol ist das Oxychloridammoniak unlöslich. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure das Oxychloridammoniakchlorhydrat  $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4, 7\text{NH}_3, \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindung  $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4, 7\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  nennt L. Mangin ihrer Farbe wegen Rutheniumroth und vergleicht sie mit den glänzendsten organischen Farbstoffen.<sup>1)</sup> Er hält das Rutheniumroth für einen außerordentlich werthvollen Farbstoff für die mikroskopische Analyse der Gewebe, namentlich für das beste Reagens auf die in älteren Geweben neben der Cellulose auftretenden Pektinstoffe, wie für das einzige Reagens, welches in charakteristischer Weise die aus Pektinstoffen gebildeten Gummiarten und Schleimstoffe färbt. Während sich wässrige Lösungen der Verbindung allerdings im Sonnenlichte zersetzen, ist die völlig trockene Verbindung lichtbeständig. Nicolle und J. Cantacuzène bestätigen im allgemeinen diese Angaben<sup>2)</sup>, heben aber weiter noch hervor, daß Rutheniumroth den Vortheil besitzt, zur schnellen Färbung aller Gewebe benutzt werden zu können, selbst wenn dieselben sich nicht in frischem Zustande befinden. Man kann annehmen, daß die Verbindung Amidgruppen enthält, was ihr den basischen Anilinfarben ähnliches Färbevermögen erklärt.

Aehnlich dem Silicium, dem Zinn und dem Platin bildet das Ruthenium auch eine Säure der Formel  $\text{H}_2\text{RuCl}_6$ , die allerdings nur in ihren Salzen bekannt ist, z. B. im Kaliumruthenium-

1) Compt. Rend. 116. 1893. p. 653.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. Rep. S. 170.

chlorid  $K_2RuCl_6$ . Durch Darstellung und Untersuchung dieses Salzes kam 1845 Claus zur Entdeckung des Rutheniums. Nun sucht A. Solv nachzuweisen, daß Claus in Wahrheit gar nicht diese Verbindung, sondern vielmehr ein Kaliumrutheniumnitroschlorid  $2KCl, Ru(NO)Cl_3$  unter den Händen gehabt habe.<sup>1)</sup> Das entsprechende Natriumsalz besitze die Formel  $2NaCl, Ru(NO)Cl_3 + 3H_2O$  und das Ammonsalz die Formel  $2NH_4Cl, Ru(NO)Cl_3$ . Es gelang dann, auch noch andre Nitrosoverbindungen darzustellen; so ein Rutheniumnitrosofesquichlorid  $Ru(NO)Cl_3 + H_2O$ , eine ziegelrothe krystallinische Masse, ebenso die Verbindung  $Ru(NO)Cl_3 + 5H_2O$ , tief dunkelrothe Prismen. Aus der Lösung dieser Körper fällt Kalilauge die Verbindung  $Ru_2(NO)_2O_3 + 2H_2O$ , die bei  $360^\circ$  langsam in  $Ru_4O_9$  übergeht. — Das Kaliumrutheniumnitroschlorid erhält man nach A. Solv und M. Bèzes am besten durch Wechselwirkung zwischen salpetrigsaurem Kalium und Rutheniumfesquichlorid in saurer Lösung.<sup>2)</sup> Arbeitet man hierbei aber mit Ueberschuß an Nitrit, so entstehen Nitrite, und zwar je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur entweder leicht lösliche, orangerothe, dichroistische Krystalle oder wenig lösliche, gelbe krystallinische Massen. Die Formeln der Verbindungen sind nach A. Solv und E. Leidié die folgenden:  $4KNO_2, Ru_2(NO_2)_6$  und  $8KNO_2, Ru_2O(NO_2)_4$ , so daß es sich also um ein Kaliumrutheniumnitrit handelt, im ersten Falle um ein neutrales, im zweiten um ein basisches. Das letztere zerfällt sich beim Erhitzen auf  $360-440^\circ$  explosionsartig, wobei neben Kaliumnitrit  $K_2O, 3Ru_2O_5$  im Rückstand bleiben soll. Das neutrale Salz geht dagegen beim Erhitzen im Schwefel- oder Quecksilberdampf in  $K_2O, 3Ru_4O_9$  und beim Erhitzen bis zur dunklen Rothgluth in  $RuO_2$  über. Erhitzt man dagegen bis zum Schmelzen das Kaliumnitrits, so entsteht ruthensaures Kalium  $K_2RuO_4$ . — Auch das Rutheniumnitroschlorid  $Ru(NO)Cl_3$  ist durch Solv<sup>3)</sup> dargestellt worden; es wird durch verdünntes Ammoniak in die Verbindung  $Ru(NO)(OH)Cl_2, 4NH_3$  umgewandelt. Aus der Lösung des letzteren Körpers scheidet starke Salzsäure ein rosa

1) Compt. Rend. 107. 1888. p. 994. — 108. 1889. p. 854.

2) Ebendas. 109. 1889. p. 667. — 118. 1894. p. 468.

3) Ebendas. 111. 1890. p. 969.

Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren in kleinen orangenen Krystallen von der Formel  $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3, 4\text{NH}_3$  erhalten werden kann. Die Lösung des Salzes giebt wie Platinchlorid eine krystallinische Fällung. Bei den verschiedensten Umsetzungen bleibt (NO) stets an das Ruthenium fixirt. Bei der großen Stabilität der Gruppe  $\text{RuNO}$  war es interessant, festzustellen, wie sich dieselbe bei der Einwirkung von Reductionsmitteln verhielt. Es ist dies durch L. Brizard geschehen.<sup>1)</sup> Derselbe ließ zunächst Ameisenaldehyd  $\text{HCOH}$  in alkalischer Lösung auf  $2\text{KCl}, \text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$  bei  $60^\circ$  einwirken. Die anfangs violette Lösung wurde braun, entwickelte Ammoniak und ergab eine dunkle Fällung. Aus der braunen Lösung ergab sich beim Neutralisiren mit  $\text{HCl}$  ein brauner Niederschlag, der sich in überschüssiger Salzsäure auflöste. Nach dem Eindampfen mit Chlorkalium, konnte man die Verbindung  $4\text{KCl}, \text{Ru}_2\text{Cl}_6$  und einen neuen Körper  $\text{RuCl}_3, 3\text{KCl}, \text{Ru}(\text{NO})\text{H}_2, 2\text{HCl}$  isoliren. Letzterer bildet rothe Krystalle und giebt erst bei Rothgluth unter Zersetzung Wasser ab. Er löst sich in Wasser und ertheilt diesem saure Reaction. Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Zinnchlorür auf  $2\text{KCl}, \text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$ , sowie von Ammoniak auf Kaliumrutheniat erhalten. Besonders die letztere Darstellungsweise ist interessant.

#### Ueber Wetterbeständigkeit unserer Bauten.<sup>2)</sup>

Was Menschenhand aus Stein, Holz und Eisen erbaut, ist auch dann vergänglich, wenn es keinerlei besonders schädigenden Einflüssen unterliegt, weder vom Feuer noch vom Wasser zerstört, weder durch die Gewalt des Blitzes noch durch die Zerstörungswuth der Menschen dem Untergange überliefert wird. Die Zerstörung arbeitet unter solchen Umständen zwar langsam; aber wie selbst der natürliche Felsen der Verwitterung unterliegt, so wird erst recht das Werk von Menschenhand vom Zahne der Zeit benagt. Es sind besonders die Einflüsse der Witterung, die hierbei zur Geltung gelangen, nämlich die Luft mit ihren normalen Bestandtheilen und Verunreinigungen, das Wasser, die Temperatur und der Wind.

1) Compt. Rend. 122. 1896. p. 730.

2) Die Wetterbeständigkeit unserer Bauten. Von G. Bornemann. Leipzig, Quandt u. Händel, 1896.

Dabei finden theils mechanische, theils chemische Einwirkungen statt. Wärme und Kälte, Wasser, Wind und Staub wirken theils nur mechanisch, theils wenigstens zum Theile mechanisch. Wärme und Kälte sind als volumenverändernd bekannt; durch Ausdehnung und Zusammenziehung, namentlich wenn diese plötzlich stattfinden, können in verschiedenster Weise Zusammenhang und Ansehen unserer Bauten verändert werden. Dazu kommt die Erscheinung des **Ausfrierens**, die bekanntlich darauf beruht, daß Wasser im geschlossenen Raume (z. B. in den Poren der Steine) gefriert und in Folge der hierbei erfolgenden Ausdehnung um etwa  $\frac{1}{11}$  seines Volumens sprengend wirkt. Wasser wirkt auch insofern mechanisch schädigend auf die Außenseite unserer Bauten, als es den Stein abwaschen und aushöhlen kann. Auch der **Staub** hat abschleifende Wirkung, wenn er vom Winde gegen die Mauern gepeitscht wird. — Das **Wasser** wirkt aber auch als **Lösungsmittel**, also halb mechanisch, halb chemisch. Da kein irdischer Stoff im Wasser gänzlich unlöslich ist, so wird in sehr langen Zeiträumen schließlich jedes Baumaterial angegriffen werden; bei kürzerer Beobachtungszeit wird jedoch dieser Angriff auf unsere Bauten unmerklich erscheinen. Wohl aber wird alles das vom Wasser, wo es hingelangen kann, weggelöst, was im gewöhnlichen Sinne des Wortes löslich ist, also z. B. Alkalisalze, Kalk, Gyps, manche Magnesium-, Aluminium-, Eisensalze u. s. w. Die lösende Wirkung des Wassers wird ganz erheblich dadurch unterstützt, daß es selbst basische oder sauer reagirende Stoffe, sowie solche Salze gelöst enthalten kann, die sich mit Bestandtheilen der Baumaterialien chemisch umsetzen. So führt das **Regenwasser** z. B. Ammoniak, Kohlensäure, schweflige Säure, Ammoniaksalpeter, kohlensaures Ammon u. s. w. mit sich. — Diese Stoffe entstammen der **Luft**, und ihr kommt vor allen Dingen eine chemische Wirkung auf die Baumaterialien zu, namentlich unter Mithülfe des Wassers. Der **Sauerstoff** der Luft bewirkt **Oxydationen** verschiedener Art. Säuren, wie die Kohlensäure, welche stets, die schweflige, Salpeter- und Schwefelsäure, die als Verunreinigungen in der Luft enthalten sind, gehören zu den vielseitigsten chemischen Lösungsmitteln. **Ammoniak**, das Product der Fäulniß stickstoffhaltiger organischer Stoffe, zersezt vorhandene Schwermetallsalze und vermag auf

saure Verbindungen lösend einzuwirken. Ammonsalze setzen sich mit dem Kalk des Bewurfs wie der Mauersteine um. Kommt dann Wasser hinzu, so werden die Producte chemischer Einwirkung auf die Baumaterialien weggelöst. — Daß sehr viel auf die Beschaffenheit der Baumaterialien selbst ankommt, geht hieraus schon klar und deutlich hervor. Je größere mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit dieselben an und für sich besitzen, desto wetterbeständiger werden sie sein. Es ist daher auch in neuerer Zeit immer mehr Werth auf eine sachgemäße Prüfung der Baumaterialien gelegt worden, und wenn auch noch keineswegs allgemein gültige Untersuchungsmethoden gefunden sind, wenn man namentlich auch noch nicht im Stande ist, aus der Zusammensetzung der Gesteine völlig richtige Rückschlüsse auf ihre Wettertüchtigkeit zu ziehen, so ist doch zu hoffen, daß mit der Zeit in diesen wichtigen Fragen immer mehr Sicherheit des Urtheils gewonnen werde. — Besonders muß auf die Bildung von Ausblühungen des Mauerwerks Rücksicht genommen werden, da solche hervorragend schädlicher Natur sein können. Dieselben bestehen vorwiegend aus löslichen Salzen, welche in der Regel unter dem Einflusse der Atmosphärien aus Bestandtheilen der Ziegeln oder Steine sich gebildet haben. Ihre Bildung ist an drei Bedingungen geknüpft: sie müssen entweder im Mauerwerk vorhanden sein oder sich darin bilden können; sie müssen in Poren des Mauerwerks eintreten können und hier mit genügenden Wassermengen in Berührung kommen. Hauptsächlich in Frage kommen salpetersaures Calcium und Magnesium, schwefelsaures Natrium (Glaubersalz), schwefelsaure Thonerde, Gyps, kohlensaures Calcium und Magnesium. Die letzteren beiden Salze sind an und für sich unlöslich, lösen sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser auf. Die Metalle der genannten Salze sind im Mauerwerk enthalten; von den Säuren gilt dies nur zum Theil. So kann z. B. Schwefelsäure durch Oxydation von im Steine enthaltenem Schwefelkies entstehen, während Kohlensäure durch die Luft zugeführt, Salpetersäure hauptsächlich durch Oxydation von Ammoniak gebildet wird, welches im Regenwasser, in den Flüssigkeiten der Abtrittsgruben u. s. w. enthalten ist. Entstehen nun Salzlösungen und treten in die Poren des Steines ein, so können hier bereits durch Verdunstung des Wassers Ausscheidungen der gelösten Salze



stattfinden. Da dies unter Volumenvermehrung erfolgt, so entsteht in den Poren ein Druck, der einerseits den Zusammenhang des Mauerwerks lockert, andererseits ein Hervortreten der Salze aus den Poren und damit eben die Ausblühung veranlaßt. Bei der Bildung von Ausblühungen sind übrigens oft die Bestandtheile des Mörtels sehr hervorragend betheilig. — Auch die Oberfläche des Baumaterials ist erheblich an der Wetterbeständigkeit des Baues betheilig: je glatter und dichter sie ist, um so widerstandsfähiger wird die Außenseite des Gebäudes sein.

Es ist nun aber nicht immer möglich, die Außenseite der Gebäude so zu gestalten, daß schon die Baumaterialien an und für sich die größte, erreichbare Wetterbeständigkeit besitzen. Daher ist der Baumeister bemüht, für Erhöhung der Wetterfestigkeiten seiner Bauten zu sorgen. Zu diesem Zwecke wendet er entweder wetterbeständigere Ueberzüge (Mörtelbewurf, Cementverputz, Oelfarbenanstrich) oder solche Anstriche wie Eintränkungen an, die die Widerstandsfähigkeit des Baumaterials auf chemischem Wege zu erhöhen geeignet erscheinen (Wasserglas, Fluat, für Holz Antiseptica, für Eisen Inoxydationen u. s. w.). Der erzielte Wetterschutz ist immer nur ein unvollständiger, unter Umständen aber doch recht erheblich.

Der Verputz des Mauerwerks wird fast immer angewendet, wenn die Mauer aus gewöhnlichen Ziegeln oder unregelmäßigen Bruchsteinen aufgeführt wurde. Am häufigsten verwendet ist der gewöhnliche Mörtel, über dessen Zusammensetzung und Eigenschaften wir an anderer Stelle dieses Jahrbuchs (Seite 249) berichtet haben. Dieser Verputz ist nicht wetterbeständig. Er ist zunächst porös, saugt Wasser auf und kann ausfrieren. Weiter ist er, so lange der gelöschte noch nicht vollständig in kohlensauren Kalk übergegangen ist, in Wasser und endlich ist er stets in säurehaltigem Wasser löslich, z. B. schon in kohlensäurehaltigem, da das neutrale Calciumcarbonat hierdurch in saures umgewandelt wird. Auch des Cements ist in diesem Bande des Jahrbuchs bereits gedacht (Seite 251). Seine Wetterbeständigkeit ist größer als die des Kalkmörtels, aber nicht vollkommen. Von Säuren, namentlich solchen, die lösliche Kalksalze liefern, wird er um so leichter zerstört, je kalkreicher er ist. Auch Ammoniaksalze, Nitrate, Glau-

bersalz u. s. w. wirken in Form von Lösungen auf Cement ein, wahrscheinlich weil sie Ursache zur Bildung löslicher Silikate sind. Die verschiedenen besonderen Cementmörtel hier aufzuführen, ist überflüssig, da sie alle keine Wetterbeständigkeit besitzen, welche die des Cements erheblich überträfe.

Unter den verschiedenen empfohlenen Anstrichen steht der Delfarbenanstrich der Bedeutung nach obenan. Ueber denselben, sofern er als Ueberzug für Eisen benutzt wird, hat J. Spennrath sehr werthvolle Mittheilungen gemacht, die sich auf zahlreiche praktische Versuche stützen. In Frage kommt für die Verwendung zum Hausanstrich fast nur das Leinöl, welches bekanntlich zu den trocknenden Oelen zählt und die Eigenschaft zeigt, in Luft und Licht nach dem Ausstreichen zu einer durchsichtigen und elastischen Haut einzutrocknen, um so schneller, je reiner es ist. Diese Haut wird zwar von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, aber von schwefliger, Essig-, Salz- und Salpetersäure allmählich, von alkalischen Flüssigkeiten rasch zerstört. Saure Gase und Säuren wirken schneller, als wässrige Säuren; heißes Wasser greift schneller an als kaltes, reines Wasser stärker als wässrige Salzlösungen. Höhere Temperaturen, schon die Sonnenhitze, lassen die Elasticität der Häutchen des eingetrockneten Leinöls verschwinden. — Ueber die Theorie des Trocknens der trocknenden Oele ist bereits im Jahrbuche ausführlich berichtet worden (vergl. 24. 1888 S. 352 u. f.). Hier sei nur bemerkt, daß aus trocknenden Oelen durch verschiedene Prozesse die Firnisse gewonnen werden, welche dickflüssiger als die Oele sind und leichter trocknen. Zu ihrer Darstellung kocht man das Leinöl für sich allein oder unter Einblasen von Luft oder unter Zusatz von Metalloxyden, Linoleaten u. s. w. Nach Fahrion sollen dabei gute Firnisse nur wenig oxydirte, dagegen verhältnißmäßig viel polymerisirte ungesättigte Fettsäuren enthalten. Delfarben endlich, auf die es hier hauptsächlich ankommt, sind Gemische von trocknenden Oelen oder Firnissen mit Farbstoffen; erstere bezeichnet man als Bindemittel, letztere als Farbkörper. Die Haltbarkeit einer Delfarbe hängt in erster Linie vom Bindemittel, erst in zweiter vom Farbkörper ab. Doch kann letzterer sehr schädliche Wirkungen hervorrufen, wenn zwischen ihm und dem Bindemittel chemische Wechselwirkung stattfindet, namentlich aber, wenn er

selbst durch die Atmosphärenchemie verändert wird. So geht z. B. Zinkweiß ( $ZnO$ ) in basisch kohlensaures Zink ( $ZnCO_3$ ,  $x ZnO$ ) in der Luft über und vermehrt hierbei sein Volumen, was natürlich eine Abbröckelung des Anstrichs zur Folge hat. Sehr wichtig ist auch eine sachgemäße Ausführung des Anstrichs; namentlich darf nie ein zweiter Anstrich vorgenommen werden, ehe nicht der erste hart und unnachgiebig geworden ist. Der Oelfarbenanstrich ist zwar nicht absolut wetterbeständig, aber verhältnißmäßig sehr brauchbar, billig und leicht zu erneuern, was ihm die vielseitigste Anwendung sichert. Alle anderen, nicht zu den Oelfarben gehörigen Anstriche sind ohne Wichtigkeit, soweit sie nur mechanisch schützende Ueberzüge ergeben sollen.

Dagegen ist noch der Eintränkungsmittel zu gedenken, die im allgemeinen wie Anstriche auf die Mauer aufgetragen werden, aber den Untergrund chemisch zu verändern bezwecken. In erster Linie ist hier das Wasserglas zu nennen, insbesondere das Natronwasserglas, dessen concentrirte wässrige Lösung als dicke, gelblich bis braun gefärbte Flüssigkeit in den Handel kommt. Die kieselsäurereichste Wasserglasorte entspricht der Formel  $Na_2O, 4SiO_2$ . Tränkt man Verputz oder kalk-, magnesia-, thonerdehaltige Steine mit Wasserglas, so können mit den vorhandenen alkalischen Erden, mit Magnesia, Thonerde u. s. w. schwerlösliche Natrondoppelsilicate entstehen, wobei freilich Alkali frei werden müßte, z. B.  $3(Na_2O, 4SiO_2) + 2Ca(OH)_2 = 2(Na_2O, CaO, 6SiO_2) + H_2O + 2NaOH$ . Das hierbei gebildete Natronkalksilicat würde die Zusammensetzung des besten Fensterglases besitzen. Da nun aber das frei werdende Natronhydrat umgekehrt die gebildeten Silicate wie die ursprünglich vorhandenen Baumaterialien stark angreifen würde, so muß es weggewaschen werden, was z. B. bei der Stereochromie, die hauptsächlich durch Keim ausgebildet wurde, mit Weingeist oder mit Lösungen von kohlensaurem Ammon geschehen soll (vergl. Jahrb. 28. 1892 S. 282). Das ist ein zweifelloser Uebelstand des Verfahrens, wozu kommt, daß die Umsetzung zwischen Wasserglas und Metalloxyd des Bewurfs oder Steins keineswegs vollständig, auch das gebildete Doppelsilicat oft viel kalkreicher und darum minder widerstandsfähig sein wird. Doch thut in vielen Fällen ein Wasserglasanstrich wirklich gute Wirkung. Dasselbe wird auch den Keß-

Ler'schen Fluaten nachgerühmt. Es sollen dies Lösungen von Metallfluoriden in Kieselflußsäure oder Lösungen von kiesel-  
flußsauren Salzen sein. Hauptsächlich benutzt werden Fluate  
von Aluminium, Magnesium, Zink und Blei. Diese Verbindungen setzen sich mit dem Kalk, kohlensauren Kalk oder der  
Thonerde des Untergrundes chemisch um, wobei Fluorcalcium  
oder Aluminiumfluorid, auch Doppelsilicate entstehen sollen,  
z. B.  $2 \text{AlF}_3 + 3 \text{CaCO}_3 = 3 \text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}_2$  oder  
 $\text{MgSiF}_6 + 4 \text{Ca(OH)}_2 = 3 \text{CaF}_2 + \text{CaMgSiO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Das  
frei werdende Metalloxyd verstopft die Poren der Steine, das  
Fluorcalcium und das Doppelsilicat sollen völlig wetterbeständige  
Ueberzüge liefern. Man hat in der That bei Cementgußstücken,  
Sand- und Kalksteinen durch Imprägniren mit Fluaten be-  
deutende Erhöhung der Dichtigkeit, Festigkeit und Wetterbeständig-  
keit erzielt.

Wie bei Mauerwerk, so gilt es auch **W e t t e r s c h u t z** =  
mittel für Eisen anzuwenden, die dasselbe vor dem Rosten  
bewahren. Nach Versuchen von J. S p e n n r a t h ist zur  
Bildung von Rost in Wasser gelöster Sauerstoff nöthig,  
während Sauerstoff allein, Wasserdampf allein, Gemisch aus  
Wasserdampf und Sauerstoff, Kohlensäure allein kein Rosten  
bewirken. Rostbildung tritt aber auf, sobald flüssiges, sauer-  
stoffhaltiges Wasser mit dem Eisen in Berührung kommt. Ver-  
dünnte Säuren, wie z. B. schon die Kohlensäure der Luft, be-  
günstigen die Bildung des Rostes, der in der Hauptsache aus  
Eisenhydroxyd  $\text{Fe(OH)}_3$  besteht. Im Uebrigen ist über das  
Rosten des Eisens im Jahrbuche schon ausführlich berichtet  
worden (vergl. Jahrb. 24. 1888 S. 286); auch über die ver-  
schiedenen Rostschutzverfahren haben wir wiederholt Mitthei-  
lungen gebracht (vergl. 24. 1888 S. 288. 289. — 25. 1889  
S. 299, 303 u. f.). Als Rostschutz wendet man am häufigsten  
einen **D e l f a r b e n a n s t r i c h** an, wobei eine gute Delfarbe genau  
so viel hilft, wie irgend eine der im Handel als besonders  
vortheilhaft angebotenen Rostschutzfarben, die zumeist viel theurer  
sind, als ihrem Werthe entspricht. Andere Anstriche, wie die  
mit flüssigen oder halbfesten Paraffinkohlenwasserstoffen, mit  
Theer, Asphalt u. s. w. sind minder gut als der Delfarben-  
anstrich, da ihre mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit  
geringer ist. Das Ueberziehen des Eisens mit an-

deren Metallen läßt sich nicht wohl auf größere Constructionstheile anwenden und bietet auch keinen ausreichenden Schutz vor dem Rosten. Am Besten ist noch das Verzinken, herbeigeführt durch Eintauchen des Eisens in geschmolzenes Zink. Die Rostschutzmittel, bei denen die Oberfläche des Eisens chemisch verändert wird, bezwecken, auf dem Eisen einen außerordentlich fest haftenden und widerstandsfähigen Ueberzug von magnetischem Eisenoxyd, in einfachster Formel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , zu erzeugen. Diese Methoden sind im Jahrbuche an oben angeführter Stelle bereits besprochen, nämlich das Brüniren, das Bronciren, das Verfahren von Bower und Barff u. s. w. Der dauernden Einwirkung von sauren Dämpfen und Feuchtigkeit vermag aber auch das magnetische Eisenoxyd nicht zu widerstehen. Daß übrigens verschiedene Eisensorten eine verschiedene Neigung zum Rosten haben, wurde im Jahrbuche bereits besprochen (24. 1888 S. 286); am leichtesten rostet Schmiedeeisen, am schwersten weißes Roheisen und Spiegeleisen.

Was endlich den Wetterschutz von Holz anlangt, so handelt es sich hierbei vorzugsweise um Abhaltung der Ursachen, die Fäulniß oder Verwesung bedingen (vergl. Jahrb. 24. 1888, S. 381), also um völliges Austrocknen des Holzes, Verhinderung erneuter Wasseransaugung und Abhaltung der Luft. Man versieht das völlig trockene Holz mit luft- und wasserdichten Anstrichen, unter denen wiederum die Oelfarben besonders wichtig sind; sonst werden noch Lösungen von Paraffin, Harz, Kautschuk, Ueberzüge cementartiger Mischungen u. s. w. empfohlen, die aber nicht besser als Oelfarben und meist wesentlich theurer sind. Oder man führt eine Imprägnation des Holzes mit fäulnißwidrigen Stoffen durch, die oberflächlich durch Anstrich oder (bei verhältnißmäßig kurzen und gleichgestalteten Hölzern) durch Durchtränkung der ganzen Masse des Holzes in besonderen Imprägniranstalten erreicht wird. Als Antiseptica für Holz kommen in Frage: Sublimat  $\text{HgCl}_2$ , arsenige Säure  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Kupfervitriol  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , Eisenvitriol  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , Theerproducte, Gerbstoffe u. s. w. Zum Anstrich, der bei Constructionstheilen fast allein verwendbar ist, benutzt man besonders gern Theer und Theerpräparate, wie z. B. Kreolin, Kreosot, Carbolineum u. dgl. m. (vergl. Jahrb. 24. 1888, S. 391), deren Wirksamkeit

auf ihrem Gehalte an Phenolen beruht. Bemerket sei schließlich, daß auch solche Verfahren der Imprägnation in Vorschlag gebracht worden sind, bei denen das Holz nach einander mit zwei Salzlösungen behandelt wird; die erste wird durch die zweite unter Ausscheidung unlöslicher Elemente (namentlich von Metallen) oder Verbindungen (namentlich Kieselsäure) zersetzt und die so im Holze vertheilten unlöslichen Niederschläge sollen dasselbe vor den Einflüssen der Witterung u. s. w. schützen. Daß man durch Imprägniren das Holz auf sehr lange Zeit schützen kann ist bekannt; doch erhält es hierdurch natürlich keine ewige Dauer, da es beim Stehen im Freien der Auslaugung wie mancherlei mechanischen Angriffen ausgesetzt ist.

Eine vollständige Wetterbeständigkeit unserer Bauten ist also nicht erreichbar. Verhältnißmäßig widerstandsfähig kann man sie aber gestalten 1) durch geeignete Wahl der Baumaterialien, und 2) durch möglichst vollständige Abhaltung der Atmosphärentheile vom Baumaterial.

## Organische Verbindungen.

### Cyanverbindungen.

Auf der Grenze zwischen anorganischen und organischen Verbindungen stehen Cyan und Cyanide, eine Anzahl wichtiger und viel benutzter Körper umschließend, von denen nur Cyankalium, Blutlaugensalz und Berliner Blau hier genannt seien. Der gewöhnliche Weg der Darstellung von Cyanverbindungen geht vom gelben Blutlaugensalz aus, aus dem man nicht nur das rothe Blutlaugensalz und Nitroprussidverbindungen, sondern auch Blausäure (Cyanwasserstoff) und Cyankalium erhält. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen liefern uns alle gewünschten Cyanide, unter denen einige, namentlich das Mercuricyanid, auch die Darstellung des freien Cyans  $(CN)_2$  gestatten; sie bilden aber auch den Ausgangspunkt für Darstellung der cyansauren und sulfocyansauren Salze, von denen die letzteren unter dem Namen der Rhodanverbindungen praktische Bedeutung besitzen.

Unter Cyan versteht man bekanntlich das Radical  $\overset{IV}{C} \equiv \overset{III}{N}$ , während man Verbindungen der isomeren Gruppe  $\overset{IV}{C} \equiv \overset{V}{N}$  als Isoyanide bezeichnet. Durch Oxydation der

Cyanide entstehen die cyansauren Salze oder Cyanate z. B.  $\text{KNC} + \text{O} = \text{KNCO}$ , und durch Anlagerung von Schwefel die Rhodanverbindungen, z. B.  $\text{KNC} + \text{S} = \text{KNCS}$ . Man erhält hierbei am leichtesten die Isochansäure  $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  und die ihr entsprechende Sulfochansäure; doch kennt man auch Verbindungen der normalen Chansäure, z. B.  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Die Chansäure und ihre Salze zeigen Neigung zur Polymerisation. Die Constitution der Blutlaugensalze, des Berliner Blaus u. s. w. soll später besprochen werden.

Freies Cyan  $(\text{CN})_2$ . — Eine Darstellung des Dichans auf nassem Wege hat G. Jacquemin angegeben.<sup>1)</sup> Man soll in eine Lösung von krystallisirtem Kupfervitriol (2 Theile) in Wasser (4 Theile) eine concentrirte Lösung von Cyankalium (1 Theil) eintröpfeln lassen und wenn die Reaction sich verlangsamt, im Wasserbade erwärmen. 10 g Cyankalium sollen hierbei 850 ccm Dichan liefern. Die Hälfte des Cyans bleibt zunächst noch in Verbindung. Aus dem rückständigen, durch Decantiren mit Wasser ausgewaschenem Kupfercyanür kann man aber auch den Rest des Cyans frei machen, indem man mit Eisenchloridlösung ( $D = 1.26$ ) oder Braunstein und Essigsäure erwärmt.

Nach A. E. Morgans läßt sich freies Cyan oder Dichan gewinnen, indem man Cyankalium in einer Zelle mit porösem Diaphragma der Elektrolyse unterwirft. An der Kathode sollen Alkali und Wasserstoff, an der Anode freies Cyan entstehen. Oder man soll Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure erhitzen und die entweichenden Gase über auf mindestens  $121^\circ$  erhitztes Mangansuperoxyd streichen lassen, wobei Cyanmangan, Wasser und freies Cyan sich bilden sollen (Engl. Pat.)<sup>2)</sup> — Nach Berthelot zerfällt freies Cyan in einer rothglühenden Röhre oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens nur langsam, dagegen schnell, wenn man den elektrischen Lichtbogen durchgehen läßt. Der Kohlenstoff scheidet sich am negativen Pole in langen flockigen Gruppen aus, während der positive Pol, an dem Stickstoff entwickelt wird, unverändert erscheint. Unter dem Einflusse des plötzlichen Stoßes, den die Explosion eines knallsauren Salzes verursacht, zerfällt sich das Dichan unter Explosion und Wärme-

1) Ann. Chim. Phys. (6) 6. 1885. p. 140.

2) Chem. Ztg. 20. 1896. S. 566.

entwicklung in seine Elemente.<sup>1)</sup> H. B. Dixon, E. H. Strange und E. Graham stellten fest, daß Dicyan im Gemisch mit dem gleichen Volumen Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbrennt, während Stickstoff frei wird. Bei Zufügung von mehr Sauerstoff entsteht neben Kohlenoxyd auch Kohlensäure. Die Verbrennung des Gemisches erfolgt, wenn dasselbe direct entzündet wird, explosionsartig.<sup>2)</sup> Nach A. Smithells und F. Dent wird übrigens der innere Kegel der pfirsichblüthrothen Cyanflamme durch die Bildung, der äußere durch die Verbrennung von Kohlenoxyd erzeugt; nebenbei werden wahrscheinlich auch Stickstoffoxyde, jedoch nur in sehr geringer Menge gebildet.<sup>3)</sup>

Cyanwasserstoff HCN. — Die wässrige Lösung dieser Verbindung, die man gewöhnlich Blausäure nennt, soll nach P. R. de Lambilly (Engl. Pat.)<sup>4)</sup> in folgender Weise technisch gewonnen werden. Man leitet mit Ammoniak und Wasserdunst beladenes Kohlenoxyd durch auf 100—130° erhitzte Röhren, die mit porösen Materialien (Bimsstein, Holzkohle, noch besser platinirter Asbest u. s. w.) gefüllt sind. Es entsteht ameisensaures Ammon:  $\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOONH}_4$ . Die Dämpfe des Formiats gelangen dann in ein zweites auf 210° erhitztes Rohr, welches wasserabsorbirende Stoffe enthält. Hier tritt Zerfall in Wasser und Blausäure ein:  $\text{HCOONH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$ . Es ist das jedenfalls eine interessante Synthese des Cyanwasserstoffs, die indessen nur in ihrem ersten Theile neu ist. Bemerkenswerth ist auch die von F. B. Burls, R. E. Evans und E. H. Desch gemachte Beobachtung, daß bei der Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Candiszucker mit Salpetersäure Blausäure als Nebenproduct entsteht; man kann sie aus dem Reaktionsgemisch abdestilliren.<sup>5)</sup> Da aber auch Holzkohle bei Oxydation mit Salpetersäure Cyanwasserstoff liefert, so scheint derselbe ein normales Product der Wechselwirkung zwischen Salpetersäure und Kohle, sowie gewissen Kohlenstoffverbindungen zu sein, etwa nach den Gleichungen:  $2\text{HNO}_3 + \text{C} = 2\text{HNO}_2 + \text{CO}_2$ ;  $\text{HNO}_2 + 2\text{C} = \text{CO}_2 + \text{HCN}$ .

1) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 39. 1883. p. 149.

2) Chem. Ztg. 20. 1896. S. 271.

3) Ebendas. 18. 1894. S. 770.

4) Ebendas. S. 1125.

5) Chem. News 63. 1893. p. 75.



L. Claisen und F. Matthews haben ein Cyanwasserstoffchlorhydrat  $2\text{HCN} + 3\text{HCl}$  dargestellt, indem sie wasserfreien flüssigen Cyanwasserstoff mit dem 3 bis 4 fachen Volumen reinen Essigäthers gemischt bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  der Einwirkung von völlig trockenem Chlorwasserstoffgas aussetzten.<sup>1)</sup> Die Verbindung bildet eine weiße, prismatisch krystallinische Masse, welche sehr hygroskopisch ist und sich mit Wasser, wie bei über  $180^\circ$  liegenden Temperaturen zersetzt. Wird die Reaction mit gesättigter Salzsäure ausgeführt, so daß auf HCN genau  $\text{H}_2\text{O}$  kommt, so scheidet sich Salmiak ab und es bildet sich Formamid. Auch die Bromwasserstoffverbindung  $2\text{HCN} + 3\text{HBr}$  wurde erhalten. — D. von der Pfordten beobachtete, als er eine Cyankaliumlösung mit einer zu ihrer Zersetzung ungenügenden Menge einer Säure versetzte, beim Stehen eine Gelb-, später Roth-, schließlich Dunkel-Bordeauxrothfärbung.<sup>2)</sup> Es entstand dabei ein schwarzbrauner Niederschlag, ohne daß Entfärbung eintrat. Da auch Blausäure selbst diese Farbenreaction bewirkte, ist an eine Condensation des Cyanwasserstoffs zu denken, veranlaßt durch die Gegenwart von überschüssigem gelösten Cyankalium. Die braune feste Ausscheidung besteht vielleicht aus Azulmin.

Ueber die physiologische Wirkung der Blausäure<sup>3)</sup> liegen verschiedene Mittheilungen vor. Nach Fröhner, der an Hunden Versuche angestellt hat, ist Blausäure in sehr geringen Dosen ( $0.05$  bis  $0.075$ ) ein langsam wirkendes Antipyreticum, etwa dem Chinin ähnlich; wahrscheinlich tritt Hemmung des Stoffwechsels auf. J. Geppert nimmt einen hemmenden Einfluß der Blausäure auf die Oxydation der Gewebe, namentlich der Muskulatur, an; die Alkalescenz der Gewebe vermindert sich, während in ihnen saure Stoffe producirt werden. Die Blausäurevergiftung ist eine innere Erstickung der Organe bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff, da die Gewebe die Fähigkeit verlieren, den ihnen zur Verfügung stehenden Sauerstoff aufzunehmen. Wird die Blausäurewirkung durch besondere Mittel energisch abgeschwächt, so tritt nach N. Gréhan t Ver-

1) Berl. Ber. 16. 1883. S. 308.

2) Ebendas. 18. 1885. S. 1875.

3) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887. S. 249. — 1889<sup>1</sup> S. 611. — 1890<sup>1</sup> S. 181. 404. — 1896<sup>1</sup> S. 276.

Langsamung der Athembewegung und des Herzschlags ein. Die tödtliche Dosis an Cyanwasserstoff betrug bei einem 6 kg schweren Hunde 5.5 mg (also etwa  $\frac{1}{90909}$  des Blutgewichtes).

— Als wirksames Gegengift bei Vergiftung mit Blausäure oder Cyankalium empfiehlt J. Lang eine 5 bis 10procentige Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), welche subcutan injicirt werden soll. Es geht dann bei gleichzeitiger Oxydation die Bildung von Rhodanverbindungen vor sich, etwa nach der Gleichung:  $\text{HCN} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{HCNS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Technische Darstellung von Cyaniden. — Als Rohmaterialien für die Darstellung von Cyanverbindungen kommen neben Metallverbindungen verschiedener Art nur stickstoffhaltige Substanzen oder Stickstoff und kohlenstoffhaltige Verbindungen oder Kohlenstoff selbst in Frage. Der älteste Weg zur Erhaltung von Cyanverbindungen ist der der Darstellung von gelbem Blutlaugensalz  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (auch Ferrocyankalium, Kaliumferrocyanid, Kaliumeisencyanür, gelbes blausaures Kali genannt). Aus diesem erhält man dann durch Zersetzung das Cyankalium und durch Umsetzungen die Blausäure, das rothe Blutlaugensalz, das Berliner Blau u. s. w. Neuere Methoden der Cyanidfabrikation gehen aus vom Gaswasser und der gebrauchten Gasreinigungsmasse, vom Ammoniak, vom Stickstoff der Luft u. s. w. Wir wollen hier zunächst von der gewöhnlichen Darstellung des gelben Blutlaugensalzes sprechen. Bekanntlich wird Pottasche (mit geringem Sulfatgehalt) mit stickstoffhaltigen thierischen Abfällen (Horn, Blut, Leder, Wolle u. s. w.) und Eisenabfällen bei möglichstem Ausschluß der Luft verschmolzen, die erkaltete Schmelze dann mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Bei dieser Arbeit gehen nach J. B. Readman<sup>1)</sup> 50—55% des eingeführten Stickstoffs, theils als Stickstoff, theils als Ammoniak, verloren. Die Schmelze enthält Cyankalium und Schwefeleisen; der Schwefel entstammt der organischen Substanz. Erst beim Auslaugen findet die Blutlaugensalzbildung statt; nämlich nach der Gleichung  $6\text{KCN} + \text{FeS} =$

1) Chem. Centralbl. 1889<sup>2</sup> S. 1001.

$K_2S + K_4Fe(CN)_6$  oder nach der Gleichung  $13 KCN + Fe_2S_3 = 2 K_2S + 2 K_4Fe(CN)_6 + KCNS$ . Der im Schmelzgefäß verbliebene Rückstand ist als Entfärbungskohle für Paraffin verwerthbar. Die Mutterlauge des Blutlaugensalzes enthält etwa 60% der verwendeten Pottasche. Man dampft sie ein und verwendet sie von neuem zur Schmelze; ist dies einige Mal geschehen, so muß man freilich erst die dem Abdampfrückstand der Mutterlauge anhaftenden Verunreinigungen durch Calcination beseitigen.

Besondere Aufmerksamkeit wird zur Zeit der Darstellung von Blutlaugensalz und anderen Cyanverbindungen aus den Destillaten der Leuchtgasfabriken gewidmet. Hauptsächlich in den gebrauchten Gasreinigungsmassen sind Cyanverbindungen enthalten; doch treten sie auch im Gaswasser und selbst im Leuchtgas auf. Die Quelle dieser Cyanverbindungen bildet natürlich der Stickstoff der Kohle. Ueber den Stickstoffgehalt der Steinkohlen wurde bereits berichtet (Jahrb. XXX, 1894, S. 225 u. f.). Derselbe beträgt nach E. Schilling bei den besten Gaskohlen 1 bis 1.5%, nach W. Leybold für Gaskohlen 1.06 bis 1.5%. Aber dieser Stickstoff wird natürlich nur zum kleinsten Theile in Cyan verwandelt. Nach Leybold enthalten die Koks noch 1.24 bis 1.35% N, so daß also nur 20 bis 43% des Gesamtstickstoffs überhaupt entbunden werden. Etwa die Hälfte davon mischt sich einfach dem Leuchtgas bei; ein weiterer Theil tritt als Ammoniak aus und findet sich somit im Gaswasser. Ein dritter kleiner Theil gelangt in den Theer, und nur der verbleibende Rest des Stickstoffs wird in Cyan umgewandelt. Nach W. Forster gehen 14.5% des Gesamtstickstoffs in Ammoniak, 1.56% in Cyan über; 35.26% finden sich im Leuchtgas und 48.68% in den Koks wieder. R n u b l a u c h fand dagegen im Betriebe der Kölner Gasanstalt, daß 31 bis 36% in die Koks, 10 bis 14 in Ammoniak, 1.5 bis 2 in Ferrocyanide der Gasreinigungsmasse, 1.0 bis 1.3 in Theer und 46 bis 56% vom Gesamtstickstoff der Kohlen in das Leuchtgas übergangen.<sup>1)</sup> Nun kostet nach Leybold das Kilogramm Stickstoff im Blutlaugensalz 6 Mark,

1) Journ. f. Gasbel. 26. 1883. S. 440. — 33. 1890. S. 336. — Haller, l'Industrie Chimique, Paris 1895, p. 134 u. f.

im Ammoniaksalz dagegen nur 90 Pfennige, woraus zunächst der Schluß gezogen werden könnte, mehr Stickstoff in Form von Cyan als in Form von Ammoniak zu gewinnen. Dem steht nun allerdings entgegen, daß der Bedarf an Cyanverbindungen viel geringer ist als der an Ammoniak und Ammonsalzen. Trotzdem müßte man sich bemühen, wenigstens diejenigen Mengen Cyan vollständig zu gewinnen, die bei gewöhnlichem Betriebe der Gasfabriken entstehen. — Was die Bildung des Cyans bei trockener Destillation der Steinkohlen anlangt, so nimmt A. Bendrie nach Mittheilungen von P. Behrend<sup>1)</sup> dafür eine der folgenden Reactionen als Ursache an: 1) aus Ammoniak + glühender Kohle, nämlich  $C_2 + 4NH_3 = 2NH_4CN + 2H_2$  oder  $3C_2 + 8NH_3 = 4NH_4CN + 2CH_4$ ; 2) aus Kohlenoxyd + Ammoniak bei Rothgluth, nämlich  $CO + 2NH_3 = NH_4CN + H_2O$ , oder endlich 3) aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak bei hoher Temperatur, nämlich  $CS_2 + 2NH_3 = H_2S + NH_4CN$ . In jedem Falle ist Cyanammon als erste Cyanverbindung, die sich bildet, angenommen. Das Cyanammon ist sehr leicht löslich und bleibt daher zum größten Theile in der Vorlage; es ist im Gaswasser in großer Reinheit vorhanden. Außerdem findet sich auch noch Rhodanammon und zwar hauptsächlich in der Reinigungsmasse. Nach angestellten Versuchen lieferte 1 t Kohlen 100 l Gaswasser und 300 cbm Gas. Für 1 t Kohlen enthielt das Ammoniakwasser 312.2 und die Reinigungsmasse 189.3 g Gesamtcyan. — Nach W. Veybold würde für die Bildung von Cyan vorwiegend die erste der oben angeführten Reactionen maßgebend sein; doch darf die Kohle, mit der das Ammoniak in Berührung kommt, nicht weißglühend sein, da bei dieser Temperatur Cyan sich zersetzen würde. Es entsteht bei dieser Reaction Cyanammon, das zum Theil in der Vorlage sich niederschlägt, dann aber sich sogleich mit Schwefel zu Rhodanammon, auch wohl mit Eisen (von den Wandungen der Vorlage herrührend) zu Ammoniumferrocyanid verbindet. Aber auch in den Condensatoren und selbst im Scrubber wird noch Cyanammon aufgelöst. Das schon gelöste Cyanammon wird nämlich durch die Kohlensäure des Gases immer wieder zersetzt, und die entstehende Blausäure bindet sich immer wieder

1) Journ. f. Gasbel. 31. 1888. S. 1006.

von neuem an Ammoniak, so lange solches noch vorhanden ist. Zuletzt aber entweicht sie nach dem Trockenreiniger, soweit sie nicht vorher beseitigt war. Hier bleibt die Hauptmenge des Cyans im ersten Reinigerkasten. An und für sich würden das Eisenhydroxyd des Reinigers und die Blausäure nach Leibold nicht auf einander wirken. Nun ist aber Schwefelwasserstoff zugegen, der mit dem Eisenhydroxyd Schwefeleisen giebt, und dieses setzt sich mit der Blausäure zu einer Art Berliner Blau um. Daneben entstehen auch Spuren von Rhodanverbindungen. Letztere bilden sich vorwiegend, wenn das in den Reiniger eintretende Gas noch Ammoniak enthält. Bei angestellten Versuchen wurden im Gaswasser 29 und 44, in der Reinigungsmasse 71 und 56% vom Gesamtcyan gefunden. Das steht mit den Angaben von P e n d r i é im Widerspruch. — G. Berthuis<sup>1)</sup> nimmt an, daß im Reiniger vorwiegend Ferrocyamid entsteht:  $\text{FeO} + 2 \text{NH}_4\text{CN} = \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses setzt sich aber an der Luft schnell zu Berliner Blau um:  $9 \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3 \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ . Ist dagegen überschüssiges Ammoniumcyanid vorhanden, so entsteht das in Wasser lösliche Ammoniumferrocyanid:  $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4 \text{NH}_4\text{CN} = (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Sehr wichtig ist es, die Bildung von Rhodaniden zu vermeiden; es kann dies durch sorgfältiges Waschen des Gases vor dem Eintritt in den Trockenreiniger und durch Vermeidung höherer Temperaturen in letzterem geschehen.

Die Gewinnung der Cyanverbindungen aus Gaswasser und Gasreinigungsmasse geschieht in verschiedener Weise. Ersteres kann im allgemeinen nur dann vortheilhaft verarbeitet werden, wenn es mehr als 2.3 g Sulfo- cyan im Liter enthält; es erfährt dann dieselbe Behandlung, wie die Auszüge aus der Reinigungsmasse. Mit der Reinigungsmasse verfährt man nach A. Haller in verschiedener Weise. In manchen Fabriken löst man zuerst den freien Schwefel mit Schwefelkohlenstoff weg, weil allerdings dann die Extraction der Ferrocyanide erleichtert ist. Aber dieses Verfahren ist doch zu kostspielig. In anderen Fabriken wird die Gasreinigungsmasse zuerst methodisch mit warmem Wasser ausgewaschen, um die löslichen Ammonsalze zu gewinnen. Es gehen hauptsächlich

1) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 263.

schwefelsaures und sulfocyanfaures Ammon in Lösung, die man daraus gewinnen kann. Nach Berthuis ist aber zu beachten, daß hierbei auch das werthvolle Ammoniumferrocyanid in Lösung geht. Er schlägt daher vor, die aufgebrauchte Reinigungsmasse erst mit Kalk zu mischen und dann auszuwaschen, worauf man am besten Eisenchlorür zusetzt und die Luft einwirken läßt. Es fällt ein Berliner Blau aus, während Chlor- und Rhodan-calcium in Lösung bleiben. — Hat man die Reinigungsmasse mit Wasser gewaschen, so sind noch die unlöslichen Ferrocyanide im Rückstand geblieben. Diese werden entweder mit Sodalösung oder durch Kalk löslich gemacht. Nach einem Patente von Kunheim mischt man die trockene Reinigungsmasse mit Kalk und erhitzt das Ganze im geschlossenen Gefäße mit Wasserdampf. Es entsteht lösliches Calciumferrocyanid, welches man mit Wasser auslaugt. Zu dieser Lösung fügt man Chlorkalium hinzu und kocht auf. Es scheidet sich Kaliumcalciumferrocyanid ab, welches mit Pottasche sich umsetzt, so daß kohlen-saurer Kalk ausfällt und gelbes Blutlaugensalz in Lösung geht. Letzteres kann man auskrystallisiren lassen und durch Umkrystallisiren reinigen oder mit Eisenoxydsalzen ausfällen. Das niedergeschlagene Berliner Blau wird dann mit Kalilauge zer-setzt, und die nun entstehende Lösung von Blutlaugensalz liefert beim Auskrystallisiren ein genügend reines Präparat.

Weitere Mittheilungen über Gewinnung der Cyanverbindungen aus gebrauchter Gasreinigungsmasse rühren von J. B. Esop her.<sup>1)</sup> Das Sulfocyan ist theils im Gaswasser gelöst, theils treten seine Verbindungen in Form mikroskopischer Krystalle in der gebrauchten Gasreinigungsmasse auf. Letztere enthält auch das Ferrocyan in Form einer in Wasser nicht löslichen Verbindung des Ferrocyanammoniums mit Berliner Blau. In der Reinigungsmasse finden sich außerdem Sulfate des Ammons und Natriums, geringe Mengen von Sulfiden und Sulfiten und große Mengen von mit Theer verunreinigtem Schwefel. Nicht jede Reinigungsmasse kann sofort verarbeitet werden; beim Lagern ändert sie aber ihre Zusammensetzung im ungünstigen Sinne. Vortheilhaft ist nur die Umwandlung

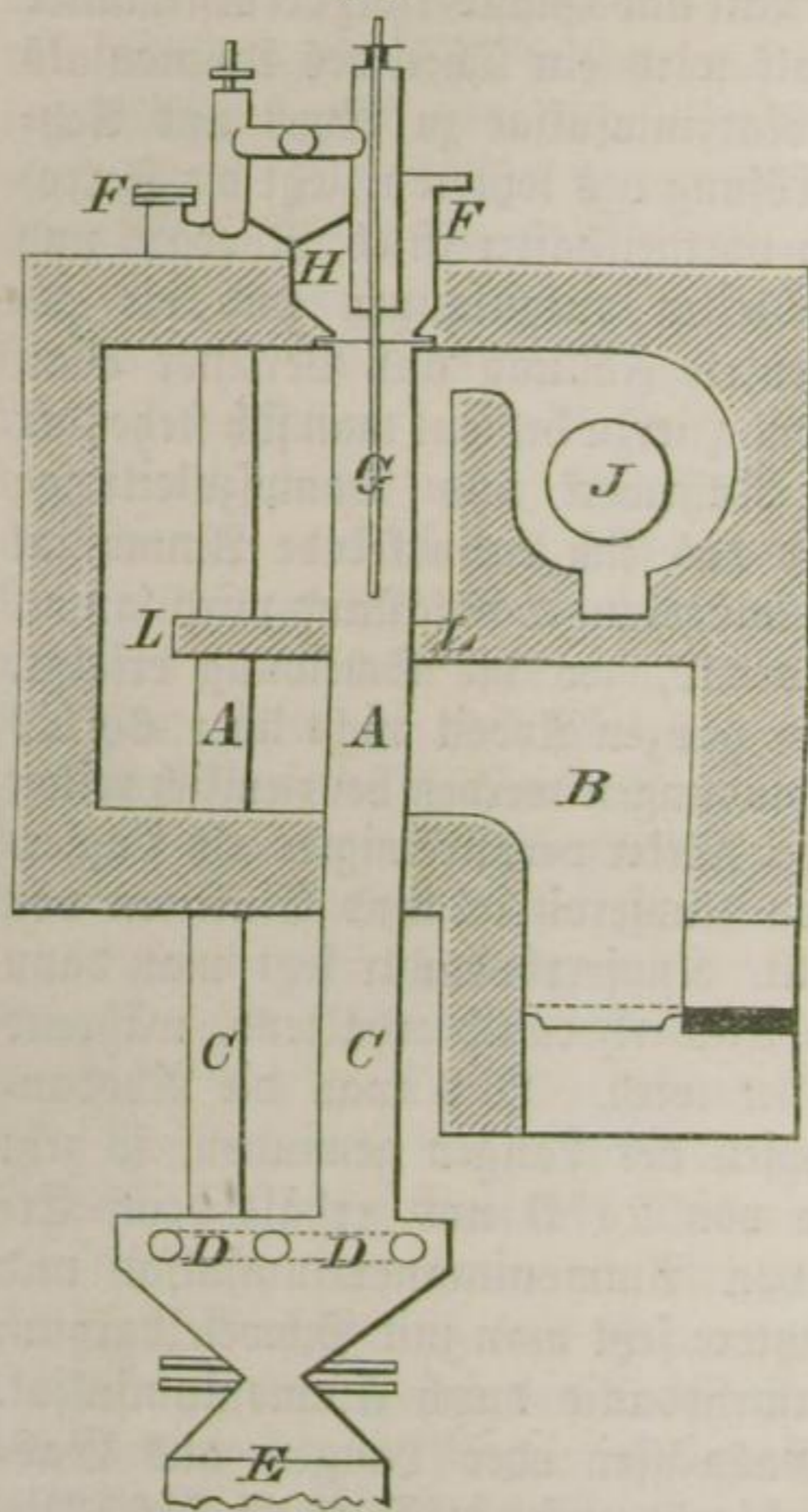
1) Ztschr. f. angew. Chemie 1889. S. 305. — Chem. Ind. 15. 1892. S. 6.

eines Theils vom Sulfochan in Ferrochan; daneben erhöht sich der Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak. Das Sulfochan ist löslich in Wasser, das Ferrochan in Alkalien. Sehr wesentlich bei der Aufarbeitung der gebrauchten Gasreinigungsmassen ist die Auslaugung, da die Massen erschöpft werden, die Laugen aber möglichst concentrirt ausfallen sollen. Ist das Sulfochan mit Wasser weggelöst, so empfiehlt Esop die Löslichmachung des Ferrochans durch gebrannten Kalk und Glaubersalz bei bestimmter Temperatur. Durch den Kalk wird ein Theil des Ammoniaks frei, worauf sich Kalk und Natriumsulfat zu Gyps und Aetznatron umsetzen sollen; die Lösung des letzteren zieht die Ferrochanverbindungen aus. Noch vortheilhafter ist es, Rhodan- und Ferrochanverbindungen gleichzeitig auszulaugen und die gewonnene Lauge durch fractionirte Fällung auf Berliner Blau und Rhodansalze zu verarbeiten. Hierzu bedient man sich stehender schmiedeeiserner Kessel mit Rührwerk und Dampfzuleitung; der Kessel wird evacuirt und das sich entwickelnde Ammoniak fortwährend abgesaugt. Der ausgelaugte Rückstand wird sammt Lauge in ein Klärgefäß gedrückt, wo die Scheidung erfolgt. Die Temperatur darf bei der ganzen Arbeit nicht über 60 bis 70° steigen. Die Rhodanverbindungen werden bei ziemlich reiner Lauge als Rhodanammon, bei stärker verunreinigter als Kupferrhodanür (durch Zugabe von Kupfervitriol und Einleiten von schwefliger Säure) ausgefällt. Kupferrhodanür setzt man dann mit Schwefelalkalien um, so Alkalirhodanid erhaltend, während das gefällte Sulfür abgeröstet wird. Will man die Rhodanverbindungen durch Eindampfen der Laugen gewinnen, so geht man bis zur Concentration von 24°B und erhält beim Erkalten eine Ausscheidung von Ammoniumnatriumsulfat und Rhodanammonium. Das letztere setzt man mit Schwefelbaryum um und zerlegt das Baryumrhodanid durch Ammoniumsulfat. — H. Bower will die Gaswässer oder Laugen aus Gasreinigungsmassen mit Kupferchlorür versetzen (D. R.-P. 88052)<sup>1)</sup>, wobei sich Ferrochan- und Rhodankupfer ausscheiden. Der Niederschlag soll dann mit metallischem Eisen vermischt werden, wobei unlösliches Eisenferrochanid und eine Lösung von Ferrochaneisen entstehen sollen.

1) Chem. Ztg. 20. 1896. S. 668.

Die Darstellung von Cyanverbindungen aus Ammoniak ist von mehreren Seiten in Vorschlag und zum Theil zur technischen Ausführung gebracht worden. Die Staßfurter Chemische Fabrik, vorm. Vorster und Grüneberg erzeugt nach zwei aus den Jahren 1886 und 1889 stammenden Patenten (D. R.-P. 38012, 51562) Cyanverbin-

Fig. 4.



dungen, indem sie Ammoniak bei Rothgluth auf ein Gemisch von Alkalicarbonat und Holzkohle einwirken läßt. Der dabei verwendete Ofen rührt von Siepermann, Grüneberg und Flemingher und hat folgende Einrichtung.<sup>1)</sup> Aufrecht stehende Retorten A sind in einen Ofen mit horizontaler Scheidewand L so eingelagert, daß die von B herkommenden Heizgase den unteren Theil der Retorte bis zu der Temperatur erhitzen, bei welcher Cyanate in Cyanide reducirt werden, während der obere Retortentheil nur dunkle Rothgluth annimmt und zur Herstellung von Alkalicyanaten dient. Die untersten Enden der Retorten (C) dienen zur Abkühlung der Cyanide. Letztere fallen auf das Band ohne Ende D oder eine andere Vorrichtung, welche sie dann weiter in den Sammelbehälter E schüttet. Das obere Ende der Retorten trägt die Abzugsvorrichtung H für die entwickelten Gase. Das bewegliche Rohr G sorgt für Zuführung

1) Haller, l'Industrie Chimique, 1895. p. 142.



von Ammoniak. Die Retorten werden durch Füllvorrichtungen F mit einem Gemisch aus Alkalicarbonat und gröblich zerkleinerter Holzkohle beschickt, worauf man G bis zu der Stelle niedersührt, wo die Temperatur von heller zu dunkler Rothgluth übergeht. Man läßt nunmehr Ammoniak eintreten und sorgt für langsame Abfuhr der fertigen Cyanide nach E. Bei J ist eine Trockentrommel für die Beschickung angeordnet, welche mit den Abgasen der Heizung erwärmt wird. Soll Cyankalium dargestellt werden, so muß das in E angesammelte Product methodisch ausgelaugt und die Lauge bis zur Dichte 1.4 concentrirt werden. Hierauf setzt man Pottasche zu, worauf sich beim Erkalten Cyankalium ausscheidet. Die Mutterlauge dieses Salzes wird mit Eisen versetzt, worauf gelbes Blutlaugensalz entsteht. Die Mutterlauge dieser Verbindung geben nach Zusatz von schwefelsaurem Ammonium noch Harnstoff. Wie es scheint, ist der Proceß aber nicht sehr einträglich; wenigstens wird er nur in verhältnißmäßig kleinem Maßstabe ausgeführt. Die Reaction spielt sich vielleicht in den folgenden zwei Phasen ab: 1)  $K_2CO_3 + 4C + 2NH_3 = 2KCNO + 2C + CO + 3H_2$ ; 2)  $2KCNO + 2C = 2KCN + 2CO$ . — In etwas anderer Weise eingerichtet ist der Ofen zur Erzeugung von Cyanammon, den W. Schulte und F. A. Sapp angegeben haben (D. R.=P. 75883)<sup>1)</sup>. Um einen verticalen Cylinder, der mit Kohlen gefüllt ist, befinden sich, in zwei Gruppen links und rechts vom Cylinder angeordnet, verticale Züge aus feuerfestem Material. Durch dieselben streichen von der einen Seite nach oben und auf der andern Seite von oben nach unten Heizgase, die dann unten entweichen. Durch letztere Oeffnung läßt man, wenn die Züge glühend geworden sind, ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und Ammoniak eintreten, das nun den umgekehrten Weg der Heizgase nimmt, aber aus dem Eintrittsraum der ersteren nicht nach außen, sondern durch eine jetzt geöffnete Klappe von unten in den nun ebenfalls glühenden Kohlencylinder gelangen. Die oben diesen Cylinder verlassenden Gase sind mit  $NH_4CN$  beladen.

Nach G. T. Beilby (D. R.=P. 74554)<sup>2)</sup> ist es vortheilhaft, der Reactionsmasse von vornherein etwas fertiges Cyankalium

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 1161.

2) Ebendas. S. 807.

zuzusetzen, um sie so stets im flüssigen Zustande zu erhalten, in welchem allein das Ammoniak gleichmäßig einzuwirken vermag. Auch sollen die Retorten mit geeigneten Vertheilungsvorrichtungen versehen und der Ammoniak Eintritt unten an der Retorte angeordnet sein. — J. Hood und A. G. Salamon (D. R.-P. 87613)<sup>1)</sup> wollen Ammoniak über Alkalicarbonate oder Alkalibicarbonat leiten und gleichzeitig reducirende Metalle, wie Zink, Mangan, Blei u. s. w. zusetzen. Die Reaction soll bei Zink nach folgender Gleichung verlaufen:  $\text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Zn} = \text{NaCN} + \text{NaOH} + \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ . Leitet man mit dem Ammoniak gleichzeitig Kohlensäure ein, so soll das Natrium in kohlensaures Natrium zurückverwandelt werden. Auch die Zumischung von Kohle soll den gleichen Erfolg haben. — Bemerkte sei, daß E. Bergmann die Cyanbildung aus Ammoniak und Holzkohle ohne Gegenwart von Alkalien studirt und gefunden hat, daß bei 1000 bis 1100° Cyanide gebildet werden.<sup>2)</sup> Es wurden dabei Gemische von Leuchtgas, mit Pentan carburirtem Leuchtgas, Generatorgas + Kohlenoxyd, Kohlenoxyd und Ammoniak, statt des letzteren auch Wasserstoff + Stickstoff verwendet. Das Cyan trat stets in Form von Cyanwasserstoff auf.

Der Versuche, Cyanverbindungen aus dem Stickstoff der Luft darzustellen, ist bereits früher einmal gedacht worden (Jahrb. XXX, 1894 S. 229). Es handelte sich da um Besprechung des Mond'schen Verfahrens, durch Erhitzen von Bariumcarbonat und Kohle in einer Stickstoffatmosphäre Cyanbarium zu gewinnen, und eine ähnliche Methode der Brüder Brin. In beiden Fällen war das Endziel des Verfahrens, aus dem gebildeten Cyanid dann Ammoniak darzustellen, also den Stickstoff der Luft zur Gewinnung von Ammoniak zu verwerthen. Aber auch behufs Bildung von Cyaniden können diese und ähnliche Methoden verwerthet werden. Dabei ist zunächst daran zu erinnern, daß A. A. Breneman die Ansicht ausgesprochen hat, wo immer Cyanbildung bei Zusammenwirkung kohlenstoffhaltiger und alkalischer Stoffe in Gegenwart von sauerstofffreier Luft stattfindet, da sei der Stickstoff des Cyans der Luft entnommen.<sup>3)</sup> L. Thomson bewies schon 1839, daß beim

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 654. — 20. 1896. S. 618.

2) J. f. Gasbel. 39. 1896. S. 117. 140.

3) Ztschr. f. angew. Ch. 1890. S. 173.

Erhizen von Koks, Pottasche und Eisenfeilspähnen auf hohe Rothgluth bei Zutritt von Luft Cyankalium gebildet werde. Langlois, Bunsen und Playfair u. A. m. stellten fest, daß bei Einwirkung von Luft, Kohlenstoff und Pottasche oder Stickstoff, Kohlenstoff und Kalium in der Hitze Cyankalium entstehen. Newton erhielt im Jahre 1843 das erste Patent auf ein derartiges Verfahren in England, Armengaud bald darauf ein solches in Frankreich auf einen Ofen zur Gewinnung von Cyaniden mit Hülfe des Stickstoffs der Luft. Es folgen dann die schon erwähnten Methoden von Margueritte und Sourdeval (1862), Mond (1882), Brin (1883) u. s. w. Durch vergleichendes Studium dieser verschiedenen Arbeitsweisen kann man die Bedingungen feststellen, unter denen Cyan durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff entsteht. Man muß bei heller Rothgluth arbeiten und den Sauerstoff fern halten; auch größere Mengen von Wasser sind schädlich. Die auf einander wirkenden Stoffe müssen so innig wie möglich gemischt sein. Eine kräftige Base, als welche gelegentlich auch Ammoniak dienen kann, muß unbedingt zugegen sein, und zwar sind die Alkalien und Baryt am besten geeignet. Ob Kohlenoxyd die Reaction begünstigt, steht noch nicht fest; Kohlenwasserstoffe sind zweifellos für die Cyanbildung förderlich.

B. Adler hat einen besonderen Ofen für Cyandarstellung aus Luftstickstoff construirt (D. R.-P. 24334).<sup>1)</sup> Derselbe ist schachtförmig und cylindrisch. Horizontal eingelagerte Heizrohre mit feuerfestem Futter werden von den Gasen einer Feuerung durchstrichen; die abziehenden Verbrennungsgase umspülen stehende, mit porösen Stoffen gefüllte Röhre, durch welche der Stickstoff behufs Vorwärmung streicht. Der Schacht des Ofens wird mit dem Gemisch aus Alkali (Natrium, Pottasche, Barythydrat u. s. w.) und Kohle gefüllt und angeheizt, worauf der Stickstoff von unten hereingelassen wird. Oben entweichen dann vorzugsweise Kohlenoxyd und Wasserstoff, die man wieder in die Feuerung einleitet. Unter dem eigentlichen Ofen setzt sich der Schacht fort, nur daß hier die Horizontalrohre von kalter Luft durchstrichen werden, um das Reactionsproduct zu kühlen. Nachfüllen und Ausschütten geschieht mit Hülfe besonderer Schiebervorrich-

1) Dingl. p. J. 252. 1884. S. 210.

tungen. Weil beim Verschmelzen von Alkali und Kohle im Stickstoffstrom die Apparate sehr schnell zerstört werden, schlagen T. W. Swan und J. A. Kendall (D. R.=P. 87780)<sup>1)</sup> doppelwandige röhrenförmige Retorten aus Kobalt oder Nickel vor. Der Zwischenraum soll mit Wasserstoff gefüllt werden, welcher bei erreichter hoher Temperatur in's Innere der Retorte diffundiren und so dem zerstörenden Einflusse der Schmelze entgegenarbeiten soll, — ein jedenfalls ebenso origineller wie kostspieliger Vorschlag. Dagegen sind die Bemerkungen sehr beachtlich, welche W. Hempel zu dem Verfahren der Darstellung von Cyan aus Luftstickstoff macht.<sup>2)</sup> Es hat sich nämlich bei Versuchen mit Mischungen aus Baryt oder Pottasche und Kohle, die in einem sehr sinnreich construirten Apparate unter wechselndem Drucke erhitzt wurden, herausgestellt, daß mit zunehmendem Drucke auch die Cyanbildung wesentlich energischer wird, und daß das Kalium in viel höherem Maße als das Barium die Eigenschaft besitzt, die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zu veranlassen. — J. D. Gilmore will eine Mischung von Kohle und Kali oder Natron, auch Baryt u. s. w., auf 1000° C erhitzen und dann einen Stickstoffstrom überleiten. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgelaugt, in die Lösung aber Kohlensäure eingeleitet. Hierbei entsteht ein Carbonat und Cyanwasserstoff wird frei. Letzteren leitet man in Natronlauge oder mischt ihn nach seiner Condensation damit, wobei Cyannatrium sich bildet. Leitet man dagegen durch die mit Kohlensäure behandelte Lösung mit Hülfe von Eisenelektroden den elektrischen Strom, so sollen Ferrocyanide entstehen. Die Kohlensäure wird durch Verbrennen von Kohle im Luftstrom erhalten und geht gemischt mit dem Stickstoff der Luft durch die Cyankaliumlösung, aus welcher reiner Stickstoff entweicht (oder auch ein Gemisch von N und HCN, aus welchem letzterer durch Verdichtung beseitigt werden kann). Diesen Stickstoff benutzt man dann zum Ueberleiten über Kohle + Alkali (D. R.=P. 73816).<sup>3)</sup> — Mit einer Weiterbildung des Mond'schen Processes hat sich T. B. Fogarty beschäftigt. Er stellt ein Gemisch aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenwasserstoffen her; letztere müssen in bestimmtem Betrage vor-

1) Chem. Ztg. 20. 1896. S. 668.

2) Berl. Ber. 23. 1890. S. 3390.

3) Chem. Ztg. 18. 1884. S. 534. 771.

handen sein. Dieses Gemisch läßt er in eine Retorte eintreten, in der fein vertheilter glühender Kalk niederrieselt. Die Kohlenwasserstoffe sollen unter Zersetzung Acetylen liefern, welches sich bei seiner Entstehungstemperatur sofort mit Stickstoff und Kalk verbindet; dann aber tritt Spaltung des Acetylens und Bildung von Cyancalcium ein:  $\text{CaO} + 3\text{C} + 2\text{N} = \text{Ca}(\text{CN})_2 + \text{CO}$ . Während des ganzen Processes muß die Temperatur im Ofen auf  $1280^\circ\text{C}$  erhalten werden; Sauerstoff und Kohlensäure dürfen in den Gasen nicht, überschüssiger Kohlenstoff muß in der Reactionsmasse vorhanden sein.<sup>1)</sup> Im Gegensatz hierzu will J. Pflieger (D. R.=P. 88115) dem Sauerstoff soweit den Zutritt gestatten, als zu einer örtlichen Verbrennung von Kohle nöthig ist; doch müssen Verbrennung von Kohle und Cyanidbildung räumlich und zeitlich zusammenfallen. Die Ausbeute soll hierbei besser sein, was billig zu bezweifeln ist.<sup>2)</sup>

Die Darstellung von Cyaniden aus Schlempe ist an H. Reichardt und J. Bueh patentirt worden (D. R.=P. 86913, 87725).<sup>3)</sup> Die Schlempe soll verkohlt und das entweichende Gasgemisch in auf Roth- oder Weißgluth erhitzte Oefen geleitet werden; hier soll sich direct Cyanammon bilden. Der Ofen besteht aus direct über der Feuerung liegenden Schamottecanälen, welche die Temperatur von  $1000$  bis  $1100^\circ$  besitzen und in denen die Gase nur etwa 15 Sec. zu verweilen brauchen. Durch die abziehende Wärme werden die in demselben Ofen höher liegenden Retorten für trockene Destillation der Schlempe auf  $700$  bis  $800^\circ$  erhitzt.

Die Gewinnung von Cyan als Nebenproduct aus den Gasen der Eisenhochöfen soll nach H. Aitken besonders vortheilhaft bei einer Combination von zwei Hochöfen erreicht werden (D. R.=P. 84078).<sup>4)</sup> Zu diesem Zwecke werden die beiden Hochöfen durch einen Canal unterhalb der Gichten verbunden, während der Abzug der Gase durch Canäle erfolgt, die in der Zone der Winddüsen angeordnet sind. Sind die Düsen des ersten Ofens geöffnet, so sind sein Gasabzugscanal und die Düsen des zweiten Ofens geschlossen. Die Gase steigen

1) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 282.

2) Ebendas. 20. 1896. S. 710.

3) Ebendas. S. 484. 668.

4) Ebendas. 19. 1895. S. 2255.

im ersten Ofen bis an die Gicht, gehen dann nach dem zweiten Ofen und nehmen hier ihren Weg nach unten, wo sie den Ofen verlassen. Nach Bedarf wird die Richtung der Gase umgekehrt.

Ein besonderes Verfahren ist die Darstellung von Cyanverbindungen aus Trimethylamin nach dem Prozesse von Ortlieb und Müller, worüber E. Willm berichtet.<sup>1)</sup> Wie Wurz nachgewiesen hat, wird Trimethylamin beim Durchgange durch eine rothglühende Porzellanröhre in Blausäure, Cyanammon und Kohlenwasserstoff zersetzt. Ortlieb und Müller gehen nun vom rohen Trimethylamin des Handels aus, das sie in kleinen ununterbrochen gespeisten Kochern verdampfen. Der Dampf tritt in lebhaft rothglühende eiserne Retorten ein, die den Leuchtgasretorten gleichen. Die gasförmigen Zeretzungsproducte gelangen durch eine Vorlage in die Absorptionsapparate. Die erste Reihe der letzteren enthält verdünnte Schwefelsäure, um das Ammoniak zu binden und das Cyanammon zu zersetzen. Die zweite Reihe enthält Lösungen von Alkalien oder Kalkmilch; hier wird die Blausäure gebunden. Die entweichenden Kohlenwasserstoffe werden in einem Gasometer angesammelt und als Leuchtgas verwerthet. Sollen Ferrocyanide hergestellt werden, so giebt man in die alkalische Absorptionsflüssigkeit eine berechnete Menge von Eisenhydroxydul, welches durch Fällen von Eisenchlorürlösung mit Kalkmilch und Auspressen des Niederschlags auf Filterpressen erhalten wurde; die Preßkuchen müssen bis zum Bedarf bei Luftabschluss aufbewahrt werden. Das Eisenhydroxydul wird in den Absorbern in dem Maße aufgelöst, wie sich Ferrocyanid bildet. Nach beendeter Reaction wird abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Dabei fällt das Blutlaugensalz der ersten Krystallisation bereits so rein aus, wie beim gewöhnlichen Verfahren das von der dritten. Die glückliche Construction der Apparate soll den — übrigens continuirlichen — Proceß trotz der Blausäureentwicklung ungefährlich erscheinen lassen. Im Großen ausgeführt wird er von der Société Anonyme in Croix (Dep. Nord).

Auch die Gewinnung von Cyaniden aus Rhodan =

1) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 41. 1884. p. 449.

verbindungen ist wiederholt versucht worden.<sup>1)</sup> Nach A. E. Hetherington und E. R. Muspratt sollen Rhodanalkalien und oxydfreie mit einem Ueberzug von Pech versehene Eisenstäbchen in einer mit Rührwerk versehenen Retorte vermischt und auf 390 bis 445° erhitzt werden. Die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wobei vorhandenes Sulfid in Carbonat übergeführt wird. Letzteres trennt man vom gebildeten Ferrocyanid durch Krystallisation. Nur bei Verwendung von Rhodannatrium ist das Einleiten von CO<sub>2</sub> unnöthig, da das Ferrocyanat auch bei Gegenwart von Sulfiden auskrystallisirt. Auch Goerlich und Wichmann gehen von der Einwirkung des Eisens auf geschmolzene Rhodanalkalien aus, behandeln aber dann die Schmelze in besonderer Weise (D. R.-P. 82081, 87724). Sie setzen dieselbe nämlich zunächst der Einwirkung von Luft und Kohlensäure aus, wobei die Reaction  $2(6 \text{ FeS}, 6 \text{ KCN}) + 17 \text{ O} + 21 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ CO}_2 = 4 (\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{ H}_2\text{O}) + 2 \text{ K}_2\text{CO}_3 + 5 \text{ Fe}_2(\text{OH})_6 + 12 \text{ S}$  stattfinden soll. Man gewinnt also außer gelbem Blutlaugensalz noch Pottasche und Schwefel. Da übrigens das Eisen in der Schmelze im porösen Zustand enthalten sein soll und die geschmolzenen Cyanide schwer losläßt, soll sich ein Auspressen oder Centrifugiren der Schmelze, so lange dieselbe noch heiß ist, empfehlen. J. Raschen, R. S. Davidson und J. G. Brock wollen die trockenen Rhodanverbindungen mit Aetzkalk und Pech oder Kohle mischen, hierauf aber unter fortgesetztem Röhren bis zur Rothgluth erhitzen. Nach beendeter Reaction läßt man unter Ausschluß der Luft erkalten und laugt schließlich mit Wasser aus. Die Lösung enthält außer Cyanid auch etwas Schwefelcalcium, welches man durch Pottasche ausfällt.

Die bekannte Darstellung von Cyaniden aus Ferrocyaniden hat einige nicht unwichtige Neuerungen zu verzeichnen. Die Gewinnung von Cyankalium und Cyannatrium ist besonders wichtig geworden, seit man diese Salze zum Auflösen von Gold und zur Extraction dieses Metalls aus Erzen verwendet. Erwähnt sei zunächst das Verfahren der Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt in Frankfurt a. M.,

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1507. — 20. 1896. S. 421. 633.

das auch bei Rößler und Haslach in New-York benutzt wird.<sup>1)</sup> Böllig wasserfreies gelbes Blutlaugensalz wird durch Erhitzen geschmolzen und zersetzt:  $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + N_2 + FeC_2$ . Durch Auslaugen erhält man Cyankalium; aber durch Bildung des im Rückstande verbleibenden Eisencarbids  $FeC_2$  und Fortgang von Stickstoff geht ein Drittel des Cyans verloren. Deshalb hat schon Liebig vorgeschlagen, dem Blutlaugensalz vor der Zersetzung Pottasche zuzusetzen:  $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 6KCN + CO_2 + FeO$ . Das Product, als Liebig'sches Cyankalium bekannt, enthält aber Pottasche und aus der Reaction  $KCN + FeO = Fe + KCNO$  hervorgegangenes cyansaures Kalium. Diesem Uebelstande will nun das neue Verfahren abhelfen. Man läßt nämlich gelbes Blutlaugensalz und metallisches Natrium in der Hitze auf einander einwirken:  $K_4Fe(CN)_6 + Na_2 = Fe + (4KCN, 2NaCN)$ . Es entsteht also ein Doppelsalz aus 4 Mol. Cyankalium und 2 Mol. Cyannatrium, welches im Handel als Cyankalium ( $98/100$  %) geht. Es ist zu beachten, daß 100 Gewichtstheile Cyannatrium denselben Wirkungswerth haben wie 132.65 Gewichtstheile Cyankalium. — Ein anderes Verfahren zur Umwandlung von Blutlaugensalz in Cyanide schlägt E. Bergmann vor.<sup>2)</sup> Es soll die Lösung des Ferrocyanids schwach angesäuert und mit Kupferchlorid und schwefliger Säure zersetzt werden. Dabei entsteht zunächst Cuproferrocyanid und weiter Cuprocyanid:  $Cu^I_4Fe(CN)_6 + Cu_2Cl_2 = 3Cu_2(CN)_2 + FeCl_2$ . Durch Zugabe von Sulfiden der Alkali- und Alkalierdmetalle entstehen dann Doppelcyanide, z. B.  $2Cu_2(CN)_2 + BaS = Cu_2(CN)_2, Ba(CN)_2 + Cu_2S$ . Auch mit gelbem Blutlaugensalz tritt eine ähnliche Umsetzung ein:  $3Cu_2(CN)_2 + K_4Fe(CN)_6 = Cu^I_4Fe(CN)_6 + 4KCN, Cu_2(CN)_2$ . A. E. Hetherington, F. Hurter und E. R. Muspratt wollen dagegen das Ferrocyanid durch Blei in Legirung mit Kalium oder Natrium zerlegen.<sup>3)</sup> Sie setzen diese Legirung zu einem im Tiegel eingeschmolzenen Cyanid, bringen das Ganze zum Schmelzen und tragen nunmehr Kalium- oder Natriumferrocyanid in kleinen Portionen ein. Nach dem Erkalten hat man zwei leicht von einander zu trennende Schichten: oben das

1) Haller l'Industrie Chimique 1895. p. 131.

2) Chem. Centralbl. 61<sup>2</sup>. 1890. S. 815.

3) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1507. 1923.



Cyanid, unten Eisen und Blei. H. W. Dronether, E. C. Kossiter und G. S. Albright verschmelzen in ähnlicher Weise die Alkaliferrocyanide mit einem Ueberschusse von Zink. Es findet die Reaction  $K_4Fe(CN)_6 + Zn = 4KCN + Zn(CN)_2 + Fe$  statt. Hierauf wird Alkalisulfid oder -carbonat eingeschmolzen, wobei das Zinkcyanid in Alkalicyanid und Zinksulfid oder -carbonat umgesetzt wird. Das geschmolzene Alkalicyanid wird abgegossen und gereinigt. — Chaster will gelbes Blutlaugensalz mit Pottasche, Holzkohle und Pech oder Theer zusammenkneten und dann glühen, wobei die Bildung von Cyanaten sehr vermindert werden soll (D. R.-P. 85756).<sup>1)</sup>

Schließlich sei noch der Darstellung von Cyanalkalien mit Hilfe von Carbazol gedacht, wie sie von der Chemischen Fabrik-Actiengesellschaft in Hamburg ausgeübt wird (D. R.-P. 81237).<sup>2)</sup> Carbazol oder dasselbe enthaltende Anthracenrückstände werden mit der nöthigen Menge Alkali zur Bildung von Carbazolkalium oder -Natrium erhitzt. Die Schmelze wird in Stücke zer schlagen und unter langsamer Steigerung der Hitze bis auf Rothgluth gebracht. Es scheidet sich Kohle ab, und geringe Mengen von Carbazol, Ammoniak und brennbare Gase entweichen. Die Ausbeute wird noch besser, wenn man Pottasche oder Soda als Flussmittel zusetzt. Carbazol hat die

Formel  $C_{12}H_9N$  und die Constitution  $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > NH$ . Die

Darstellung von Cyankalium aus Carbazolkalium  $C_{12}H_8NK$  würde etwa nach der Gleichung  $C_{12}H_8NK = KCN + 9C + 2CH_4$  verlaufen. Setzt man bei der Arbeit Eisenabfälle zu, so entsteht Blutlaugensalz; das Carbazol ersetzt also in diesem Falle die stickstoffhaltige Kohle des gewöhnlichen Processes und theilweise auch die Pottasche.

Eigentliche Cyanverbindungen. — Von H. N. Warren wird die Darstellung von Cyankalium aus Rhodankalium als Laboratoriumsarbeit empfohlen.<sup>3)</sup> Zunächst soll durch Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch aus Schwefelkohlenstoff und Mineralöl Ammoniumsulfocarbonat erzeugt und

1) Chem. Ztg. 20. 1896. S. 309.

2) Ebendas. 19. 1895. S. 1188.

3) Chem. News 62. 1890. p. 252.

dieses durch fortgesetztes Kochen der Lösung in Rhodanammon übergeführt werden. Die Lösung der letzteren Verbindung wird mit Kalilauge gekocht und dann eingedampft. Es hinterbleibt Rhodankalium, welches durch Verschmelzen mit Bleiglätte nach der Gleichung  $KCNS + PbO = PbS + KCNO$  umgesetzt wird. Das cyansaure Kalium wird im geschmolzenen Zustande abgegossen und durch starkes Erhitzen mit Kohle zu Cyankalium reducirt. — Durch N. Caro wurde eine zusammenfassende Darstellung sämtlicher Methoden zur Darstellung von Cyankalium gegeben, auf die hier nur hingewiesen werden kann.<sup>1)</sup> Die wichtigsten Einzelheiten sind übrigens schon in dem Bericht über die technische Darstellung von Cyaniden gebracht worden. Unter den neueren Methoden hält Caro die von J. Tscherniak und H. Günzburg erfundene und von Goerlich und Wichmann ausgeführte Gewinnung von Cyankalium aus Rhodanverbindungen (vergl. S. 339) für die werthvollste. H. N. Warren<sup>2)</sup> hat verschiedene neue Cyaniddarstellungen angegeben. So hinterläßt ein Gemisch aus 1 Thl. Kaliumnitrat + 4 Thl. Seignettesalz beim Erhitzen einen Rückstand, der 5% Cyanide enthält. Nimmt man Kaliumnitrat und wasserfreies Natriumacetat, so finden sich 30% Cyanide im Rückstande. Formt man 4 Thl. Weizenmehl + 1 Thl. Kalisalpeter + 3 Thl. Magnesia zu Stücken und erhitzt dieselben, so ergeben sich 15% Cyanide. Rhodanverbindungen geben beim Erhitzen mit Kalk und Kohle Cyanverbindungen, z. B.  $KCNS + CaO + C = KCN + CaS + CO$ . Am leichtesten gebildet werden Baryum- und Calciumcyanide; eine Mischung der Alkalicyanide entsteht leichter, als jedes der beiden Cyanide allein.

Mit der Oxydation von Cyankalium hat sich J. Volhard beschäftigt.<sup>3)</sup> Derselbe fand, daß Cyankalium in Lösung durch übermangansaures Kalium selbst bei guter Kühlung höchstens zu einem Drittel in cyansaures Salz übergeführt wird, während in alkalischer Lösung etwa  $\frac{2}{3}$  des Cyankaliums diese Oxydation erleiden. Man kann die so erhaltene Lösung zur Harnstoffdarstellung verwerthen. A. Reychler wendete unterchlorigsaures Natrium als Oxydationsmittel an und erhielt

1) Chem. Ind. 18. 1895. S. 244. 287.

2) Chem. News 72. 1895. p. 40.

3) Lieb. Ann. 259. 1890. S. 377.

isocyanfaures Kalium in sehr bedeutendem Betrage.<sup>1)</sup> E. A. Schneider constatirte, daß wässrige Cyankaliumlösungen durch den Sauerstoff der Luft in Lösungen, die Kaliumcyanat enthalten, verwandelt werden und zwar um so leichter, je verdünnter sie sind.<sup>2)</sup> Indessen ist die Menge an KCNO nicht besonders groß.

Nach J. Antal ist Kobaltonitrat ein sicheres Gegengift gegen Cyankalium.<sup>3)</sup> Dasselbe vereinigt sich mit dem Cyankalium zu einem unlöslichen Körper und hebt so dessen Giftwirkung auf. Das Mittel soll practisch erprobt sein. Es ist übrigens bekannt, daß Cyankalium aus Kobaltnitrat unlösliches Kobaltcyanür  $\text{Co}(\text{CN})_2$  fällt, welches im Ueberschusse von KCN sich löst, aus dieser Lösung durch HCl aber wieder gefällt wird.

Interessant ist die von R. A. Hofmann hergestellte Doppelverbindung des Cyankaliums mit Kaliumnitrit  $\text{KCN}, \text{KNO}_2 + 0.5 \text{H}_2\text{O}$ , die zwar gegen den Inductionsfunken, gegen Schlag und Stoß unempfindlich ist, aber beim Erhitzen auf  $400-500^\circ$  sehr heftig explodirt.<sup>4)</sup>

Das Cyanbromid  $\text{CNBr}$  schmilzt nach E. Mulder bei  $52^\circ$  und siedet bei  $61.3^\circ$ .<sup>5)</sup> Das Cyanbromid zeigt Neigung zur Polymerisation, und zwar sowohl beim Aufbewahren in geschlossener Röhre, wie beim Erhitzen darin auf  $130^\circ$  bis  $135^\circ$ . Doch scheint beim bloßen Liegen nur dann diese Umwandlung stattzufinden, wenn das Präparat Spuren von freiem Brom enthält. Das polymere Cyanbromid ist eine amorphe, stark gefärbte Masse. Auch J. U. Nef hat ähnliche Beobachtungen mit Halogencyanverbindungen gemacht und gefunden, daß Spuren von Wasser oder Halogenwasserstoff die Polymerisation beim Lagern veranlassen; es entstehen dabei Cyanurhaloide.<sup>7)</sup> E. v. Meyer hat die Bildung von Jodcyan  $\text{CNJ}$  beim Zusatz einer Jodlösung zu wässriger Blausäure nachgewiesen, die sich also nach der Gleichung  $\text{HCN} + \text{J}_2 = \text{CNJ} + \text{HJ}$  vollzieht.<sup>8)</sup>

1) Bull. Soc. Chim. (3) 9. 1893. p. 427.

2) Chem. Ztg. 20. 1896. Rep. S. 19.

3) Ebendas. 18. 1894. S. 864.

4) Ztschr. f. anorg. Chemie 10. 1895. S. 259.

5) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885. S. 918. — 17. 1886. S. 717.

6) Lieb. Ann. 287. 1895. S. 357.

7) J. f. pract. Chemie 144. 1887. S. 292.

Aber das Jodcyan setzt sich sofort mit dem Jodwasserstoff rückwärts um, wenn nicht überschüssiger Cyanwasserstoff vorhanden ist. Auch nimmt die Bildung des Cyanjodids mit wachsender Verdünnung und Temperatur zu.

Die Darstellung von Cyanamid  $\text{CNNH}_2$  gelingt nach J. Traube, indem man Chlorcyan in eine wässrige Lösung von Ammoniak einleitet, alsdann mit Silbernitrat fällt und das gelbe Silbersalz unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; noch besser jedoch aus Sulfoharnstoff.<sup>1)</sup> Dabei ist zu beachten, daß der rohe aus Rhodanammon bereite Sulfoharnstoff, der um  $149^\circ$  schmilzt, durch Quecksilberoxyd leichter entschwefelt werden kann, als der reine. E. Moureu empfiehlt dagegen die Darstellung der Verbindung durch Wechselwirkung zwischen Thionylchlorid und Harnstoff:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{SOCl}_2 = \text{CNNH}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$ .<sup>2)</sup>

Ferro- und Ferricyanide. — Eine neue Darstellung von gelbem Blutlaugensalz aus Rhodanverbindungen, die allerdings wohl nur im Kleinen anwendbar ist, giebt N. S. Warren an.<sup>3)</sup> Darnach soll wasserfreies Rhodankalium oder Rhodanammonium mit äquivalenten Mengen von Zinkeisen innig vermischt und bis zur Rothgluth erhitzt werden; es entsteht Schwefelzink und Ferrocyanid. Zinkeisen kommt in den Handel und wird in der Feuerwerkerei angewendet; man erhält es durch Wechselwirkung zwischen Eisenchlorid und Zink in der Hitze als Legirung mit 15—20 % Eisen. — Die Ferrocyannwasserstoffsäure  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  stellt man gewöhnlich her, indem man eine concentrirte Blutlaugensalzlösung mit Salzsäure zersetzt und die Fällung der Säure durch Zugabe von Aether vervollständigt. Nach A. Etard und G. Bémont<sup>4)</sup> entsteht hierbei aber eine Verbindung  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , die erst nach und nach beim Liegen in Luft den Aether verliert. Wird Ferrocyannwasserstoffsäure auf  $440^\circ$  erhitzt, so geht die Reaction  $2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 2\text{Fe}(\text{CN})_2, \text{HCN} + 7\text{HCN}$  vor sich. Die neue Verbindung

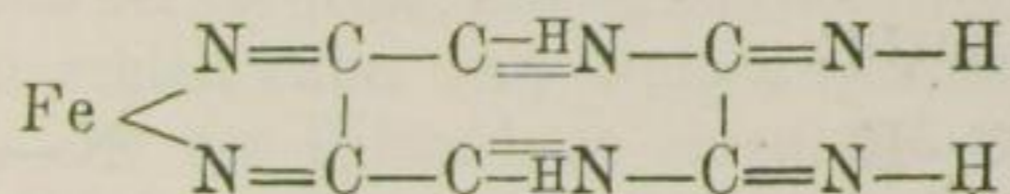
1) Berl. Berl. 18. 1885. S. 461.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 11. 1894. p. 1068.

3) Chem. News 63. 1893. p. 100.

4) Compt. Rend. 99. 1884. p. 972. 1024. — 100. 1885. p. 108. 275.

$2\text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HCN}$  oder  $\text{HFe}_2(\text{CN})_5$  ist ein krystallinischer Körper von Lederfarbe, der sich an der Luft unter Oxydation und Aufnahme von Wasser blau färbt. Auch Ferrocyane liefern beim Erhitzen auf  $440^\circ$  Rückstände, die Salze der neuen Säure (Ferropentacyanid oder Hydrodiferropentacyanid) sind. Kocht man Ferrocyanwasserstoffsäure unter völligem Ausschlusse der Luft mit Wasser, so tritt plötzlich Blausäureentwicklung ein und ein citronengelbes krystallinisches Pulver scheidet sich ab, welches die Formel  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{FeH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Das bekannte Salz von **Williamson**  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$  gehört offenbar zu dieser Säure. Wird das Kochen dagegen bei Luftzutritt ausgeführt, so scheidet sich die blaue Verbindung  $(\text{FeC}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{O})_n$  ab. Wird Ferrocyanwasserstoffsäure mit Salmiaklösung gekocht, so entsteht bei Ausschluß der Luft das gelbe krystallinische Präcipitat  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_4\text{HFe}_2(\text{CN})_6$ , bei Luftzutritt dagegen ein blauer Niederschlag  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Constitution der Ferrocyanwasserstoffsäure ist nach den Verfassern durch folgende Formel wiederzugeben:

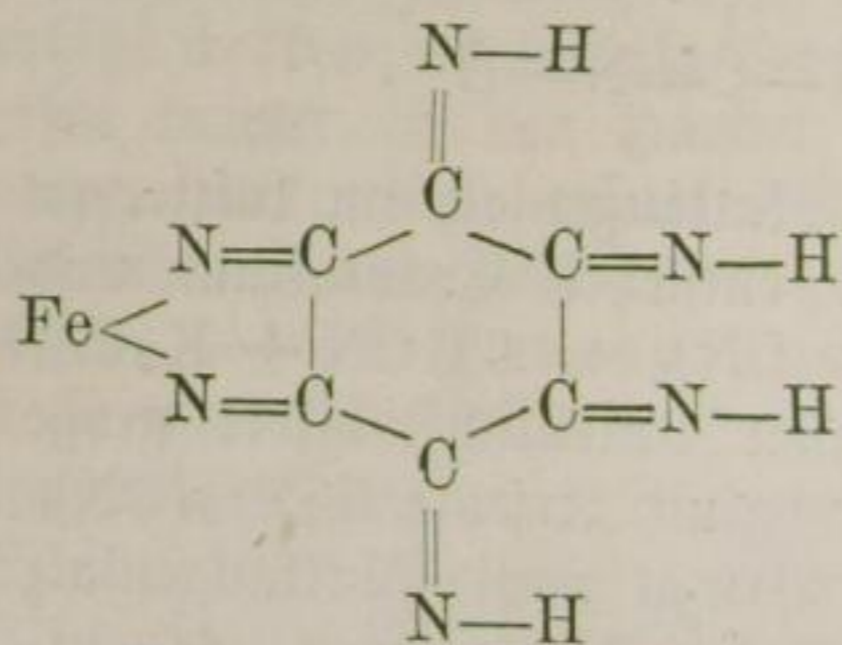


Erhitzt man trocknes gelbes Blutlaugensalz im luftleeren Raume, bis es teigig wird, so entstehen Cyankalium und Williamson's Salz:  $2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 6\text{KCN} + \text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ . Das letztere ist in Wasser unlöslich, bildet große gelbe Krystalle und wird erst bei Rothgluth zersetzt:  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6 = 2\text{KCN} + 2\text{C}_2\text{N}_2 + \text{Fe}_2$ . — Bringt man Blutlaugensalz oder Ammoniumferrocyanid und Salmiak zusammen, so entstehen verschiedene Salze, je nach den Versuchsbedingungen, z. B.  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6, 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (schon von **Bunjen** beschrieben) und  $\text{K}(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6, 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Letzteres Salz giebt bei Zersetzungen Eisenchlorür, was ein Beweis für die Zweiverthigkeit des darin enthaltenen Eisenatoms ist. Wird die wässrige Lösung des Salzes mehrere Tage lang auf  $100^\circ$  erhitzt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so scheiden sich **Glaukoferrocyanide** aus, d. h. grüne, in allen Reagentien unlösliche, krystallinische Salze.

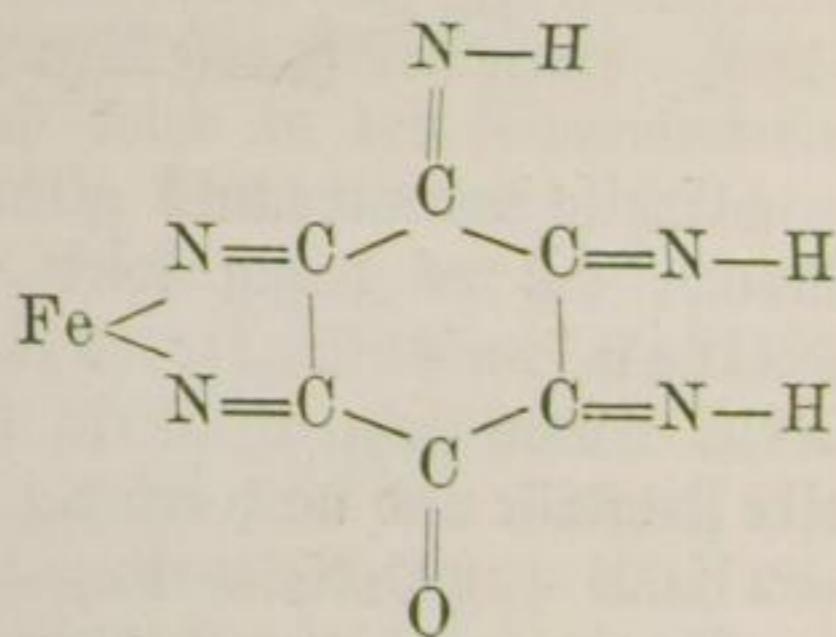
Nach F. Oswald<sup>1)</sup> sind Ferrocyanide als Beizen für basische Farbstoffe, mit denen sie bekanntlich unlösliche Niederschläge liefern, nicht brauchbar, da sie nicht genügend auf der Faser haften, mit einziger Ausnahme des Zinkferrocyanids  $Zn_2Fe(CN)_6$ , welches beim Waschen genügenden Widerstand leistet. Es wird diese Verbindung besonders bei Herstellung farbiger Muster auf Anilinschwarzgrund verwendet, indem man sie im Gemisch mit Anilinsalz und chlorsaurem Kalium auflöst und dann die farbigen Muster ausdrückt.

J. A. Müller berichtet über Aufarbeitung von Mutterlauge des Blutlaugensalzes aus der Fabrik in Croix, wobei er eine neue violette Farbe erhielt.<sup>2)</sup> Er fractionirte nämlich die Mutterlauge durch Fällung mit Eisenchlorid und bekam im Filtrat von der ersten blauen Fällung einen violetten Niederschlag. Die Verbindung enthält nach genauer Unter-

suchung ein Carbonylferrocyan  $Fe \begin{matrix} C=O \\ | \\ (CN)_5 \equiv \end{matrix}$ . Dargestellt wurde das Salz  $K_3Fe(CO)(CN)_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Die Constitution desselben sucht R. Friedel durch die folgenden Formeln aufzuklären:



Ferrocyanwasserstoffsäure



Carbonylferrocyanwasserstoffsäure.

Die Darstellung der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure erfolgt am besten, indem man die violette Verbindung mit Lösung von reiner Pottasche auswäscht. Die Waschwässer werden nach dem Erkalten leicht mit Essigsäure angesäuert und mit einem Ueberschuß von Bleiacetat gefällt.

1) Bull. Multh. 1894. p. 264.

2) Compt. Rend. 104. 1887. p. 992. -- Ann. Chim. Phys. (6) 17. 1889. p. 93.

Nach 24 stündigem Stehen filtrirt man ab, versetzt das Filtrat mit einem Pottascheüberschuß, kocht auf, filtrirt ab, macht das Filtrat schwach essigsauer und fällt es in der Kälte mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird im luftleeren Raume vom  $H_2S$  befreit und mit Kupfervitriollösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man lange Zeit mit warmem Wasser aus, suspendirt ihn unter Wasser und zersetzt ihn abermals durch Schwefelwasserstoff. Nach einigen Tagen filtrirt man ab und concentrirt unter Ausschluß des Lichtes im luftleeren Raume bei Gegenwart von viel festem Natrium. Man erhält farblose blättrige Krystalle, von saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaction. Das ist die freie Säure, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt, deren wässrige Lösung sich aber beim Kochen unter Entweichen von  $HCN$  und Bildung eines blauvioletten Niederschlags zersetzt. Außer dem oben erwähnten Kaliumsalz sind noch die des Natriums, Silbers, Uranyl-, Kobalts, Kupfers, Eisenoxyds hergestellt worden.

Eine andere violette Farbe erhielt J. Mahla<sup>1)</sup> aus gebrauchter Gasreinigungsmasse. Dieselbe wurde mit Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug fractionirt mit Eisenchlorid gefällt. Man erhielt dabei nach einigen Fractionirungen eine Mutterlauge, aus der Eisenchlorid einen tief dunkel violetten Niederschlag lieferte. Durch Alkalien oder Ammoniak wurde derselbe zersetzt und ergab einen Rückstand von Ferrihydroxyd und ein gelbes Filtrat, aus dem Eisenchlorid von neuem den Niederschlag lieferte. Wurde die gelbe Lösung über Schwefelsäure verdunstet, so hinterbleibt ein in tafelförmigen Blättchen von hellgelber Farbe (mit Stich in's Orangene) krystallisirendes Salz, das in Wasser löslich ist, mit verdünnter Schwefelsäure Cyanwasserstoff, mit Eisenchlorid einen violetten und mit Kupfersalzen einen papageigrünen Niederschlag liefert. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich  $K_2 = (CN)_3 - Fe - (CN)_2 - K$  oder  $K_3Fe(CN)_5$ . Auch R. Gasch hat sich mit Darstellung und Untersuchung dieses Farbstoffs beschäftigt.<sup>2)</sup> Er zieht gleich die Gasreinigungsmasse mit dünner Natronlauge aus (auch mit starkem Ammoniak gelingt die Arbeit). Das

1) Berl. Ber. 22. 1889. S. 111.

2) Z. f. Gasbel. 33. 1890. S. 304.

Filtrat wird angesäuert und mit Eisenvitriol gefällt, bis nur noch ein ganz weißer Niederschlag entsteht. Man kann den Farbstoff aber auch aus Leuchtgas gewinnen, indem man dasselbe zwischen den Reinigern und dem Eingangssyphon in den Gasbehältern durch eine „alkalische Eisenoxydullösung“ leitet. Man filtrirt ab und fällt das Filtrat mit verdünnter Eisenvitriollösung. Es entsteht eine violette Abscheidung, besonders auf Zugabe von Kochsalz. Der Farbstoff trägt den Character des wasserlöslichen Berliner Blaus und soll ein Gemisch eines rothen und eines blauen Farbstoffs sein.

Unter neueren Vorschlägen zur Darstellung von rothem Blutlaugensalz ist besonders an den von G. Raßner gemachten zu erinnern, der das gelbe Blutlaugensalz durch Calciumplumbat unter Mitwirkung von Kohlensäure zum rothen Blutlaugensalz oxydiren will (vgl. Jahrb. XXVI. 1890, S. 254). — E. L. Bloyam theilt die interessante Beobachtung mit, daß rothes Blutlaugensalz durch Cyankalium reducirt wird, wenn man zur erhitzten Cyankaliumlösung das Ferricyanalkalium hinzufügt.<sup>1)</sup> Die Hauptreaction ist jedenfalls so zu formuliren:  $2K_3Fe(CN)_6 + 2KCN + 2H_2O = 2K_4Fe(CN)_6 + HCN + NH_3 + CO_2$ . Das Destillat enthält wenigstens Blausäure und Ammoniak. Eine kleine Menge von Cyankalium reducirt eine große Menge von rothem Blutlaugensalz. Uebrigens hat D. T. Christensen dieselbe Bemerkung gemacht<sup>2)</sup>, und zwar sowohl beim Manganicyanalkalium, wie beim rothen Blutlaugensalz. — Ueber die Wirkung von Kaliumferricyanid berichtet Prud'homme.<sup>3)</sup> Es ergiebt sich, daß rothes Blutlaugensalz an sich kein Oxydationsmittel ist, sondern erst bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Körper wirkt. Beim Kochen wässriger Lösungen soll jedoch ein theilweiser Zerfall in Ferrocyanalkalium eintreten, der ein Freiwerden von Sauerstoff aus dem Wasser zur Folge hat. Bei Verwendung von rothem Blutlaugensalz zum Enlevage-Druck auf Rüpenblau tritt erst beim Durchgang durch Natronlauge die oxydirende Wirkung ein, und zwar am besten bei 0°. Auf Metalle und Metalloxyde wirkt rothes Blutlaugensalz angeblich nicht oxydirend, mit Aus-

1) Chem. News 48. 1883. p. 73.

2) J. f. pract. Chem. 139. 1885. S. 169. 171.

3) Chem. Centralbl. 61<sup>2</sup>. 1890. S. 783.



nahme von Kupferhydroxyd (?) und Bleihydroxyd. Im letzteren Falle verläuft die Reaction nach der Gleichung  $2 K_3Fe(CN)_6 + 2 Pb(OH)_2 = K_4Fe(CN)_6 + K_2PbFe(CN)_6 + PbO_2 + 2 H_2O$ . Dagegen ist oxydirende Einwirkung bemerkbar bei Gegenwart von Bleinitrat, Kaliumchlorat, Kaliumchromat u. s. w. Ferricyankalium wird ohne Gegenwart von Alkalien und ohne oxydirende Wirkung durch Metalle in Ferrocyanalkalium übergeführt; ebenso durch Reductionsmittel, aber auch durch Oxydationsmittel in gelbes Blutlaugensalz verwandelt. Bei Gegenwart von Kaliumchlorat vermag rothes Blutlaugensalz auch in neutraler Lösung energisch oxydirend zu wirken, ohne sich in gelbes umzuwandeln. Durch Alkalinitrate wird es in siedender Lösung in Ferrocyanalkalium übergeführt, wobei Sauerstoff frei wird. — Auch B. Kaffner hat die oxydirende Wirkung des rothen Blutlaugensalzes studirt und ist dabei zu folgenden Schlüssen gelangt.<sup>1)</sup> Alkalisches zersetzt das rothe wie das gelbe Blutlaugensalz unter Abscheidung von Eisenhydroxyden und Bildung von Cyanalkalien. Die oxydirende Wirkung des Blutlaugensalzes beruht nun darauf, daß das in colloidalem Zustande befindliche Eisenhydroxyd in Eisenhydroxydul sich verwandelt und letzteres sich mit dem Cyanalkalium in gelbes Blutlaugensalz umsetzt. Deshalb soll das Ferricyankalium ein echtes Doppelsalz  $3 KCN, Fe(CN)_3$  sein. Bei über  $60^\circ$  oder im Sonnenlichte wird das colloidal abgeschiedene Eisenhydroxyd unlöslich und reagirt dann nicht mehr auf das Cyanalkalium. Daher wirken alkalische Lösungen des rothen Blutlaugensalzes auch nur unterhalb  $60^\circ$  und unter Abhaltung des Lichtes längere Zeit als Oxydationsmittel. — Nach Croß und Bevan erschöpft Zutfaser verdünnte Lösungen von rothem Blutlaugensalz und färbt sich hierbei blau.<sup>2)</sup>

Durch E. Kammelberg sind einige Ferricyanide dargestellt und untersucht worden.<sup>3)</sup> Es sind dies die Verbindungen:  $Pb_3Fe_2(CN)_{12} + Pb(NO_3)_2 + 12 H_2O$ , ferner  $2 Pb_3Fe_2(CN)_{12} + KCN + Fe_2(CN)_6 + 18 H_2O$  und  $Pb_3Fe_2(CN)_{12} + 4 H_2O$ , sowie  $Pb_3Fe_2(CN)_{12} + 3 Pb(OH)_2 + 11 H_2O$ , also Bleiferrocyanide zum Theil in Verbindung mit Molekülen anderer Ver-

1) Chem. Ztg. 20. 1896. Rep. S. 189.

2) Chem. News 66. 1893. p. 40.

3) J. f. pract. Ch. 147. 1889. S. 455.

bindungen; weiter die Bariumferricyanide  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 20\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 2\text{BaBr}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$  und endlich Silberferricyanid  $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Die Einzelheiten der Untersuchung können hier nicht berücksichtigt werden.

Ueber lösliches Berliner Blau berichtet E. E. Guignet.<sup>1)</sup> Man stellt dasselbe so her, daß man eine kochende Lösung von 110 g rothem Blutlaugensalz mit 70 g Eisenvitriol in warmer Lösung nach und nach versetzt, zwei Stunden weiter kocht und dann abfiltrirt. Man wäscht nach, bis das Wasser blau abläuft, trocknet bei 100° und wäscht nun mit verdünntem Alkohol aus. Noch besser gelingt die Darstellung aber in folgender Weise. In eine gesättigte Oxalsäurelösung trägt man einen Ueberschuß von teigigem reinem Berliner Blau ein, filtrirt ab und läßt das Filtrat zwei Monate stehen. Es erfolgt vollständige Ausfällung des Blaus, so daß die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Man filtrirt ab, wäscht mit schwachem Alkohol nach und trocknet. Das Präparat löst sich leicht in Wasser. Auch kann man die Lösung von Berliner Blau in Oxalsäure durch 95procentigen Alkohol oder durch eine concentrirte Glaubersalzlösung fällen. Dieses lösliche Berliner Blau scheint die Formel des gewöhnlichen zu besitzen, während man gewöhnlich die Zusammensetzung  $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  dafür annimmt. — Molybdän säure löst gewöhnliches Berliner Blau beim Kochen mit Wasser in erheblichen Mengen. Die Lösung ändert sich beim Kochen nicht und wird durch Gelatine nicht gefällt. Aehnlich verhalten sich molybdänsaures und wolframsaures Ammon. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure geht Berliner Blau in eine weiße stärkeähnliche Masse über, die bei erhöhter Temperatur unter Entbindung von Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt wird. Die weiße Masse wird in Berührung mit Alkohol wieder blau und löst sich in einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure auf.

Chromo- und Chromicyanide. — Nach Moissan<sup>2)</sup> stellt man das Kaliumchromocyanid  $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$  in folgender Weise her. Man vermischt bei gewöhnlicher Temperatur Chromoacetat mit wenig einer wässrigen Cyankaliumlösung und läßt

1) Compt. Rend. 108. 1889. p. 178.

2) Ann. Chim. Phys. (6) 4. 1885. p. 136.

etwa 8 Tage stehen. Man löst dann die abgetrennten Krystalle durch Zugabe von Wasser wieder auf, filtrirt ab und dampft bis zur Krystallisation ein. Oder man stellt eine unter Luftausfluß mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Chromchlorür her, fällt unter Luftausfluß mit Pottasche und wäscht das Chromocarbonat bei Ausschluß der Luft mit kohlensäurehaltigem Wasser aus. Hierauf löst man es in einer Cyankaliumlösung auf und filtrirt ab. Bei der Concentration krystallisirt zuerst das Chromocyanid aus, während Pottasche in Lösung bleibt. — Das Kaliumchromocyanid bildet schöne hellgelbe Krystalle, die im Wasser leicht löslich sind, sich dagegen in Alkohol und Aether nicht auflösen. Das Salz ist wasserfrei und luftbeständig; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Beim Kochen der Lösung tritt eine theilweise Zersetzung ein. Im Uebrigen verhält sich das Salz ganz wie gelbes Blutlaugensalz und wird z. B. durch Chlor in Kaliumchromicyanid übergeführt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet in niedrigen Temperaturen die Chromocyanwasserstoffsäure  $H_4Cr(CN)_6$  aus, deren wässrige Lösung Carbonate zersetzt, die aber sehr unbeständig ist. D. T. Christensen macht darauf aufmerksam, daß Moissan in Wahrheit wohl das Chromicyanid erhalten habe; das Chromocyankalium  $K_4Cr(CN)_6 + 3H_2O$  sei nur von Descamps rein dargestellt worden.<sup>1)</sup> Er selbst bereitet es in folgender Weise. Chromchlorid wird mit Zink reducirt; die entstehende Lösung von Chromchlorür wird durch Wasserstoffdruck in eine gesättigte Lösung von essigsaurem Natrium übergetrieben, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befindet. Es entsteht essigsaures Chromoxydul, welches nach dem Auswaschen mit kohlensäurehaltigem Wasser mit einer etwa 20procentigen Cyankaliumlösung in einer von Wasserstoff durchströmten und mit Schnee gekühlten Flasche vermischt wurde. Alsdann wurde festes Cyankalium zugefetzt, worauf sich ein krystallinischer dunkelblauer Niederschlag, eben das Kaliumchromocyanid, abschied. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man beim Eindampfen reichliche Mengen des Kaliumchromicyanids  $K_3Cr(CN)_6$  in gelben Krystallen. Das Letztere kann man auch erhalten, indem man frisch gefälltes, noch feuchtes Chromhydroxyd in Essigsäure löst, fast zur Trockne

1) Journ. f. pract. Chemie 139. 1885. S. 163.

eindampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung allmählich in eine heiße 25 bis 30procentige Cyankaliumlösung einträgt. Zutritt der Luftkohlenensäure ist möglichst zu vermeiden. Man filtrirt, concentrirt das Filtrat und läßt auskrystallisiren. Man gießt ab, wäscht mit etwas Wasser nach und löst in der 4fachen Menge heißen Wassers, worauf man die Lösung sehr heftig kocht. Man filtrirt kochend heiß im geheizten Wärmtrichter und läßt das Filtrat erkalten. Es scheidet hellgelbe Krystalle des Kaliumchromicyanids aus.

Mangano- und Manganicyanide. — Auch diese Verbindungen hat Christensen hergestellt und untersucht. Das Manganicyanalkalium  $K_3Mn(CN)_6$  erhält man beim Eintragen von Manganphosphat  $MnPO_4 + H_2O$  in eine Cyankaliumlösung, welche fast siedet. Fügt man nach Bildung des ersten Niederschlags festes Cyankalium hinzu, so entsteht in der Hitze eine tiefrothe Lösung, welche abfiltrirt wird. Beim Erkalten scheidet sie rothbraune Nadeln des Salzes ab. Das Mangano-cyanalkalium  $K_4Mn(CN)_6 + 3H_2O$  erhält man aus Cyankalium und essigsauerm Manganoxydul. Es bildet schöne dunkelblaue quadratische Tafeln. — Nach P. Straus sind die Krystalle des letzteren Salzes dunkelviolett, verwittern an der Luft und oxydiren sich unter Zersetzung. Auch löst sich das Salz in Wasser nur unter Zersetzung.<sup>1)</sup> Dagegen ist das Kaliummanganicyanid luftbeständig, und selbst die wässrige Lösung hält sich einige Minuten unverändert. Man kann von diesem Salze aus zu einem blaugefärbten Ferromanganicyanid  $Fe_3[Mn(CN)_6]_2$  gelangen. Versetzt man dagegen eine Lösung des dreifach Kupfercyanürcyanalkaliums  $Cu_2(CN)_2, 6KCN$  mit ausreichenden Mengen eines Mangano-salzes, so entsteht ein wenig Niederschlag von Mangancyanür und eine Lösung, aus der schöne würfelförmige Krystalle von Kaliumcupromangano-cyanid  $K_2Cu_2Mn(CN)_6$  auskrystallisiren. Es wurden noch einige weitere, analoge Verbindungen erhalten.

#### Trocknende Oelsäuren und trocknende Oele.

Schon früher haben wir die älteren Ansichten über Constitution und chemische Eigenschaften der trocknenden Oele und

1) Ztschr. f. anorg. Ch. 9. 1895. S. 6.

Delsäuren auseinander gesetzt und darauf hingewiesen, wie durch die Untersuchungen von Hazura und seinen Mitarbeitern die Chemie der trocknenden Oele in ein neues Stadium getreten ist (Jahrb. XXIV. 1888, S. 350). Das hauptsächlichste Resultat dieser Untersuchungen war in der Erkenntniß zu suchen, daß die sogenannte Leinölsäure, die man als wesentlichen Bestandtheil des Leinöls ansah, ein Gemisch verschiedener ungesättigter Fettsäuren sei. Unter diesen waren als eigentlich trocknende Delsäuren zwar nicht getrennt, aber erkannt worden: die Linölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ , die Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  und die isomere Isolinolensäure. Weiter wurde erkannt, daß beim Trocknen der fetten Oele keineswegs alles Glycerin durch Verbrennung verloren ging, daß vielmehr die Glyceride der genannten trocknenden Delsäuren sich in die Glyceride der entsprechenden Oxyssäuren verwandeln.

Im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen fanden R. Hazura und A. Größner noch, daß die flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls aus Linol- und Delsäure bestehen, daß im Erdnußöl, Mandel- und Sesamöl (also drei nicht trocknenden Oelen) ebenfalls Linölsäure enthalten ist, und daß, was nicht eigentlich hierher gehört, das Olivenöl nur 13% Glyceride gesättigter Fettsäuren enthält.<sup>1)</sup>

A. Reformatzky stellte reine Leinölsäure her, indem er die rohe Leinölsäure in den Aethylester umwandelte und hieraus die Säure abschied.<sup>2)</sup> Sie bildet eine ziemlich leichtflüssige, schwach gelbliche, fast geruchlose Flüssigkeit, die sich rasch an der Luft oxydirt und dabei dicklich wird. Ihre Formel ist  $C_{18}H_{32}O_2$ ; es fehlt in ihr die von Hazura gefundene Säure  $C_{18}H_{30}O_2$ . Diese Angaben stehen im Widerspruch mit den Untersuchungen von Hazura und dürften wohl falsch sein. Letzterer hat die rohen Leinölfettsäuren bromirt und das dabei entstehende Hexabromid mit Zink und alkoholischer Salzsäure reducirt. Es ergab sich Linolensäure, welche die Jodzahl 245 zeigte, während  $C_{18}H_{32}O_2$  nur die Jodzahl 181 besitzen würde. Es wird also wohl die angeblich reine Leinölsäure Reformatzky's ein Gemisch aus Linölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  mit Linolen- oder Isolinolen-

1) Chem. Ztg. 13. 1889. S. 563. 662.

2) J. f. pract. Chemie 41. 1890. S. 529.

säure  $C_{18}H_{30}O_2$  gewesen sein. — W. Fahrion stellte zunächst fest, daß bei der Oxydation der trocknenden Oel-säuren keineswegs bloß die mehrfachen Bindungen aufgehoben und die so frei werdenden Valenzen durch Sauerstoff abgesättigt werden, daß vielmehr auch der Wasserstoff theilweise Oxydation zu Wasserrest erleidet.<sup>1)</sup> Weiter führte er die Trennung der oxydirten ungesättigten Fettsäuren durch, indem er von der Eigenschaft des Petroleumäthers Gebrauch machte, nur die unoxydirten Säuren zu lösen. Dabei benutzte er, um die Oxydation rasch und möglichst vollständig zu Ende zu führen, die Eintränkung des betreffenden Oels in sämischgares Schaffell, von dem er nach Beendigung der Oxydation die oxydirten Fette und Fettsäuren mit Aether wieder weglöste. Bei Verwendung von Baumwollsamööl, das nach Hazura 40% Oelsäure und 60% Linolsäure als Bestandtheile der ungesättigten Fettsäuren aufweist, wurde ein dickes dunkelrothes Oel als Mischung der Oxyssäuren isolirt. Dasselbe enthielt lediglich oxydirte Linolsäure, während alle Oelsäure unoxydirt geblieben war. Es enthielt das Gemisch der Oxyssäuren, je nach der Art der Arbeit Mono- bis Tetraoxylinolsäure; die letztere hat die Formel  $C_{18}H_{32}O_6$  und ist vielleicht das Endproduct der Reaction. Die Oxydationsproducte aus Leinöl, dessen flüssige Fettsäuren nach Hazura 5% Oel-, 15% Linol-, 15% Linolen- und 65% Isolinolensäure enthalten, bildeten ein gelbes Oel, das nicht fadenziehend war, dagegen mit Wasser eine bleibende gelbe Emulsion lieferte, Eigenschaften, die ein guter Leinölfirnis nicht besitzt. Aus der Mischung der Oxyssäuren ließ sich (durch fractionirte Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium) das Gemisch der Oxylinolensäuren als dunkelrothes Oel isoliren. — Für völlig eingetrocknetes Leinöl wurde ferner festgestellt, daß es nicht nur Glycerin, sondern auch verhältnismäßig viel nichtoxydirte Fettsäuren enthielt. Da aber diese, wie ihre Glyceride, sich in Aether unlöslich erwiesen, so hat wahrscheinlich zunächst eine weitgehende Polymerisation, dann eine Anhydridbildung stattgefunden. Die flüssigen Oxyfett-säuren bildeten ein sehr dickes dunkelrothes Oel, die festen ein amorphes braunes Pulver. Die letzteren sind jedenfalls am höchsten oxydirt; ihre

1) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 521. 685. 1453. 1848.

Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_{18}H_{28}O_7$ , was auf ein Anhydrid einer Hexaoxylinolensäure  $C_{18}H_{30}O_8$  paßt.

In den Thranen hat Fahrion zwei bisher unbekannte ungesättigte Fettsäuren nachgewiesen, nämlich die Asellinsäure  $C_{17}H_{32}O_2$ , welche ähnlich wie die Oelsäure keine festen Oxydationsproducte liefert, und die Secorinsäure  $C_{18}H_{30}O_2$ , die mit den Linolensäuren isomer ist. Zugehörige Oxysecorinsäuren wurden aus oxydirten Thranen isolirt. Sie erwiesen sich als besonders geneigt zur Anhydridbildung.

Als Endresultat seiner Untersuchung der Oxydationsvorgänge bei trocknenden Oelen und Oelsäuren führt Fahrion folgendes an. Die ungesättigten Fettsäuren mit nur einer Doppelbindung liefern bei der Oxydation keine festen Oxydationsproducte. Deshalb bleibt auch bei den Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen stets die letzte ungelöst. Die anderen werden nach und nach aufgehoben; die frei werdenden Valenzen werden durch Sauerstoff gesättigt. Außerdem wandeln sich aber Wasserstoffatome durch Oxydation in Wasserreste um. Die durch Verseifung abgeschiedenen Oxyfettsäuren sind in Petroleumäther unlöslich, in Alkohol löslich. Sie sind, wie die nicht oxydirten Fettsäuren selbst, sehr zur Polymerisation und infolge der vorhandenen Hydroxyde zur Anhydridbildung geneigt.

Bei der Oxydation entstehen stets gleichzeitig verschiedene Oxydationsstufen; die niedrigsten bilden rothe, ziemlich dünnflüssige und in Aether lösliche Oele, während die höchsten, die dann auch Anhydridbildung zeigen, feste dunkelbraune amorphe Massen sind. Mit steigendem Sauerstoffgehalt der Oxyssäuren nimmt ihre Löslichkeit im Aether ab, die Löslichkeit der Barytsalze in Wasser zu.

Die oxydirten Fette enthalten Oxyfettsäureglyceride von der Farbe des betreffenden Oels. Ueber die Endproducte der Oxydation ist noch keine bestimmte Angabe möglich.

Von Heyendahl ist im Dorschleberthran eine Säure  $C_{19}H_{36}O_2 = C_{18}H_{35}COOH$ , die Secoleinsäure, gefunden worden, die ein Isomeres der Döglinsäure sein würde; außerdem aber die Säure  $C_{17}H_{26}O_2$ , Therapinsäure genannt, ein Glied der Reihe ungesättigter Fettsäuren  $C_nH_{2n-8}O_2$ .<sup>1)</sup>

1) Seifen-Fabrikant 15. 1895. S. 432.

Diese Säuren enthalten 4 Doppelbindungen und oxydiren sich deshalb sehr leicht. Die Therapinsäure bildet eine Bromverbindung  $C_{17}H_{26}Br_8O_2$  und ist zu etwa 20% im Thran enthalten; sie soll die arzneiliche Wirkung des Leberthrans bedingen.

W. F a h r i o n hat verschiedene Sorten von Leinölfirniß untersucht und darin 0.6 bis 31.6% Oxyssäuren gefunden. Dieselben bestanden zum größten Theile aus Derivaten der Linolen- und Isolinolensäure.<sup>2)</sup> Wie schon erwähnt, besitzen nach F a h r i o n s Ansicht alle ungesättigten Fettsäuren die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, welche Polymerisation bei längerem Stehen von selbst eintritt und durch Erwärmen beschleunigt wird. Gute Leinölfirnisse enthalten noch keine Oxyfettsäuren oder doch nur wenig davon. Beim Firnißsieden findet nämlich nicht Oxydation, sondern Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren an den doppelten Bindungen statt. Als Folge hiervon macht sich eine Herabminderung der Jodzahl bemerklich. Solches polymerisirtes Leinöl ist syrupartig dick, ganz wie das oxydirte. Während ersteres klebrig und fadenziehend ist, besitzt letzteres diese Eigenschaften nicht, läßt sich aber mit Wasser zu einer bleibenden Emulsion vermischen, was polymerisirtes Del nicht thut. Ein möglichst wenig oxydirter, dagegen stark polymerisirter Firniß trocknet, wie es scheint, am besten.

Ueber die Theorie des Eintrocknens liegen auch Untersuchungen von A. L i v a c h e vor.<sup>2)</sup> Zunächst wurden die Eintrocknungsrückstände einem genauen Studium unterworfen. Dieselben werden in den meisten Lösungsmitteln durchsichtiger und nehmen an Volumen zu. Verreibt man sie so lange mit Benzol, als dieses noch Gelbfärbung annimmt, so hinterbleibt eine unlösliche durchsichtige Substanz, die nach dem Trocknen elastisch, dabei aber leicht zerreiblich bleibt. Die Benzollösungen hinterlassen dagegen beim Verdunsten einen festen, hartenden und schon in niedriger Temperatur weichen Rückstand. Der Oxydationsrückstand der trocknenden Oele gleicht also sehr dem Kautschuck. L i v a c h e empfiehlt daher, aus den festen oxydirten Oelen durch Zusatz von Lösungsmitteln Pasten oder halbflüssige Mischungen herzustellen und

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1891. S. 540. — 1892. S. 171.

2) Compt. Rend. 113. 1891. p. 136. — 120. 1895. p. 842.



diese dann an Stelle von Firniß, der doch nicht völlig austrocknet, zu verwenden. Weiter will Livache aber auch die Beobachtung gemacht haben, daß sich in dünnen Schichten auf Glasplatten ausgestrichenes Oliven- und Rüböl bei 120—160° in der Luft zu festen, dem sog. Linoxin ähnlichen Massen verwandeln. Der Proceß kann durch Abkochen des Oels mit Bleiglätte oder Manganoborat sehr beschleunigt werden. Diese Angaben bedürfen allerdings sehr der Nachprüfung.

Wichtig ist die Beobachtung von W. F. Reid<sup>1)</sup>, daß das elastische Eintrocknungsproduct des Leinöls, das sog. Linoxin, keineswegs als letztes Oxydationsproduct zu betrachten ist, sich vielmehr im Laufe längerer Zeit in eine zähflüssige Masse umwandelt, die schwerer als Wasser ist, auch sich im Wasser in erheblichem Betrage auflöst. Nach mehr als 5 Jahren ist der Rückstand hell und flüssig geworden und enthält freie Säuren. Deshalb würde er zugemischte basische Farben, den kalkhaltigen Untergrund u. s. w. chemisch angreifen. Es erklärt sich weiter aus der theilweisen Wasserlöslichkeit des Rückstands, warum dem Regen ausgesetzte Firnißanstriche oft erneuert werden müssen u. s. w.

Zur Theorie der Firnißbildung liegt endlich eine Arbeit von W. N. Hartley vor.<sup>2)</sup> Es trocknen am leichtesten die mit Bleiweiß, am schwierigsten die mit Zinkweiß hergestellten Firnisse, so daß also die Natur der zugesetzten Stoffe einen Einfluß ausübt. Wie J. B. Hannay und A. E. Leigh-ton gezeigt haben, ist jedoch nicht etwa an eine Verseifung des Leinöls durch Bleiweiß zu denken.<sup>3)</sup> Für alle lichten Farben sind nach Hartley die Manganfirnisse am geeignetsten. Die Manganverbindungen wirken als Sauerstoffüberträger, dürfen aber nicht über einen bestimmten Betrag hinaus angewendet werden. Weiße Pigmente der Oelfarben befördern das Trocknen um so mehr, je stärker basische Eigenschaften sie besitzen. Manganhaltige Firnisse trocknen in fünf bis sechs Stunden, wenn sie in genügend dünner Schicht ausgestrichen werden. Erwärmung auf 68 bis 70 C beschleunigt dabei das Festwerden. Löst man gekochtes manganhaltiges Leinöl im

1) Chem. Centralbl. 1895<sup>1</sup>. S. 187.

2) Ebendas. 1893<sup>2</sup>. S. 700. Jahrb. f. Chemie 4. 1894. S. 463.

3) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 745.

gleichen Volumen Benzin und schüttelt die Mischung mit Luft, so tritt besonders bei  $67^{\circ}$  eine äußerst schnelle Oxidation ein; nach dem Verdunsten des Benzins hinterbleibt eine vollständig trockne und elastische Substanz. War jedoch zu viel Mangan vorhanden, so ist der Rückstand in Folge zu weit gehender Oxidation nicht hart genug. Als beste Herstellungsmethode für helle Firnisse empfiehlt Hartley folgendes Verfahren. Das trocknende Del wird mit dreißigprocentiger Schwefelsäure völlig klar gereinigt. Dann setzt man eine Lösung von leinöl-saurem Mangan in einem Kohlenwasserstoff zu und leitet unter gleichzeitiger Erwärmung Luft durch die Flüssigkeit. Die Manganverbindung bewirkt zunächst Oxidation und Ausscheidung der Farbstoffe und dann Oxidation des Dels. — Das Trocknen der Delfarben wird nach Hartley durch Zugabe von Terpentinöl beschleunigt, da diese hierdurch verdünnter werden und dem Sauerstoff der Luft eine große Oberfläche darbieten; doch wirkt das Terpentinöl nicht eigentlich als Sauerstoffüberträger. — Ueber die Einwirkung von Terpentinöl auf das Trocknen fetter Oele hat auch G. Bornemann Studien angestellt.<sup>1)</sup> Derselbe nimmt aber im Gegensatz zu Hartley an, daß Terpentinöl als Sauerstoffüberträger wirkt, insofern es bei seiner Oxidation den Sauerstoff der Luft activirt oder Wasserstoffsuperoxyd liefert. Als Beweis für diese Ansicht wird die Thatsache angeführt, daß altes schon stark oxydirtes Terpentinöl keine beschleunigende Wirkung auf das Trocknen des Leinöls besitzt; dieses Del oxydirt sich eben selbst nicht mehr und liefert deshalb auch keine Ozonisirung des Luftsaurestoffes oder keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. — H. Nördlinger hat übrigens nachgewiesen, daß bei langsamer Oxidation von Firniß sich ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd bildet.<sup>2)</sup> Dasselbe ist noch nach Jahren auf den gefirnißten Flächen nachweisbar: wässrige Jodkaliumlösung wird auf solchem Firniß erst gelb, dann braun gefärbt.

Wie Hartley so erklärt auch T. S. Thorp die Mangan-trockner für den günstigsten Zusatz bei der Firniß-fabrikation.<sup>3)</sup> Die Bleitrockner geben dem Del eine auch

1) Techn. Mitt. f. Malerei 9. 1892. S. 189.

2) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 2.

3) Ebendas. 14. 1890. Rep. S. 164.

in dünner Schicht bemerkbare dunklere Färbung; am besten wirkt noch Bleiglätte, welche ein schnelles Eintrocknen bewirkt und, falls beim Sieden nicht überhitzt wurde, auch nur schwach färbt. Der Eintrocknungsrückstand fällt hart aus. Zinkverbindungen scheinen überhaupt nur geringen Einfluß auf das Eintrocknen auszuüben; am geeignetsten ist noch das essigsaure Salz. Auch als Manganrockner ist das Acetat brauchbar, nur darf nicht über  $230^{\circ}$  gegangen werden. Besser aber bleibt das Borat, wie denn überhaupt die borsauren Salze zur Firnißfabrikation besonders geeignet erscheinen. Uebrigens scheint bereits  $0.2\%$  Mangan dieselbe Wirkung zu besitzen wie  $1\%$  Blei.

Sehr zahlreich sind die Methoden, durch welche die Herstellung gut trocknender Firnisse ermöglicht werden soll. Es handelt sich dabei um besonders weit gehende Drydation, um Zusatz von Trocknern, um Sulfurirung des Oels u. s. w. Nur einige Beispiele seien hier angeführt. Auf Drydation des Oels beruhen die folgenden Verfahren.<sup>1)</sup> A. und E. D. Brin wollen durch das Oel einen Strom von Sauerstoff streichen lassen, der nach ihrem schon besprochenen Verfahren (Jahrb. 26. 1890 S. 250) hergestellt ist; es soll dies in einem heizbaren Behälter mit Rührwerk geschehen. G. B. Wiggin will das trocknende Oel in feinsten Vertheilung mit der Luft in Berührung bringen, in dem er zwei Ströme des Oels unter Druck im Lustraume sich treffen läßt. Ebenfalls den Zutritt der Luft begünstigen soll jedenfalls die von A. Genzsch empfohlene Wasserverdunstung. Das Oel soll darnach auf  $200^{\circ}$  erhitzt werden, worauf man Wasser zutropfen läßt. Während dieses lebhaft verdunstet, verdickt sich das Oel fortwährend. Günstig soll es auch sein, das Wasser mit einer schwer löslichen Verbindung zu sättigen, die dann im Oele bleibt und die Reaction vervollständigen helfen soll (D. R.=P. 76773). S. Banner will, ehe das Oel durch Einblasen von Luft in eine dicke, in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Masse verwandelt ist, einen leichten Kohlenwasserstoff (z. B. Petroleumbenzin) zusetzen, was nicht bloß die Drydation begünstigen, sondern auch zu starke

1) Chem. Ztg. 12. 1888. S. 220. — 13. 1889. S. 195. — Chem. Revue 1. 1894. Heft 2, S. 4. — 3. 1896. S. 54. 65.

Verdickung verhindern soll. Ganz ähnlich verfährt E. Andreoli, der über  $100^{\circ}$  siedende Kohlenwasserstoffe verwendet, dann aber ozonifizierte Luft oder ozonifizierten Sauerstoff bei mäßiger Wärme einbläst. Es soll so ein „überoxydirtes“ Del erhalten werden. Bei allen diesen Verfahren wäre zu beachten, daß nach Fahrion die Güte eines Firnisses geradezu leidet, wenn derselbe reich an Oxyfettsäuren ist, daß vielmehr die Polymerisation des Dels angestrebt werden muß, wozu es des Sauerstoffzutritts nicht bedarf. — Den Zusatz von Trocknern haben wir schon wiederholt besprochen. Hier sei nur noch zweier Verfahren gedacht.<sup>1)</sup> W. N. Blakeman will Thonerde mit der dreibis fünffachen Menge an Sonnenblumen- oder Baumwollsamensöl mischen und von der hierbei entstehenden Gallerte dem trocknenden Dele 5 bis 7% zusetzen; das Del soll auf diese Weise ohne Dunkelfärbung verdickt werden können (D. R.-P. 72389). H. Amiel bespricht den Zusatz von harzsauren Metalloxyden. Man verwendet z. B. harzsaures Manganoxydul und rührt 1% vom Gewichte des Dels in letzteres ohne Temperaturerhöhung so lange ein, bis jede Bläschenbildung aufgehört hat und der entstehende Firniß klar erscheint. Da hierbei ein Ueberkochen ausgeschlossen ist, hat die Methode, wenn sie sich bewährt, eine große Zukunft. Das reine harzsaure Blei soll 24.06% Blei und das reine harzsaure Mangan 7.74% Mangan enthalten. Die im Handel befindlichen Präparate sind indessen oft sehr davon abweichend zusammengesetzt, was ihren Werth erheblich vermindert. So würde z. B. ein Präparat, das freies Harz enthält, einen Firniß ergeben, der nie vollständig trocken werden könnte. Es empfiehlt sich daher wahrscheinlich die Selbstherstellung der harzsauren Salze, entweder durch Zusammenschmelzen von Harz und Metalloxyden oder durch Fällung der Harzseifenlösung mit Blei- oder Mangansalzlösungen. — Endlich sei der Verwendung von geschwefelten Deleu gedacht<sup>2)</sup>. Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Dele erhält man kautschuckähnliche Rückstände, die auch als Kautschucksurrogate vielfach benutzt werden. Der Chlorschwefel mischt sich mit warmem Del vollständig; nach einigen

1) Seifenfabrikant 14. 1894. S. 116. — Ztschr. f. ang. Chemie 1896. S. 14.

3) Chem. Revue 3. 1896. S. 147.

Augenblicken tritt unter lebhafter Wärmeentwicklung und Aufwallen die Reaction ein, Dampf von Chlorschwefel und Salzsäure, sowie wenig schwefliger Säure tritt auf. Nach kurzer Zeit gesteht das Ganze zu einer festen elastischen hellgelben, nur wenig klebrigen Masse, die beim Liegen an Luft den Ueberschuß an Chlorschwefel und Salzsäure verliert und neutrale Reaction annimmt. Wenn man vor Zusatz des Chlorschwefels das Del mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin verdünnt, oder auch diese Lösungsmittel dem Chlorschwefel zumischt, so kann die Festigkeit der Reaction abgeschwächt werden. Um Leinöl fest zu machen, sind mindestens 30% Chlorschwefel nöthig; bei geringerem Zusatz entstehen schmierige Producte, die nicht fest werden. Verwendet man dagegen oxydirtes Leinöl, so genügen weit geringere Mengen von Chlorschwefel. Abspaltung von Glycerin findet bei der Wechselwirkung nicht statt; es entstehen also sulfurirte Glyceride. Wollte man nun Leinöl nur verdicken, so müßte man natürlich mit weit geringeren Mengen von Chlorschwefel arbeiten und für höchst innige Vermischung sorgen, da sonst Klumpenbildung austritt. Allerdings erscheint das eingedickte Leinöl dunkel von Farbe, daher es nur für solche Zwecke benutzbar sein würde, wo diese Färbung nichts schadet. Dabei erwies sich die Trocknungsfähigkeit des eingedickten Leinöls nur gleichwerthig der des gekochten Oels. Besser als Chlorschwefel allein soll in Chlorschwefel gelöster Kampher sich bewähren; aber dieser Zusatz ist zu theuer.

#### Ueber natürliche und künstliche Wohlgerüche.

Die Verwendung von Wohlgerüchen ist so alt wie die Menschheit. Sie spielt aber bei den Bewohnern heißer Länder, in denen die Ausdünstungen des Körpers viel bemerklicher sind als in kalten Gegenden, eine weit wichtigere Rolle als bei uns. Dazu kommt, daß die große Mehrzahl der wohlriechenden Pflanzen im Orient wächst, was also dort zuerst zu ihrer Benutzung führen mußte. Wie nun die Wohlgerüche dem Menschen bald nicht bloß nöthig, sondern angenehm geworden waren, da opferte er die kostbarsten unter ihnen seinen Göttern, um diese günstig zu stimmen. So wurden sie in die Götterverehrung eingeführt. Bedenkt man weiter, daß sie auch als Heilmittel, zur Reinigung der Luft, bei der Einbalsamirung der Todten verwendet wurden,

so begreift man ihre Bedeutung im Alterthume, die in der römischen Kaiserzeit sich zu einer unsinnigen Verwendung und Verschwendung der kostbarsten Parfüms steigerte. Diese Bedeutung ging in den Stürmen der Völkerwanderung fast gänzlich verloren, und die Parfümerie ist bis heute nicht wieder zu ihrem alten Ansehen gelangt.<sup>1)</sup> In der That ist ja auch von allen fünf Sinnen der Geruch bei den meisten modernen Menschen am wenigsten ausgebildet, und die Vorliebe unserer heutigen Halb- und Ganzwelt für Moschus und ähnliche starke Riechstoffe darf man vom ästhetischen Standpunkte aus sicher als eine Geschmacksverirrung bezeichnen, die auf mangelhafte Geruchsfähigkeit zurückzuführen ist.

Was Wunder, daß die Ansichten über den Ursprung der Wohlgerüche, über ihre Wirkung auf das Riechorgan, kurzum über die Theorie der Parfüms außerordentlich unbestimmt und unklar geblieben sind. Erst in unseren Tagen beginnen auch Männer der Wissenschaft sich mit dem Riechen und dem Geruche eingehender zu beschäftigen.<sup>2)</sup> Das Wenige, was wir zur Zeit wissen, sei hier kurz zusammengestellt.

Der Einfluß des Geruchsinns auf den Körper darf nicht unterschätzt werden. Es ist bekannt, daß manche Gerüche bei einzelnen Personen geradezu Abscheu und Uebelbefinden erregen, andere dagegen Heiterkeit und Arbeitslust erzeugen. Freilich spielt hierbei die Individualität eine sehr große Rolle; so sei daran erinnert, daß Schiller sich durch den Geruch faulender Äpfel zu dichterischer Thätigkeit anregen ließ.

Die Verbreitung der Gerüche ist eine so außerordentlich weite, daß es mitunter schwer hält, daran zu denken, daß jeder Geruch auch einen riechenden Körper voraussetzt. Vielmehr erscheint der Geruch oft wie etwas Unwägbares, nicht Stoffliches. Ja da wohl feststeht, welche Stoffe riechen, aber nicht, ob diese Stoffe selbst oder minimale Beimischungen die Ursache des Geruchs sind, so hat man wohl selbst die Vermuthung ausgesprochen, der Geruch sei nichts anderes, als eine besondere Art von Wellenbewegung, welche eine bestimmte Nerventhätigkeit in uns auslöst. Sehr viele

1) Piesse, Histoire des Parfums, Paris 1890. — Sigismund, die Aromata, Leipzig 1884.

2) Zwaardemaker, Physiologie des Geruchs, Leipzig 1895.

Riechstoffe sind geruchlos, wenn sie ohne Zutritt der Luft verdampft werden, nehmen aber bei Luftzutritt sofort Geruch an. In solchen Fällen scheint also eine chemische Reaction die Ursache des Geruchs zu sein, und da diese eine Bewegung der Atome voraussetzt, so wäre sie auch vielleicht die Ursache für das Zustandekommen einer Bewegung von Geruchswellen. Dieser Anschauung sucht Piesse in der Weise Ausdruck zu verleihen, daß er die verschiedenen Gerüche zu einer Tonleiter zusammenstellt in der Weise, daß harmonisch stimmende Gerüche harmonischen Tönen entsprechen. So sollen Heliotrop, Elematis und Vanille demselben Tone in verschiedenen Octaven entsprechen, Rose und Rosengeranium um einen halben Ton auseinander stehen u. s. w. Läßt man alkoholische Lösungen von Riechstoffen langsam in Luft verdunsten, so entweicht zuerst der flüchtigste Riechstoff, dem dann nach und nach die minder flüchtigen folgen. Dem verschiedenen Grade der Flüchtigkeit entspricht auch die Stärke der Einwirkung auf unsere Nase. Aber auch auf die Geschwindigkeit der Verbreitung im Raume kommt viel an, so daß z. B. flüchtige Stoffe von geringer Diffusionsgeschwindigkeit uns oft geruchlos erscheinen. Die flüchtigsten Gerüche sind die schwachen und zarten, die am schwersten flüchtigen dagegen die starken Gerüche, entsprechend etwa den hohen und den tiefen Tönen. Wie man sich nun Töne einprägen kann, so auch Gerüche. Wie wir eine Interferenz der Ton- oder Lichtwellen kennen, so auch eine solche der Gerüche<sup>1)</sup>, wozu Piesse das Verschwinden des Geruchs bei gegenseitiger Neutralisation von Ammoniak und Essigsäure rechnet. Auch gar nicht riechende Stoffe vermögen mitunter starke Gerüche zu vernichten: Moschusgeruch verschwindet beim Abreiben mit Chinin und wenig Salzsäure. Ähnlich wird Moschusgeruch aber auch durch ätherisches Bittermandelöl (Benzaldehyd) beseitigt.

Ueber die Minima an Geruch, die wahrnehmbar sind, und über die Diffusion der Riechstoffe hat in neuerer Zeit J. Passy Untersuchungen angestellt.<sup>2)</sup> Derselbe bezeichnet als „Geruchminimum“ diejenige Menge

1) Hirzel, die Toiletten-Chemie, Leipzig 1892, S. 17 ff.

2) Compt. Rend. 114. 1892. p. 306. — 120. 1895. p. 513.

Riechstoff in einem Liter Luft, die man noch wahrnehmen kann. Man stellt sich alkoholische Lösungen der Riechstoffe mit bestimmtem Gehalte her, verdünnt dieselben auf  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{1000}$  ihres Gehalts und läßt genau einen Tropfen zunächst der schwächsten Lösung in ein Gefäß fallen, das 1 Liter Luft enthält. Nach einigen Augenblicken stellt man fest, ob Geruch wahrnehmbar ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so wird die nächst concentrirte Lösung verwendet, und so fort, bis der Geruch auftritt. Das Minimum liegt nun zwischen der vorhergehenden und der ersten Geruch gebenden Concentration. Der Alkohol muß absolut rein sein. Die Tropfen werden aus einem sehr engen Tropfenzähler gegeben. Jeder Versuch darf nur ganz kurze Dauer haben, da der Geruch der vorhandenen sehr geringen Menge von Riechstoff schnell verschwindet. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln werden die Minima doch zu hoch gefunden. Passy macht folgende Einzelangaben:

Minima in Tausendel Milligrammen

|                      |         |     |       |
|----------------------|---------|-----|-------|
| Aether . . . .       | 0.5     | bis | 4.0   |
| Orangen . . . .      | 0.05    | =   | 3.0   |
| Rosmarin . . . .     | 0.05    | =   | 0.8   |
| Wintergrün . . . .   | 0.005   | =   | 0.4   |
| Pfefferminze . . . . | 0.0005  | =   | 0.01  |
| Banillin . . . .     | 0.00007 | =   | 0.005 |

Beobachter wurden fünf verschiedene herangezogen, deren Alter zwischen 22 und 42 Jahr lag. Die Empfindlichkeit nahm mit wachsendem Alter ab; obige Zahlen geben die Durchschnittswerthe. — Die Riechstoffe besitzen eine außerordentliche Neigung, in die Umgebung zu diffundiren. Bringt man irgend welche Stoffe, z. B. Gewebe, in Luft, die Spuren von Moschus- oder Banillingeruch enthält, so nehmen sie diesen Geruch an und geben ihn auch bei häufiger Waschung nicht wieder ab. Wäscht man sie aber mit einer Lösung von sauren Alkalisulfiten, so werden sie sofort geruchlos. Da Riechstoffe bei der Diffusion in Gewebe oft einen neuen Geruch gewinnen (z. B. Cumarin), denkt Passy an eine Auslösung derselben in den festen Stoffen; als Verhaltensanalogie führt er Fuchsin an, das im krystallisirten Zustande grünlich golden glänzendes Aussehen besitzt, dagegen rothe Lösungen giebt. Uebrigens bleiben manche Riechstoffe für uns unwahrnehmbar, die von Thieren gerochen werden;



manche Stoffe nehmen erst in der Wärme Geruch an, so daß Passy von einem besonderen „riechbaren Zustande“ der Stoffe spricht. — Um das Parfüm recht gleichmäßig und schnell in Luft zu vertheilen, wird vorgeschlagen, es in alkoholischer Lösung auf Oxalsäure zu gießen, dann doppelt kohlensaures Natron zuzumischen und endlich Wasser zuzugeben.<sup>1)</sup> Es entwickelt sich Kohlensäure, welche den Riechstoff mit sich reißt und im Raume verbreitet.

Einen neuen Apparat zur Bestimmung der Geruchsintensität beschreibt E. Mesnard.<sup>2)</sup> Wie bekannt verhindert der Dampf von Terpentinöl und Citronenöl das Leuchten des Phosphors im Dunkeln. Durch Versuche will nun Mesnard gefunden haben, daß überhaupt Dämpfe von Riechstoffen das Leuchten des Phosphors abschwächen, und zwar in gesetzmäßiger Weise. Man mißt zuerst den Einfluß eines bestimmten Luftvolumens, das über Terpentinöl gegangen ist, dann den eines Luftparfümgemisches; schließlich die Menge von Terpentinöl, die eine bekannte Menge des Parfüms neutralisirt (d. h. so verdeckt, daß weder Terpentinöl- noch Parfümgeruch wahrnehmbar sind). Als „Intensität des Parfüms“ soll dann die Beziehung zwischen dem Gewichte des Terpentinöls, welches das Parfüm neutralisirt, und dem Gewichte des Parfüms, das die Phosphorescenz des Phosphors in gleicher Weise wie Terpentinöl beeinflusst, bezeichnet werden. Beschreibung des Apparats, der Versuchsausführung und der Auffindung der Resultate sind im Original so dunkel, daß hier darauf nicht eingegangen werden kann.

Die meisten natürlichen Riechstoffe gehören dem Pflanzenreiche an, und unter ihnen erwecken wiederum die ätherischen Oele das größte Interesse. Diese ätherischen Oele haben nach R. Better<sup>3)</sup> für den ferneren Ausbau und das Wachsthum der Pflanze keine Bedeutung. Sie sind Abscheidungsproducte, für die eine weitere Verwendung zur Zeit noch nicht festgestellt ist. Nur in den Blüthentheilen abgesonderte ätherische Oele haben bei denjenigen Pflanzen Wichtigkeit, deren Bestäubung durch Insekten erfolgt, insofern der Wohlgeruch diese Insekten

1) Seifenfabrikant 15. 1895. S. 671.

2) Compt. Rend. 116. 1893. p. 1461.

3) Bornemann, die flüchtigen Oele, Weimar 1891. S. 174.

anlockt; gleichzeitig vorhandene harzige Ausscheidungen vermitteln dann dashaften des Blüthenstaubes am Körper des Insektes.

Ueber die Bildung und Umwandlung der ätherischen Oele in den Pflanzen hat D. Wallach Vermuthungen ausgesprochen, die sehr einleuchtend sind (vergl. dieses Jahrb. 25. 1889. S. 409).<sup>1)</sup> Die Blätter und Blüthen der Pflanzen bilden vorzugsweise Säuren. Ist nun z. B. ursprünglich Pinen vorhanden, so geht dies in Limonen über, wenn es mit der Säure in Berührung kommt. Im Stamm der Nadelhölzer findet sich vorwiegend Pinen, in den säurereichen Nadeln auch Limonen. In säurehaltigen Früchten überwiegt das Limonen. Rechts- und Linkslimonen geben weiter bei ihrem Zusammentritt Dipenten. Wirkt Sauerstoff auf das Pinen, so können Terpeneol und Cineol entstehen, zwei oft in ätherischen Oelen auftretende Kampherarten. In ähnlicher Weise hängen Pinen, Kamphen, Kampher und Borneol zusammen, nur daß bei Bildung des letzteren auch Wasseraddition stattfinden muß. — Auch E. Mesnard hat sich über das Verhalten der ätherischen Oele in den Pflanzen ausgesprochen.<sup>2)</sup> Die ätherischen Oele finden sich hauptsächlich in Oberhautzellen der Blumenblätter, jedoch auf beiden Seiten, besonders wenn die Blüthen noch nicht völlig erschlossen sind. Die untere Seite enthält gewöhnlich Tannin, woraus der Blüthenfarbstoff entstehen soll. Das Chlorophyll scheint die Ursache zur Bildung ätherischer Oele zu sein, was begreiflich wird, wenn man bedenkt, daß die Blumenblätter nach einer bekannten Theorie nur zu einem bestimmten Zwecke veränderte eigentliche Blätter sind. Das Chlorophyll geht hierbei entweder in tanninartige Stoffe oder in flüchtige Oele über. Parfüm wird von den Blüthen erst dann in wahrnehmbarer Weise entwickelt, wenn die Zwischenproducte der Umwandlung des Chlorophylls in ätherisches Oel genügend beseitigt sind. Auch wird um so weniger Parfüm entwickelt, je mehr Tannin und Farbstoff entstehen. Blumen mit grünen Blumenblättern sind geruchlos, weiße und rosafarbene Blüthen haben am häufigsten Wohlgeruch, die Compositen

1) Lieb. Ann. 246. 1888, S. 221.

2) Compt. Rend. 115. 1892. p. 892. — 116. 1893. p. 526.

sind am reichsten an Tannin und riechen deshalb unangenehm. Die künstlich gezogene weiße Lilie und die Culturosen besitzen feineren Geruch als die ohne Cultur aufgewachsenen. Besonders geeignet zum Studium dieser Fragen sind die Orchideen, welche zum Theil äußerst wohl-, zum Theil sehr übelriechend sind. Dieselbe Blüthe entwickelt häufig bei Tag und Nacht, in der Sonne oder im Schatten verschiedenen Geruch; ja es giebt Orchideen, die überhaupt nur periodisch riechen. Daß der Geruch am Morgen und Abend besonders angenehm ist, liegt wohl daran, daß in beiden Fällen genügende Mengen von Riechstoffen vorhanden sind, aber unter dem schwächeren Lichte dieser beiden Tageszeiten die zur Geruchsentwicklung nöthige Oxydation nicht bis zur Veränderung oder Vernichtung des Geruches geht, wie im vollen Tageslichte. Da in der Nacht mehr Tannin entsteht, als am Tage, so ist der Morgengeruch zwar etwas stärker, aber weniger fein als der Abendgeruch, was indessen nicht verallgemeinert werden darf. So besitzen z. B. Rosen vor Tagesanbruch die größte Menge des feinsten Oels. Ebenso muß als Regel beachtet werden, daß der stärkste Geruch in die sonnigen Tageszeiten fällt. Weitere Beobachtungen über diese Fragen haben *Marren*, *Recluz*, *Trinchinetti* u. A. angestellt, auf die hier nur verwiesen sei<sup>1)</sup>, da sie kein chemisches Interesse besitzen.

Ost ist eine völlige Gleichheit des Geruchs von Riechstoffen verschiedener Abstammung zu constatiren. In solchen Fällen ist man geneigt, auf Gleichheit der Zusammensetzung dieser Riechstoffe zu schließen. *Piesse* spricht die Vermuthung aus, es müsse sich der Wohlgeruch der Veilchen aus der Iriswurzel gewinnen lassen<sup>2)</sup>, und er hat damit, wie später besprochen werden soll, bis zu einem gewissen Grade recht behalten. In ähnlicher Weise hat sich auch der rosenähnliche Geruch des Geranium-, Palmarosa- und Citronellaöls durch den Gehalt dieser drei Oele an dem auch im Rosenöl vorhandenen Geraniol  $C_{10}H_{18}O$  erklärt, wie *Bertram* und *Gildemeister* nachgewiesen haben (vergl. *Jahrb.* XXX, 1894. S. 381). Aber nicht immer liegt die Sache so; namentlich haben ost ganz verschieden-

1) *Hirzel*, *Toiletten-Chemie* 1892. S. 22 ff.

2) *Piesse*, *Chimie des Parfums*, Paris 1890. p. 7.

artig riechende Stoffe dieselbe Zusammensetzung. So weisen F. W. Semmler und F. Tiemann<sup>1)</sup> auf das im Bergamottöl auftretende Linalool, im Petitgrainöl vorkommende Aurantiol und im Lavendelöl sich findende Lavendol hin. Alle drei besitzen die Formel  $C_{10}H_{18}O$ ; alle drei liefern durch Oxydation Aldehyde oder Ketone  $C_{10}H_{16}O$ , die den Geruch und die Eigenschaften des Geraniols zeigen. Andererseits halten alle drei unter den verschiedensten Einflüssen an ihrem eigenthümlichen Geruche fest. Allerdings ist beim Lavendol wahrscheinlich, daß sein abweichender Geruch durch einen Gehalt an Cineol bewirkt wird.

Zu diesen Auseinandersetzungen über die natürlichen Riechstoffe wolle man noch vergleichen, was L. Maudin über das vorliegende Thema geäußert hat (Jahrb. XXII, 1886. S. 389, 390).

Interessant sind die Studien über den Erdgeruch, welche F. L. Phipson und weiterhin Berthelot und Andrée angestellt haben.<sup>2)</sup> Während des heißen trocknen Wetters absorbiert die poröse Erdoberfläche die von den Blumen ausgehenden Wohlgerüche, giebt dieselben aber wieder ab, wenn der Regen in die Poren eindringt und die in Wasser nur sehr wenig löslichen flüchtigen Stoffe verdrängt. Einige in der Picardie vorhandene poröse Kalksteine, Schiefer, Mergel und Kreide besitzen die gleiche Eigenschaft wie Erde, und zwar in dem Maße, daß schon ein bloßes Anhauchen eine deutliche Geruchentwicklung bewirkt. Es wurde eine große Menge solcher Kreide in verdünnter Salzsäure gelöst und die entwickelte Kohlensäure durch eine Reihe verschiedener Absorptionsmittel geleitet, wobei sich herausstellte, daß Bromwasser Riechstoffe absorbierte. Wurde die Lösung bei niedriger Temperatur verdunstet, so hinterblieb eine alkohollösliche gelbliche Substanz, welche stark nach Cedernholz roch und wahrscheinlich identisch mit dem vom Cedernholzöl derivirenden Bromcedrin war (Cedren  $C_{15}H_{24}$ ; Cedrendibromhydrat  $C_{15}H_{24}, 2HBr$ ). — Berthelot und Andrée sind dagegen der Meinung, der Geruch, den die Erde unmittelbar nach einem Regen von sich giebt, sei auf eine neutrale aromatische Substanz zurückzuführen, die

1) Berl. Ber. 25. 1892. S. 1180.

2) Chem. News 63. 1891. p. 379. — Bull. Soc. Chim. (3) 5. 1891. p. 575.

vom Wasserdampf aus der Erde weggeführt werde. Der Geruch dieser Substanz ist durchdringend, fast stechend; aber der Körper ist im Wasserdampf nur in millionenfacher Verdünnung enthalten. Seine concentrirten wässrigen Lösungen werden durch Pottasche gefällt, wobei ein harzartiger Ring sich abscheidet. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt die Lösung einen scharfen Geruch nach Aldehydharz; mit Aetzkali und Jod entsteht Jodoform. Ammoniakalische Silberlösung erleidet keine Reduction.

**Künstliche Riechstoffe.** — Die heutige Parfümerie bedient sich nicht bloß der schon seit alter Zeit angewendeten Riechstoffe, nämlich der Pommaden und antiken Oele, der thierischen Riechstoffe und der ätherischen Oele, der aromatischen Wässer u. s. w., sondern hat vielmehr eine Reihe von Präparaten zur Verfügung, die als künstliche Riechstoffe bezeichnet werden können. Dieselben sind entweder aus Naturproducten isolirt oder auch durch Synthese gewonnen. Wir wollen hier einige der wichtigeren künstlichen Riechstoffe besprechen, wobei wir besonders die erst neuerdings dargestellten und die berücksichtigen werden, bei deren Herstellung in neuerer Zeit Fortschritte gemacht worden sind.

Wir können unterscheiden:

1. Nitrokohlenwasserstoffe: Künstlicher Moschus.
2. Alkohole: Borneol und seine Isomere (Terpineol, Geraniol), Menthol.
3. Phenole und Phenolderivate: Anethol, Eugenol, Safrol.
4. Aldehyde und Aldehydderivate: Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd, Heliotropin, Vanillin, Citral.
5. Ketone und Ketonderivate: Kampher, Karvol, Ixon, Ionon.
6. Säurederivate: Cumarin, Salicylsäuremethylester.

**Künstlicher Moschus.** — Bereits im Jahre 1883 hatten A. Baur und W. Kelbe aus der sogenannten Harzessenz zwei Butyltoluole isolirt, eine Meta- und eine Paraverbindung. Das Metaderivat wurde dann weiter auf synthetischem Wege erhalten, indem Isobutylbromid oder -chlorid mit Toluol und Aluminiumchlorid erhitzt wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf abdestillirt. Die bei 170 bis 200° siedende Fraction enthielt das Metabutyltoluol, welches mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in das Trinitrobutyltoluol verwandelt wurde. Das Product wurde dann

noch umkrystallisirt (D. R.=P. 47599). Es bildet gelblich weiße Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich dagegen leicht in Alkohol oder Petroleumäther lösen. Zur Verwendung löst man es zu einer einprocentigen Lösung in Alkohol auf und mischt 10 Tropfen Ammoniak zu, wobei deutlicher Moschusgeruch auftritt. Jedoch soll derselbe minder fein als der des natürlichen Moschus sein und sich in Seifen nicht halten. Beim Aufbewahren des Präparats im geschlossenen Gefäße tritt Salpetersäuregeruch auf.<sup>1)</sup> Der künstliche Moschus ist das Trinitroderivat eines tertiären Butyltoluols, also  $C_6H_4CH_3(NO_2)_3C(CH_3)_3$ ; die Nitrogruppen haben die Stellung 2:4:6. Nach A. Baur riechen auch nitrirte Methoxylderivate des Butyltoluols stark nach Moschus; das Gleiche gilt vom Trinitrobutylxylo. Eine ganze Reihe anderer Darstellungsweisen wurden den Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse patentirt.<sup>2)</sup> So soll Hydroxylo butylirt und das so erhaltene Dihydrobutylxylo nitriert werden (D. R.=P. 77299). Die Butyl-, Propyl- und Amylverbindungen des Hydrindens  $C_6H_4(CH_2)_2CH_2$  sollen durch Nitrirung in moschusartig riechende Trinitroverbindungen verwandelt werden (D. R.=P. 80158). Dibutylditolylmethen und ähnliche Verbindungen werden bei der Nitrirung zerlegt unter Bildung von Trinitrobutyltoluol und den entsprechenden Verbindungen. Auch Butyltolylmetakresolmethyldäthercyanid und analoge Körper geben bei Nitrirung intensiv moschusartig riechende Stoffe, die noch Cyan enthalten, z. B. Dinitrobutyltolylcyanid  $C_6H(NO_2)_2CH_3C_4H_9CN$ . Hier sind also die Dinitroderivate Träger des Geruchs (D. R.=P. 62362, 84336). Statt des Butyltoluols als der Ausgangskohlenwasserstoffe wird die Verwendung der Meta-Chlor-, Brom- oder Jodbutyltoluole empfohlen (D. R.=P. 86447). Ebenso sollen die vom Butylxylo sich ableitenden fettaromatischen Ketone zu den entsprechenden Dinitroproducten nitriert werden (D. R.=P. 87130). Dagegen will W. Wallmann valeriansauren und toluylsauren Kalk unter vermindertem Drucke der trocknen Destillation unterwerfen und die zwischen 235 und 245° bei der Rectification über-

1) Berl. Ber. 16. 1883. S. 2559. — 24. 1891. S. 2832. — Chem. Ztg. 13. 1889. S. 909. — 14. 1890. S. 1093.

2) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 1741. — 19. 1895. S. 758. 2300. — 20. 1896. S. 421.

gehende Fraction nitriren (Engl. Pat.).<sup>1)</sup> — Ein seit 1890 in den Handel gebrachtes Concurrrenzproduct des Moschus Baur, das Tonquinol, mußte als Nachahmung gerichtlich verboten werden. Im Moschus Baur wurde durch Schimmel & Co. eine große Menge nicht riechender Stoffe, wie Acetanilid (Antifebrin) nachgewiesen, so daß der wirkliche Gehalt nur 10% betrug.<sup>2)</sup> Abgesehen von dieser unreellen Beschaffenheit des Präparats ist auch des Geruchs wegen der künstliche Moschus nicht als Bereicherung der Parfümerie anzusehen. Wohl aber hat es ein großes Interesse, daß der Eintritt der Nitrogruppen eine solche Geruchsbildung veranlaßt.

Borneol  $C_{10}H_{18}O$ .<sup>3)</sup> Das Borneol oder der Borneokampher entstammt den Markhöhlen von *Dryobalanops Camphora* und verwandten Pflanzen aus der Familie der Dipterocarpeen. Es findet sich in 10 verschiedenen ätherischen Oelen theils frei, theils esterificirt. Seit 1886 bringt die Firma Schimmel & Co. das Borneol zu Parfümeriezwecken in den Handel, da dasselbe kampherartig und gleichzeitig angenehm nach Patchuli und Ambra riecht. Man kennt ein Rechts-, ein Links- und ein Isoborneol. Auf die Constitution dieser Verbindungen wollen wir hier nicht eingehen, nur bemerken, daß Borneol ein Alkohol ist, wahrscheinlich ein secundärer. Es bildet kampherähnliche Stücke, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 206 bis 207° schmelzen und bei 212° sieden. Die künstliche Darstellung des Borneols geht vom gewöhnlichen Kampher aus, den man in Alkohol löst und mit Natrium in Wechselwirkung setzt. Nach beendeter Reaction gießt man in kaltes Wasser aus und sammelt das sich ausscheidende Borneol. Es geht in großen Mengen nach Ostasien, um den hier viel verwendeten natürlichen Borneokampher zu ersetzen. Der Essigsäureester des Borneols, eine bei 29° schmelzende, krystallisirende Substanz bildet den riechenden Bestandtheil des ätherischen Fichtennadelöls. — Wird Kamphen (ein krystallisirendes Terpen, welches sich im Oele von Pinus

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1388.

2) Berichte von Schimmel & Co., Oct. 1893. S. 61.

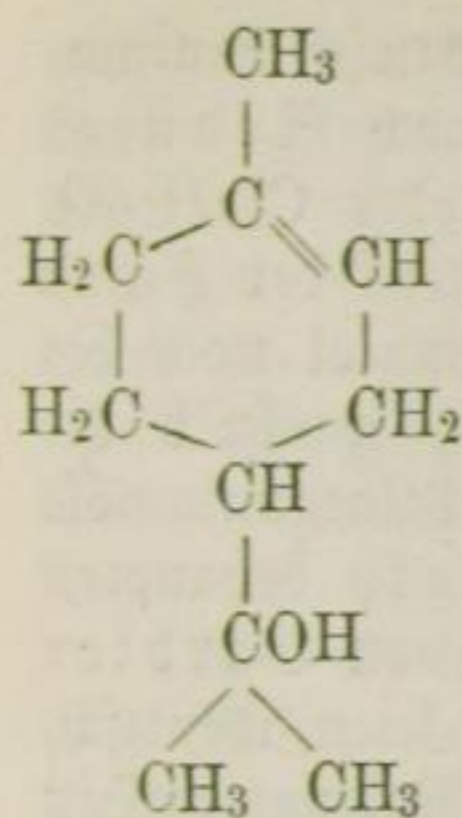
3) Ebendas. 1893, April 1894. — Bull. Soc. Chim. (N. S.) 11. 1894. p. 269. — Journ. f. pract. Chemie (N. F.) 49. 1894. S. 1.

sibirica, in Citronen-, Ingwer-, japanischem Baldrian-, Spitzlavendelöl findet) mit Eisessig und geringen Mengen verd. Schwefelsäure mäßig erwärmt, so entsteht nach J. Bertram und H. Walbaum das Acetat des Isoborneols, aus dem sich letzteres leicht isoliren läßt. Dasselbe zeichnet sich durch leichte Sublimirbarkeit aus und riecht nach Rainfarren und Salbei. Auch das gewöhnliche Borneol des Handels enthält kleinere Mengen von Isoborneol. Untersuchungen von G. Bouchardat und J. Lafont bestätigen im allgemeinen die angeführten Resultate und stellen weiter fest, daß das Isoborneol bei 24stündigem Erhitzen auf  $250^{\circ}$  in Kampher und Wasser zerfällt.

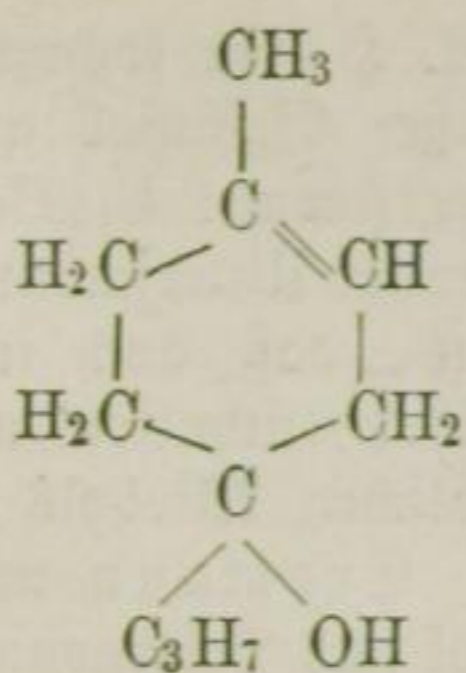
Terpineol  $C_{10}H_{18}O$ .<sup>1)</sup> Durch Wiggers wurde zuerst auf einen Körper aufmerksam gemacht, den er Terpinol nannte und der einen angenehmen fliederartigen Geruch besaß. Wallach hat dann nachgewiesen, daß dieser Körper ein Gemisch aus Terpinen und Terpineol sei, letzteres aber als Träger des Geruchs angesprochen werden müsse. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpinöl entsteht Terpinhydrat  $C_{10}H_{20}O_2 + 2H_2O$ , ein krystallinischer Körper, der bei  $116 - 117^{\circ}$  schmilzt. Jodwasserstoff verwandelt das Terpinhydrat beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  in das schon genannte Terpinol; ähnlich wirken auch andere Säuren und zwar verwendet man gewöhnlich Schwefelsäure. Das reine Terpineol ist eine dicke angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $216$  bis  $218^{\circ}$  siedet und bei  $-50^{\circ}$  erstarrt; doch bringen Schimmel & Co. auch ein krystallisiertes Terpineol in den Handel, das bei  $33$  bis  $34^{\circ}$  schmilzt und etwas weniger angenehm riecht als das flüssige. Die Darstellung des Terpineols ist jedoch nicht an das Terpinhydrat als Ausgangsmaterial gebunden (vergl. D. R.-P. 67253 von Schimmel & Co.). Die Constitution des Terpineols ist von D. Wallach, von A. v. Bacher, von G. Wagner, von F. Tiemann und F. Semmler erforscht worden; letzterer hat auch aus dem aktiven Limonen ein aktives Terpineol dargestellt, während das gewöhnliche inaktiv ist:

1) Berl. Ber. 26. 1893. S. 823. — 27. 1894. S. 1652. 2272. — 28. 1895. S. 1773. 1778. 1781. 2189. — 29. 1896. S. 4. Bericht von Schimmel & Co. 1895. 1896.

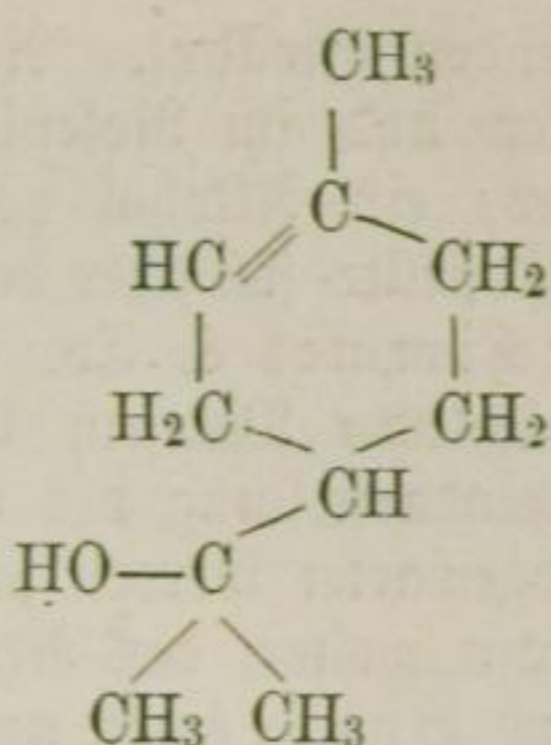




Terpineol



Krystallisiertes Terpeneol



Actives Terpeneol.

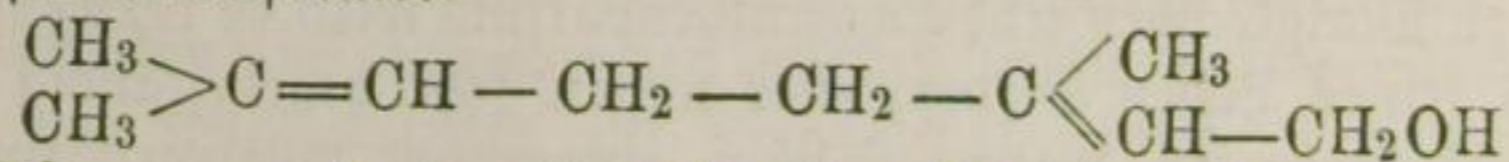
Das flüssige Terpeneol ist also ein ungesättigter einwerthiger Alkohol der aromatischen Reihe. Das Terpeneol hat den Anstoß zur Herstellung eines Modeparfüms, des Fliederextracts, gegeben. Auch zu Maiglöckchen und Hyazinthenparfüm wird es verwendet; da es seines hohen Siedepunktes wegen sehr hitzebeständig ist, kann es sogar in warme Seifen eingerührt werden, zumal Alkalien es nicht angreifen. Als Geruchscorrigens für Iodoform, zum Parfümiren von Baseline, mit der es sich leicht mischt, und als Zusatz zu Spirit, dem es den Geruch des Weinsprits verleiht, wird es gleichfalls benutzt. Seine Ausgiebigkeit ist sehr groß.

Geraniol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .<sup>1)</sup> Ueber diesen zuerst von Semmler genauer studirten Körper ist bereits berichtet worden (Jahrb. XXX. 1893 S. 379 bis 381). Er ist ein primärer Alkohol mit Aethylenbindungen, der nicht der aromatischen Reihe angehört und sich im Rosenöl, Geranium-, Palmarosa-, Citronellaöl u. s. w. vorfindet. Geraniol wird seit 1893 aus Citronellaöl dargestellt. Es ist eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von der Dichte 0.882 bis 0.885 bei 15° und dem Siedepunkte 230°, die sich leicht in Alkohol löst. Das reine Geraniol ist von geringer Luftbeständigkeit.

Von neueren Untersuchungen über Geraniol seien die fol-

1) J. f. pract. Chem. (N. F.) 50. 1894. S. 472. — 53. 1896. S. 42. 225. 237. — Berl. Ber. 28. 1895. S. 2115. 2126. — Chem. Ztg. 20. 1896. S. 274. — Compt. Rend. 118. 1894. p. 1154. 1208. — 119. 1894. p. 281. 334. — 122. 1893. p. 529. 673. 842.

genden erwähnt. Nach A. Hesse kommt in den Geraniumölen und im Rosenöl außer Geraniol auch noch Néuniol vor, ein Alkohol von der Formel  $C_{10}H_{18}O$  oder  $C_{10}H_{20}O$ . Es stellte sich aber bei genauer Untersuchung seitens der Firma Schimmel & Co. heraus, daß auch im Néuniol noch beträchtliche Mengen Geraniol enthalten waren, weshalb die Reindarstellung des angeblichen Alkohols der Pelargoniumöle abgewartet werden muß. Erdmann und Huth behaupten dann weiter, das Rhodinol aus Pelargoniumöl von Barbier und Bouveault und das Néuniol von Hesse seien identisch, was selbstredend ist, da beide aus dem gleichen Rohmaterial in analoger Weise gewonnen wurden. Aber die Einheitlichkeit der genannten Präparate ist durchaus nicht erwiesen, wie S. Bertram und E. Gildemeister constatirt haben.<sup>1)</sup> F. Tiemann und F. Semmler geben dem Geraniol die folgende Constitutionformel:



F. Tiemann hat weiter in Gemeinschaft mit P. Krüger das Geraniol in Terpinhydrat übergeführt. Zahlreiche Arbeiten liegen von P. Barbier und L. Bouveault vor, die den Zweck haben, die Verschiedenheit des Alkohols aus Geraniumöl und des Geraniols zu erhärten, freilich ohne Erfolg, da ihr Rhodinol de Pelargonium kein reiner Körper ist. Weiterhin geben sie aber zu, daß der Alkohol aus Pelargoniumöl von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O$ , den sie Rhodinol nennen, identisch sei mit dem aus Rosenöl. Allerdings enthält das Rhodinol des Pelargoniumöls auch nach Bertram und Gildemeister noch einen bisher nicht isolirten Alkohol in größeren Mengen; ob dies nun die Verbindung  $C_{10}H_{20}O$  ist, bleibt abzuwarten; jedenfalls besteht das Rhodinol des Rosenöls fast ausschließlich aus Geraniol. Die beiden „Rhodinole“ sind also keineswegs identisch.

Dies behauptet A. Bertsch, der ein Rhodinol aus Geraniumöl (von Pelargonium adoratissimum) gewinnen will, indem er das Del unter 14 mm Druck destillirt und die Fraction von 120 bis 130° besonders auffängt. Diese Fraction

1) Nach gütigst übersendetem Sonderabdruck.

will er mit Essigsäureanhydrid im Autoclaven erhitzen und dann den gebildeten Acetyl ester des Rhodinols als bei 127 bis 132° übergehende Fraction bei Vacuumdestillation gewinnen. Durch Verseifung soll hieraus das Rhodinol freigemacht und durch Rectification im luftverdünnten Raume als bei 120 bis 125° übergehendes Del im reinen Zustande gewonnen werden. Dieses Del soll als feinstes künstliches Rosenöl Verwerthung finden (D. R.=P. 80007).<sup>1)</sup>

Für sich allein verwendet zeigt Geraniol die unangenehme Eigenschaft, nur schwach zu parfümiren und einen etwas faden Geruch zu geben. Deshalb destilliren Schimmel & Co. Rosen, Reseda u. s. w. mit Geraniol. Letzteres aber gewinnen sie aus Citronellaöl (D. R.=P. 76435). Das Citronellaöl wird mit einer Alkalibisulfidlösung geschüttelt, um zunächst den Citronellaldehyd  $C_{10}H_{18}O$  abzuscheiden. Der Rest des Oels wird mit Alkalilauge erhitzt, wobei das Geraniol frei wird. Dieses wird durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf oder im luftverdünnten Raume rectificirt. Das gereinigte Geraniol siedet zwischen 232 und 234°. Zur Darstellung von Rosengeraniol oder Resedageraniol destillirt man dann die Rosen oder Reseda unter Zusatz von Geraniol (D. R.=P. 88280). Zugabe von Wasser kann erfolgen oder unterbleiben, die Destillation selbst erfolgt durch Wasserdampf. Man rechnet auf 500 bis 2500 kg Blüthen 1 kg Geraniol. Das Rosengeraniol kann das Rosenöl vollständig ersetzen, während das Resedageraniol die Stelle des kaum bezahlbaren Resedaöls vertreten soll.<sup>2)</sup>

Anmerkung. Die Besprechung der übrigen künstlichen Riechstoffe, unter denen besonders Sasrol, Citral und die künstlichen Veilchen- und Irisparfüme von hohem Interesse sind, müssen wir bis zum nächsten Jahrgange des Jahrbuchs vertagen.

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 758.

2) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 1356. — 20. 1896. S. 710. —  
Berichte von Schimmel & Co. 1894 bis 1896.

# Nekrolog

für das Jahr 1895.

---

Friedrich Autenheimer, Professor, Director des Technikums in Winterthur, † in Zürich am 4. Juni, 73 Jahr alt.

Wilhelm Maria Bäumer, Professor, namhafter Architekt, früher Lehrer am Polytechnikum in Stuttgart, dann Director der Baugewerkschule in Karlsruhe, † in Straßburg Anfang November, 68 Jahr alt.

Friedr. Aug. Bierling, Begründer der großen Lederfabrik von Bierling & Sohn in Dresden, † daselbst am 3. Juni im 77. Lebensjahre.

Lh. Brorsen, Astronom, Entdecker mehrerer Kometen, von denen der von 1846 seinen Namen trägt, † zu Norburg auf der Insel Alsen, 76 Jahr alt.

Georg Buderus, Hüttenbesitzer, Vorstand der bedeutenden Buderus'schen Eisenwerke in Volar in Hessen, † daselbst am 29. Juni.

Karl Heinrich Emil Burghardt, Commerzienrath, Leinen-großindustrieller, Präsident der Handelskammer in Lauban, † am 3. Juli.

W. Castendyl, Bergwerksdirector in Harzburg, † daselbst am 24. Januar, im 72. Lebensjahre.

Arthur Cayley, Professor der Mathematik an der Universität Cambridge, ausgezeichneter Mathematiker, † in Cambridge am 26. Jan., 74 Jahr alt.

Paul Consentius, Professor, Lehrer des Maschinenbaues an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg. Mitglied des kaiserl. Patent-amtes, † daselbst am 1. December, 59 Jahr alt.

James Dwight Dana, hervorragender amerikanischer Geolog und Mineralog, Verfasser weitverbreiteter Hand- und Lehrbücher über diese Disciplinen, † zu Newhaven in Connecticut am 15. April, 82 Jahr alt.

George Dawson, namhafter amerikanischer Geolog, um die Erforschung der canadischen Nordwestprovinzen und Britisch-Columbiens verdient, † in Halifax Anfang November.

Hermann Delius, Geh. Commerzienrath, Fabrikbesitzer in Bielefeld, bedeutender Leinen-Industrieller, † in Bielefeld am 26. December 1894.

Rudolf Ditmar, kaiserl. Rath, Besitzer der großen Lampen- und Metallwaarenfabrik in Wien, hervorragender österreichischer Industrieller, † in Wien am 22. März.

Georg v. Dollmann, kgl. bayerischer Oberhofbaudirector, Erbauer der bayer. Königsschlösser, † in München am 31. März im 65. Lebensjahre.

Otto Ehlers, bekannt durch seine ausgedehnten Reisen in Ostafrika, Ostasien, Sibirien, und vortrefflicher Beschreiber derselben, † im September bei dem Versuch, das englische Gebiet in Neuguinea zu durchqueren.

Adolf Elsas, Professor der Physik an der Universität zu Marburg, † daselbst am 13. Mai, 40 Jahr alt.

Walther Ferber, Geh. Commerzienrath, Senior der ältesten Geraer Wollenweberei Morand & Co., † in Gera am 5. Mai, 65 Jahr alt.

Wilhelm Fränkel, Geh. Hofrath und Professor der Ingenieurwissenschaften an der Technischen Hochschule in Dresden, † daselbst in der Nacht zum 13. April.

Moritz Ferdinand Gätschmann, Bergrath, langjähriger Professor an der Bergakademie zu Freiberg, † im Februar daselbst.

Ignaz Ginzkey, Präsident der reichenberger Handelskammer und Großindustrieller, einer der bedeutendsten Teppichfabrikanten Oesterreichs, † Mitte October in Massersdorf bei Reichenberg, im 44. Lebensjahre.

Hermann Gruson, Geh. Commerzienrath, Begründer des großen Gruson-Werkes in Buckau-Magdeburg, Erfinder der Hartgußgranaten und Hartguß-Panzerthürme, † zu Magdeburg am 31. Januar, 74 Jahr alt.

Ernst Gustav Wolfgang Halberstadt, namhafter Oberlausitzer Tuchindustrieller, † in Görlitz am 25. October.

Karl v. Haushofer, Director der Technischen Hochschule in München, Professor der Mineralogie und Eisenhüttenkunde, † in München am 8. Januar, 56 Jahr alt.

Hermann Hellriegel, Professor, Leiter der landw. Versuchsstation in Bernburg, namhafter Forscher auf dem Gebiete der Agrikulturchemie, † am 24. September.

Ernst Felix Immanuel Hoppe-Seyler, Professor der physiologischen Chemie an der Universität Straßburg, hervorragender Forscher seines Faches, † zu Wasserburg a. Bodensee am 11. August.

Sir Thomas Henry Huxley, berühmter englischer Naturforscher, † in London am 29. Juni.

Frederic Johnstrup, Professor der Geologie und Mineralogie an der Universität zu Kopenhagen, durch eingehende Untersuchungen über die Geologie von Grönland und Island bekannt, † in Kopenhagen am 31. December 1894, 78 Jahr alt.

Hermann Knoblauch, Geheimrath, ordentlicher Professor der Physik an der Universität Halle, Präsident der Leopoldinisch-Karolinischen Akademie der Wissenschaften, † in Baden-Baden am 1. Juli, 75 Jahr alt.

Friedrich Gottlob Keller, Mechaniker, Erfinder des Holzpapierstoffes, † in Krippen bei Schandau am 8. September.

Otto v. Koenen, Wirkl. Geh. Oberregierungs Rath, Präsident des kaiserlichen Patentamts in Berlin, † daselbst in der Nacht vom 6. Juli.

Wilhelm v. König, Commerzienrath, Mitbesitzer der weltbekannten Firma König & Bauer in Würzburg, Sohn des Erfinders der Buchdruck-Schnellpresse, † in Würzburg am 29. December 1894.

Gerhard Krüß, Professor für anorganische Chemie an der Universität München, † daselbst am 3. Februar, 35 Jahr alt.

Paul v. Kulmiz, Ritterguts- und Fabrikbesitzer auf Conradswaldau bei Saarau in Schlesien, einer der größten Industriellen dieser Provinz, † zu Arnsdorf im Riesengebirge am 27. November.

Eugen Langen, Geh. Commerzienrath in Köln, hervorragender Industrieller, bekannt durch seine Construction der Schwebebahnen, Mitglied des Colonialraths, † auf seinem Landsitz Haus Schweiler bei Köln im October, 62 Jahr alt.

F. C. Löhmann, Oberbaurath a. D., namhafter Wasserbau-techniker, † zu Dresden gegen Ende Februar.

Josef Loschmidt, ehemals Professor der Physik an der Universität zu Wien, ord. Mitglied der Wiener Akademie der Wissenschaften, namentlich bekannt durch seine Arbeiten über die Bestimmung der Größe der Gasmoleküle, † in Wien am 8. Juli, 74 Jahr alt.

Alexander Löwe, Regierungsrath, der letzte Director der 1862 eingegangenen k. k. Porzellanfabrik in Wien, † in Wien am 28. März, 88 Jahr alt.

Carl Friedr. Wilh. Ludwig, königl. sächs. Geheimrath, ordentlicher Professor der Physiologie und Director des physiolog. Instituts der Universität Leipzig, Ehrenbürger der Stadt Leipzig, † daselbst in der Nacht zum 24. April.

C. D. Magirus, Commerzienrath, Fabrikant von Feuerwehrequisiten, Vorstand der Handels- und Gewerbekammer in Ulm, † daselbst am 26. Juni im 71. Lebensjahre.

Carl Friedrich Wilhelm Meister, Mitbegründer der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main, † zu Frankfurt a. M. am 3. Januar.

Eduard Metz, Präsident der luxemburgischen Handelskammer, bedeutender Eisenindustrieller, † in Luxemburg am 13. Februar.

Lothar v. Meyer, Professor der Chemie an der Universität Tübingen, Verfasser des geschätzten Werkes „Grundzüge der theoret. Chemie“, namentlich auch durch seine Arbeiten über Atomgewichte und das natürliche System der Elemente bekannt, † in Tübingen in der Nacht zum 13. April.

Franz Ernst Neumann, Wirkl. Geheimrath und ordentlicher Professor der Physik an der Universität Königsberg, Nestor der deutschen Universitätslehrer, † in Königsberg am 23. Mai, 97 Jahr alt.

Julius Niedicke, Commerzienrath in Lobberich, hochverdient um die Entwicklung der Sammtindustrie des Crefelder Bezirks, † in Lobberich am 28. August im 61. Lebensjahre.

Friedrich Nies, Professor der Mineralogie und Geologie an der landw. Akademie in Hohenheim, † daselbst am 22. September, 56 Jahr alt.

Franklin Leonard Pope, amerikanischer Elektrotechniker und Telegrapheningenieur, durch wichtige Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete der Telegraphie und des Eisenbahnsignalwesens verdient, † in New-York am 17. October.

Louis Pasteur, französischer Forscher und Gelehrter von Weltruf, Mitglied der französischen Akademie, † in Garches bei Versailles am 28. September, 73 Jahr alt.

Richard Pleßner, Oberbaurath in Gotha, durch früher von ihm ausgeführte Eisenbahnbauten bekannt, † in Gotha am 2. November im 71. Lebensjahre.

Reinhard Beck, Director des Museums der Naturforschenden Gesellschaft in Görlitz, Ehrendoctor der Universität Breslau, † in Görlitz am 28. März.

Wenzel Radimsky, k. u. k. Berghauptmann für Bosnien und die Hercegowina, † in Serajewo am 27. October im 64. Lebensjahre.

Robert Sachße, Professor für Agrikulturchemie an der Universität Leipzig, Verfasser mehrerer Lehrbücher seines Fachs, † in Leutzsch bei Leipzig am 25. April.

Bernhard August Salbach, kgl. sächs. Baurath, namhafter Wasserbautechniker, Erbauer des Dresdner Wasserwerks, † in Dresden am 21. December 1894, 62 Jahr alt.

Karl Sarg, Inhaber der großen Millykerzen-, Seifen- und Glycerinfabrik in Liesing bei Wien, mit Crookes Entdecker des Krystallisationsvermögens des Glycerins, † in Wien am 14. März, 63 Jahr alt.

Ludwig Schläfli, emeritirter Universitätsprofessor in Bern, bedeutender Mathematiker, † daselbst am 20. März, 81 Jahr alt.

Eduard Schott, langjähriger technischer Leiter der k. k. Stolberg-Wernigerodischen Eisenhütte zu Ilseburg a. Harz, um die kunstgewerbliche Entwicklung des deutschen Hüttenwesens verdient, 1808 zu Seesen geboren, † Ende Februar.

Schöttler, Commerzienrath in Braunschweig, hervorragender Fachmann auf dem Gebiete der Zuckerindustrie, durch die Einführung des Diffusionsverfahrens bekannt, † in Braunschweig am 21. Juni, 72 Jahr alt.

Julius v. Schroeder, Professor der Chemie an der Forstakademie zu Tharandt, als Förderer der wissenschaftlichen Grundlagen der Lederindustrie verdient, † in Tharandt am 24. October.

Johann Sigmund Schuckert, namhafter Elektrotechniker, Begründer der elektrotechnischen Fabrik, jetzt Actiengesellschaft vormalig Schuckert & Co in Nürnberg, † in Wiesbaden am 17. September.

Gustav Friedr. Wilh. Spörer, Professor, während einer Reihe von Jahren mit H. E. Vogel Leiter des astrophysikalischen Observatoriums bei Potsdam um die Erforschung der Natur der Sonnenflecke verdient, † in Gießen am 7. Juli, 73 Jahr alt.

Friedrich August v. Stache, Oberbaurath, namhafter Wiener.

Architekt, Erbauer des dortigen Künstlerhauses, † in Graz, Mitte Juni, 81 Jahr alt.

Karl v. Stegmann, Director des bayerischen Gewerbemuseums in Nürnberg, † in Weiherhaus bei Altdorf, am 28. Mai im 64. Lebensjahre.

Alfred Wilhelm Stelzner, Bergrath und Professor der Geologie an der Bergakademie in Freiberg, namhafter Gelehrter seines Fachs, † in Wiesbaden am 25. Februar, im 55. Lebensjahre.

Friedrich Tietjen, ordentlicher Professor der Astronomie an der Universität zu Berlin, Director des astronomischen Recheninstituts, † in Berlin am 22. Juni, 71 Jahr alt.

Karl Vogt, Professor für Geologie und Zoologie an der Universität Genf, Vorkämpfer der materialistischen Weltanschauung, 1848/49 Mitglied des Frankfurter Parlaments, 1817 zu Gießen geboren, † in Genf am 5. Mai.

261

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

Techu. A.









