

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten
Naturwissenschaften

zu

Marburg

Jahrgang 1912

BUREAU OF
AMERICAN ETHNOLOGY
JUL 16 1913
LIBRARY

Marburg

Kommissionsverlag der N. G. Elwert'schen Verlagsbuchhandlung
1913.

Sitzungsberichte

der

**Gesellschaft zur Beförderung der gesamten
Naturwissenschaften**

zu

Marburg

Jahrgang 1912

Marburg

Universitäts-Buchdruckerei von Joh. Aug. Koch
1913.

II

Inhalts=Angabe.

Herr <i>F. Richarz</i> : Über die das Brockengespenst umgebenden Beugungsringe	1
Herr <i>A. Thiel</i> : Die Landoltsche Reaktion als Beispiel zur Demonstration der Grundlagen der chemischen Kinetik	11
Herr <i>F. Richarz</i> : Über die Stellung meiner eigenen Überlegungen, das Gesetz von Dulong und Petit betreffend, zu denen von Einstein	37
Herr <i>K. André</i> : Über Kegeltextur in Sanden und Sandsteinen mit besonderer Berücksichtigung der Sandsteinkegel des oberen Unterdevon der Umgegend von Marburg	45
Herr <i>A. Lohmann</i> : Das Elektretokardiogramm des Menschen bei direkter künstlicher Reizung des linken Ventrikels	52
Herr <i>F. Richarz</i> : Über Erweiterungen und Bestätigungen seiner Erklärung des Lichtmaximums beim Brockengespenst und um den Korbschatten eines Ballons	57
Herr <i>K. Stuchtey</i> : Aufnahmen von hellen Ringen und Säulen um den Ballonschatten und deren künstliche Nachbildung . . .	59
Herr <i>A. Schwantke</i> : Eine neue Methode zur graphischen Darstellung von Gesteinsanalysen	66
Herr <i>A. Thiel</i> : Die Anwendung neuerer Ergebnisse der Indikatorenforschung zu quantitativen Studien	91
Herr <i>F. Richarz</i> : Neuberechnungen des mechanischen Wärmeäquivalentes auf Grund im hiesigen Institut ausgeführter Messungen	145
Herr <i>A. Lohmann</i> u. <i>Ed. Müller</i> : Über Physiologie der Bronchialmuskulatur	161
<i>Dieselben</i> : Über die Ursachen des raschen Todes und der hochgradigen Lungenblähung beim anaphylaktischen Shock . .	165

III

Herr <i>C. Leibfried</i> (als Gast): Neue Versuche über die in Luft durch Röntgenstrahlen erzeugten Nebelkerne	169
Herr <i>Wegener</i> : Über die Horizontalverschiebungen der Kontinente	172
Herr <i>Lorenz</i> (als Gast): Phasenlehre und Metallographie	172
Herr <i>M. B. Schmidt</i> : Über den Eisenstoffwechsel	172
Herr <i>F. A. Schulze</i> : Demonstration einer merkwürdigen neuen Nachwirkungserscheinung	172
<i>Derselbe</i> : Dichte und Elastizitätsmodul einiger Edelmetall-Legierungen	172
Herr <i>E. Obst</i> : Versuch einer Morphologie der großen Ostafrikanischen Störungszone	172
Aufgelegte Schriften Seite 10, 36, 56, 90.	

Verzeichnis der Mitglieder^{*)}

(am Schluß des Jahres 1912).

Ehrenmitglieder.

<i>Retzius, Gustav</i> , Prof. emerit. der Anatomie, Stockholm..	18.	1.	99.
<i>Marchand, Felix</i> , Dr. med., o. Prof. d. path. Anat., Geh. Med.-Rat, Leipzig	9.	1.	01.
<i>Hittorf, Wilhelm</i> , Dr. phil., o. Prof. d. Physik, Geh. Reg.- Rat, Münster	19.	11.	01.
<i>Graf Zeppelin</i> , Dr. ing., Exzellenz, Friedrichshafen . . .	5.	8.	08.
<i>Mannkopff, Emil</i> , Dr. med., o. Prof. d. inn. Med., Geh. Med.-Rat	12.	7.	11.

Einheimische Mitglieder.

A. Ordentliche.

<i>Ahlfeld, Friedrich</i> , Dr. med., o. Prof. der Gynäkologie, Geh. Med.-Rat	11.	7.	83.
<i>Bauer, Max</i> , Dr. phil., o. Prof. d. Mineralogie, Geh. Reg.-Rat	11.	3.	85.
<i>v. Behring, Emil</i> , Dr. med., o. Prof. der Hygiene, Wirkl. Geh. Rat ,	15.	5.	95.
<i>Bonhoff, Heinrich</i> , Dr. med., ord. Prof. der Hygiene . .	9.	3.	04.
	(8.	11.	99)
<i>Diels, Ludwig</i> , Dr. phil., a. o. Prof. der Botanik	28.	6.	11.
	(28.	7.	09)
<i>Feussner, Wilhelm</i> , Dr. phil., a. o. Prof. der Physik . . .	14.	7.	81.
	(10.	6.	69)
<i>Gasser, Emil</i> , Dr. med., o. Prof. d. Anatomie, Geh. Med.-Rat	27.	1.	88.
	(16.	7.	74)

^{*)} Die Daten bedeuten den Tag der Ernennung, die in Parenthese gesetzten Daten den Tag der Ernennung zum außerordentlichen Mitglied.

V

<i>Gürber, August</i> , Dr. med. et phil., o. Prof. d. Pharmakologie	28.	6.	11.
	(9.	12.	08.)
<i>Hensel, Kurt</i> , Dr. phil., o. Prof. der Mathematik	10	12.	02.
<i>Kayser, Emanuel</i> , Dr. phil., o. Prof. der Geologie, Geh. Reg.-Rat	13.	1.	86.
<i>Korschelt, Eugen</i> , Dr. phil., o. Prof. der Zoologie, Geh. Rat	26.	7.	93.
<i>Kutscher, Friedrich</i> , Dr. med., a. o. Prof. der Physiologie	12.	2.	08.
	(16.	2.	98.)
<i>Matthes, Max</i> , Dr. med., o. Prof. d. inneren Med., Geh. Rat	28.	6.	11.
<i>Meyer Arthur</i> , Dr. phil., o. Prof. der Botanik	4.	11.	91.
<i>Neumann, Ernst</i> , Dr. phil., o. Prof. der Mathematik	8.	5.	07.
	(13.	12.	05.)
<i>Ostmann, Paul</i> , Dr. med., Prof. der Otologie	13.	11.	95.
<i>Rathke, Bernhard</i> , Dr. phil., o. Hon.-Prof. der Chemie . .	14.	3.	84.
<i>Richarz, Franz</i> , Dr. phil., o. Prof. der Physik	15.	5.	01.
<i>Römer, Paul</i> , Dr. med., a. o. Prof. der Hygiene	28.	6.	11.
	(9.	2.	04.)
<i>Schenck, Friedrich</i> , Dr. med., o. Prof. d. Physiol., Geh. Rat	15.	5.	01.
<i>Schmidt, Ernst</i> , Dr. phil., o. Prof. der pharm. Chemie, Geh. Reg.-Rat	11.	3.	85.
<i>Schmidt, Martin</i> , Dr. med., o. Prof. der path. Anatomie . .	28.	6.	11.
<i>Schulze, Franz Arthur</i> , Dr. phil., Prof., Priv.-Doz. d. Physik	5.	8.	08.
	(31.	7.	01.)
<i>Thiel, Alfred</i> , Dr. phil., a. o. Prof. der physik. Chemie . .	8.	5.	12.
	(10.	5.	11.)
<i>Tuczek, Franz</i> , Dr. med., o. Prof. der Psychiatrie, Geh. Med.-Rat	15.	5.	95.
	(14.	3.	90.)
<i>Zincke, Theodor</i> , Dr. phil., o. Prof. d. Chemie, Geh. Reg.-Rat	13.	1.	76.
<i>Zangemeister, Wilhelm</i> , Dr. med., o. Prof. der Gynäkologie	28.	6.	11.

B. Ausserordentliche.

<i>Andrée, Karl</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent	4.	2.	11.
<i>Berlin, Ernst</i> , Dr. phil., Assistent am physiol. Institut . .	28.	6.	11.
<i>Bruns, Oskar</i> , Dr. med., Priv.-Doz., Oberarzt d. med. Klinik	28.	6.	11.
<i>v. Dakwigk, Friedrich</i> , Dr. phil., Prof., Priv.-Dozent der Mathematik	9.	5.	00.
<i>Fischer, Guido</i> , Dr. med., Prof., Direktor d. Zahnklinik . .	28.	6.	11.
<i>Flade, Friedrich</i> , Dr. phil., Priv.-Doz. für Chemie	4.	8.	10.
<i>Fries, Carl</i> , Dr. phil., Ateilungsvorsteher am chem. Institut	9.	3.	04.
<i>Göppert, Ernst</i> , Dr. med., a. o. Prof. d. Anatomie und I. Prosektor	4.	12.	12.

VI

<i>Grüter, Wilhelm</i> , Dr. med., Priv.-Dozent, Assistent an der Augenklinik	28.	6.	11.
<i>Harms, Wilhelm</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent für Zoologie	7.	6.	10.
<i>Hellinger, Ernst</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent	12.	1.	10.
<i>Herrmann, F.</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent, Assistent am geol. Institut	1.	3.	11.
<i>Heyde</i> , Dr. med., Priv.-Doz., Assistent a. d. chirurg. Klinik	7.	6.	10.
<i>Hildebrand, Heinrich</i> , a. o. Professor der gerichtl. Medizin	14.	12.	04.
<i>Jahrmärker, Max</i> , Dr. med., Prof., Priv.-Dozent, Oberarzt der psychiatr. Klinik	9.	2.	04.
<i>Kaufmann, Hauptmann</i>	13.	12.	11.
<i>Keller, Oskar</i> , Dr. phil., Prof., Abteilungsvorsteher am pharm. Institut	28.	6.	11.
<i>Krauss, Wilhelm</i> , Dr. med., Prof., Privat-Doz. der Augenheilkunde	10.	7.	07.
<i>Lohmann, Alfred</i> , Dr. med., Prof., Priv.-Doz. d. Physiologie	8.	2.	05.
<i>Müller, Eduard</i> , Dr. med., a. o. Prof., Direktor der med. Poliklinik	9.	2.	10.
<i>Obst, E.</i> , Dr. phil., Privatdozent f. Geographie	13.	11.	12.
<i>Reissert, Arnold</i> , Dr. phil., Prof., Priv.-Doz. der Chemie	11.	2.	03.
<i>Rieländer, August</i> , Dr. med., Prof., Privat-Dozent der Gynäkologie	13.	6.	06.
<i>Rühl, Alfred</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent	28.	7.	09.
<i>Schenck, Martin</i> , Dr. med. et phil., Privat-Doz., Assistent am pharm. Institut	28.	6.	11.
<i>Schwantke, Arthur</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent, Assistent am mineral. Institut	21.	6.	99.
<i>Siebert, Carl</i> , Dr. phil., Chemiker	14.	5.	02.
<i>Stuchtey, Karl</i> , Dr. phil., Assistent am physik. Institut	9.	12.	08.
<i>Take, Emil</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent, Assistent am physik. Institut	9.	12.	08.
<i>Tönniges, Carl</i> , Dr. phil., Prof., Assist. am zoolog. Institut	16.	2.	98.
<i>Veit, Otto</i> , Dr. med., Priv.-Doz., II. Prosektor	28.	7.	09.
<i>Wegener, Alfred</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent	28.	7.	09.

Auswärtige Mitglieder. *)

<i>Ach, Narciss</i> , Dr. med. et phil., Professor der Philosophie, Königsberg	(8.	2.	05)
--	-----	----	-----

*) Die mit einem * bezeichneten sind korrespondierende, die sämtlichen übrigen ehemalige einheimische Mitglieder.

VII

<i>Ackermann, Dankwart</i> , Dr. med., Prof., Privat-Dozent der Physiologie, Würzburg	(5. 8. 08)
<i>Aschoff, Ludwig</i> , o. Prof. der patholog. Anatomie, Freiburg i. Br.	17. 6. 03.
<i>Axenfeld, Theodor</i> , Dr. med., o. Prof. der Ophthalm., Freiburg i. Br.	(15. 1. 96)
<i>Barth, Adolf</i> , Dr. med., o. Prof. der Otologie, Leipzig . . .	4. 11. 91.
<i>Barth, Arthur</i> , Dr. med., Prof., Oberarzt, Danzig . . .	(13. 11. 95)
<i>Böhm, Rud.</i> , Dr. med., o. Prof. der Pharm., Geh. Med.-Rat, Leipzig	20. 5. 81.
<i>Borrmann, Robert</i> , Dr. med., Prof., Priv.-Dozent der path. Anatomie, Göttingen	(14. 5. 02)
<i>Brauer, August</i> , Dr. phil., Professor, Direktor des naturhistorischen Museums, Berlin	17. 5. 99. (17. 6. 96)
<i>Brauer, Ludolf</i> , Dr. med., o. Prof., Direktor d. med. Klinik in Hamburg-Eppendorf	(14. 12. 04)
<i>Braun, Ferdinand</i> , Dr. phil., o. Prof. der Physik, Straßburg . . .	(8. 2. 78)
<i>Brauns, Reinhard</i> , Dr. phil., o. Prof. der Mineralogie, Bonn . . .	(27. 1. 88.)
<i>Buchholz, Adolf</i> , Dr. med., Prof., Oberarzt, Hamburg . . .	8. 12. 97.
<i>Busz, Carl</i> , Dr. phil., o. Prof. der Mineralogie, Münster . . .	(19. 6. 95)
<i>Dietrich, Theodor</i> , Dr. phil., Prof., Geh. Reg.-Rat, Hannover . . .	(15. 1. 96)
<i>Dreuermann, Fritz</i> , Dr. phil., Priv.-Dozent, Frankfurt . . .	(11. 2. 03)
<i>v. Drach, Alhard</i> , Dr. phil., Geheimrat, Cassel	11. 7. 66.
<i>Enderlen, Eugen</i> , Dr. med., o. Prof. d. Chirurgie, Würzburg . . .	12. 2. 97.
<i>Falk, Ferdinand August</i> , Dr. med., a. o. Prof. d. Pharm., Kiel . . .	28. 4. 75.
<i>Fraenkel, Carl</i> , Dr. med., o. Prof. der Hygiene, Halle . . .	4. 11. 91.
<i>Friedrich, Paul</i> , Dr. med., o. Prof. der Chirurgie, Geh. Rat Königsberg	12. 2. 08.
<i>Fuëter, Rudolf</i> , o. Prof. der Mathematik, Basel	(3. 5. 07)
<i>Gadamer, Johannes</i> , Dr. phil., o. Prof. der pharmaceut. Chemie, Breslau	(9. 3. 98)
<i>Goebel, Carl</i> , Dr. phil., o. Prof. der Botanik, München . . .	27. 1. 88.
<i>Haselhoff, Emil</i> , Dr. phil., Prof., Direktor der landw. Versuchsstation, Cassel	(11. 2. 03)
<i>Häcker, Rudolf</i> , Dr. med., Prof., Oberarzt d. chirurg. Klinik, Königsberg	(7. 6. 10)
<i>Heffter, Arthur</i> , Dr. phil. et med., o. Prof. der Pharmakologie, Berlin	14. 11. 06.
<i>Heine, Leopold</i> , o. Prof. der Ophthalmologie, Kiel	(18. 1. 99)
<i>Hermann, Theodor</i> , Dr. phil., Hanau	(2. 7. 68)
<i>Hess, Carl</i> , Dr. med., o. Prof. der Ophthalmol., Würzburg . . .	11. 11. 96.

VIII

<i>Hess, Otto</i> , Dr. med., Prof., Oberarzt, Posen	(25. 6. 02)
<i>*Heusler, Fritz</i> , Dr. phil., Dillenburg	8. 2. 05.
<i>Jung, Heinrich</i> , Dr. phil., Privat-Dozent der Mathematik, Oberlehrer, Hamburg	13. 12. 05.
<i>v. Koenen, Adolf</i> , Dr. phil., o. Professor der Geologie, Geh. Berg-Rat, Göttingen	28. 4. 75.
<i>Kossel, Albrecht</i> , Dr. med., o. Prof. d. Physiol., Geh. Rat, Heidelberg	15. 5. 95.
<i>Krehl, Ludolf</i> , Dr. med., o. Prof. d. inn. Medizin, Heidelberg	8. 11. 99.
<i>Küster, Fr. Wilh.</i> , Dr. phil., o. Prof., Gutsbes., Müncheberg bei Berlin	(26. 7. 93)
<i>Küster, Ernst</i> , Dr. med., o. Prof. der Chirurgie, Geh. Reg- Rat, Berlin	4. 11. 91.
<i>Küttner, Hermann</i> , Dr. med., o. Prof. der Chirurg., Breslau	2. 8. 05.
<i>Loewi, Otto</i> , Dr. med., o. Prof. der Pharmakologie, Graz	(15. 5. 01)
<i>Lotz, Heinrich</i> , Dr. phil., Geologe, Berlin	(13. 12. 99)
<i>Meisenheimer, Johannes</i> , Dr. phil., a. o. Prof. d. Zoolog., Jena	5. 8. 08. (16. 9. 98)
<i>Meyer, Hans</i> , Dr. med., o. Prof. der Pharmakologie, Wien	11. 3. 85.
<i>v. Müller, Friedr.</i> , Dr. med., o. Prof. der inn. Med., München	26. 4. 98.
<i>Neide, Ernst</i> , Dr. phil., Allstedt, Großherzogtum Sachsen	(13. 1. 04)
<i>Noll, Alfred</i> , Dr. med., a. o. Prof., Jena	(16. 2. 95)
<i>Oestreich, Carl</i> , Dr. phil., o. Prof. der Geographie, Utrecht	(9. 3. 04)
<i>Opitz, Erich</i> , Dr. med., Prof., Dir. d. Frauenkl., Gießen	(13. 1. 04)
<i>Pfannkuch, Wilhelm</i> , Dr. med., prakt. Arzt, Cassel	(17. 1. 72)
<i>Pfeffer, Wilh.</i> , Dr. phil., o. Prof. d. Botanik, Geh. Hofrat, Leipzig	(27. 4. 71)
<i>Plate, Ludwig</i> , Dr. phil., o. Prof. der Zoologie, Jena	(27. 1. 88)
<i>Plenge, Enriquez</i> , Dr. med., Heidelberg	(7. 3. 99)
<i>Ransom, Frederick</i> , Dr. med., Cambridge	(7. 3. 99)
<i>*Rehn, Joh. Heinrich</i> , Dr. med., San.-Rat, Frankfurt a. M.	26. 11. 80.
<i>Rein, Johannes</i> , Dr. phil., o. Prof. der Geographie, Geh. Reg.-Rat, Bonn	1. 12. 76.
<i>Ribbert, Hugo</i> , Dr. med., o. Prof. d. pathol. Anatomie, Bonn	20. 6. 00.
<i>Romberg, Ernst</i> , Dr. med., o. Prof. d. klin. Mediz., Tübingen	20. 5. 00.
<i>Rost, Eugen</i> , Dr. med., Regierungsrat, Berlin	(16. 2. 98)
<i>Rubner, Max</i> , Dr. med., o. Prof. der Physiol., Geh. Med.- Rat, Berlin	13. 1. 86.
<i>Rumpf, Theodor</i> , Dr. med., Professor, Bonn	14. 3. 90.
<i>Rupp, Erwin</i> , Dr. phil., a. o. Prof. f. Pharmazie, Königsberg	(14. 12. 04)
<i>Ruppel, Wilhelm</i> , Dr. phil., Professor, Höchst	(18. 7. 00)
<i>Sauerbruch, Ferd.</i> , Dr. med., o. Prof. der Chirurgie, Zürich	7. 6. 10.

IX

<i>Schaum, Carl</i> , Dr. phil., a. o. Prof. d. phys. Chemie, Leipzig	13. 12. 05.
<i>Schenck, Rudolf</i> , Dr. phil., o. Prof. d. phys. Chemie, Breslau	(11. 8. 97)
<i>Schmidt-Rimpler, Hermann</i> , Dr. med., o. Prof. der Ophthalmologie, Geh. Med.-Rat, Halle	15. 11. 71.
<i>Schöne, Georg</i> , Dr. med., Priv.-Doz. f. Chirurgie, Greifswald	(7. 6. 10)
<i>Schottelius, Max</i> , Dr. med., o. Prof. der Hygiene, Hofrat, Freiburg i. B.	(11. 7. 79)
<i>Schottky, Friedrich</i> , Dr. phil., o. Prof. der Mathem., Berlin	15. 5. 95.
<i>Schridde, Hermann</i> , Dr. med., Prof. der pathol. Anatomie, Dortmund	(13. 12. 05)
<i>Schwenkenbecher, Alfred</i> , Dr. med., Prof., Direktor der med. Klinik, Frankfurt a. M.	(13. 5. 08)
<i>Seddig, Max</i> , Dr. phil., Frankfurt	(17. 6. 03)
<i>Seemann, John</i> , Dr. med., Prof. der Physiologie, Cöln . .	(5. 6. 02)
<i>Siemens, Friedrich</i> , Dr. med., Geh. Med.-Rat, Direktor der Landes-Irrenanstalt Lauenburg i. P.	(19. 12. 79)
<i>*Speck, Carl</i> , Dr. med., San.-Rat, Kreis-Physik., Dillenburg	5. 4. 71.
<i>Stoeckel, Walter</i> , Dr. med., o. Prof., Direktor der gynäkol. Klinik, Kiel	5. 8. 08.
<i>Strahl, Hans</i> , Dr. med., o. Prof. der Anatomie, Gießen . .	27. 1. 88. (14. 12. 80)
<i>Straub, Walther</i> , Dr. med., o. Prof. d. Pharmakol., Freiburg	(13. 12. 05)
<i>Study, Eduard</i> , Dr. phil., o. Prof. der Mathematik, Bonn .	(14. 3. 90)
<i>Thumb, Albert</i> , o. Prof. der indog. Sprachen, Straßburg .	(14. 2. 06)
<i>Uthoff, Wilhelm</i> , Dr. med., o. Prof. der Ophthalmologie, Geh. Med.-Rat, Breslau	4. 12. 91.
<i>Weber, Heinrich</i> , Dr. phil., o. Prof. d. Mathem., Straßburg	11. 3. 85.
<i>Wendel, Walther</i> , Dr. med., Prof., Direktor des städtischen Krankenhauses, Magdeburg-Sudenburg	(12. 2. 02)
<i>Wernicke, Erich</i> , Dr. med., Prof., Direktor des hygienischen Instituts in Posen	16. 2. 98. (10. 2. 97)

Der Vorstand.

E. Korschelt, Vorsitzender. *Fr. Kutscher*, ständiger Schriftführer.

Engerer Ausschuss.

F. Richarz, stellvertr. Vorsitzender. *E. Neumann, F. Schenck*.

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

N. 1

Januar

1912

In der Sitzung vom 10. Januar 1912 trug Herr K. Stuchtey folgende Mitteilung von F. Richarz vor:

Ueber die das Brockengespenst umgebenden Beugungsringe.

In der Sitzung der Gesellschaft vom 12. Dezember 1906 (Sitz.-Ber., pag. 173) habe ich über Beobachtungen des künstlichen Brockengespenstes berichtet. Unter Brockengespenst versteht man nach J. M. Pernter (Meteorologische Optik, Wien 1906, Bd. 3, S. 405) den in oder auf Nebeln erscheinenden Schatten des Beobachters ohne Rücksicht auf das etwa gleichzeitige Auftreten von farbigen Kreisen um den Schatten. Meine damaligen Auseinandersetzungen sind ausführlicher publiziert worden in der Met. Ztschrft., Jan. 1908, pag. 19. Den Ueberlegungen über die scheinbare Grösse jenes Schattens auf einer Wolkenwand wäre nur noch hinzuzufügen, dass Kernschatten und Halbschatten zusammengenommen ein Bild ergeben, dessen Begrenzungen vom Auge in eine gewisse Gegend des Halbschattens verlegt werden, an der die relative Helligkeitszunahme von innen nach aussen am grössten ist.

In Anknüpfung an die Beobachtungen des künstlichen Brockengespenstes habe ich damals auch die bisherigen Erklärungen der farbigen Beugungsringe, welche manchmal, nämlich bei homogenem Nebel, den Kopfschatten umgeben,

einer kritischen Betrachtung unterzogen. Zur Erklärung der Beugungsringe muss nämlich zunächst angenommen werden, dass das Licht, welches in das Innere des Nebels eingedrungen ist, teilweise wieder aus demselben zurückgeworfen wird und auf diesem innerhalb des Nebels zurückgelegten Wege Beugung an den passierten Tröpfchen erleidet. Nun kommt aber aus jeder Richtung her Licht von dem Nebel zum Beobachter zurück und um jede Stelle des beleuchteten Nebels herum müssten sich daher Beugungsringe ausbilden, die sich übereinander lagern. Insgesamt könnten diese daher infolge ihrer Uebereinanderlagerung nicht sichtbar werden, wenn nicht eine Richtung in Bezug auf die Intensität des aus dem Nebel zurückgeworfenen Lichtes eine bevorzugte ist. Gemäss den Beobachtungen muss diese Richtung intensivster Reflexion dieselbe sein, in welcher das Licht in den Nebel eindringt; denn die beobachteten Beugungsringe umgeben den eigenen Kopfschatten als Mittelpunkt. Wie aber dieses Maximum zustande kam, darüber hatte man früher entweder überhaupt nicht nachgedacht, oder hatte stillschweigend die falsche Annahme gemacht, dass ein einzelner Tropfen für die reflektierten Strahlen ein Maximum der Intensität in derjenigen Richtung ergebe, welche mit der Richtung des auffallenden Lichtes übereinstimmt. Die Irrigkeit dieser Annahme habe ich damals nachgewiesen.

Ich hatte nun bei meinen früheren Ueberlegungen geglaubt, eine andere Erklärung des betr. Intensitätsmaximums für das vom Nebel reflektierte Licht geben zu können. Die damals von mir gegebene Erklärung, welche auf einer Uebertragung des Lambert'schen Emissionsgesetzes auf den reflektierenden Nebel beruht, muss auch zweifellos zulässig sein für diejenigen Fälle, wo das Brockengespenst im weiteren Sinne bei kontinuierlich bis zum Beobachter hin erstreckten Nebel sich bildet, oder an einer Nebelwand, die von den Lichtstrahlen senkrecht getroffen wird. Der erstere Fall lag z. B. bei den damals beschriebenen Beobachtungen des künst-

lichen Brockengespenstes vor. Der letztere Fall entspricht Abbildungen, wie sie meist von dem Brockengespenst gegeben werden, in denen der Schatten des Beobachters bei ganz niedrigem Sonnenstande auf eine vertikale Wolkenwand entworfen wird.

Die Voraussetzungen meiner früheren Erklärung würden ebenfalls zutreffen bei den Gegendämmerungen, auf die ich in der ausführlichen Publikation in der Met. Ztschrft. hingewiesen habe. Und sie würden bezüglich senkrechter Reflexion auch erfüllt sein, bei der experimentellen Nachahmung der Beugungsringe um den Kopfschatten des Brockengespenstes mittelst einer mit Lycopodiumsporen bestäubten Glasplatte.

Durch die häufigen Beobachtungen bei Ballonfahrten ist nun mittlerweile eine andere Form des „Brockengespenstes“ oft verfolgt worden, nämlich der von der Sonne entworfene Schatten des Ballons, insbesondere des Korbes, auf eine tiefer gelegene Wolkengrenze. Auch hierbei zeigt sich der Korbschatten häufig von farbigen Beugungsringen umgeben. Auf der Tauffahrt des Ballons „Marburg“ des Hessischen Vereins für Luftschiffahrt gelang es Herrn Alfred Wegener sogar eine photographische Aufnahme der Beugungsringe um den Korbschatten auszuführen. (Publiziert mit Abbildung im Jahrbuch des Deutschen Luftfahrer-Verbandes, Berlin 1911 bei Braunbeck, pag. 74 der Abhandlungen.) Da nun in diesen Fällen die horizontale Oberfläche der Wolkenschicht keineswegs senkrecht steht auf der übereinstimmenden Richtung von auffallenden Sonnenstrahlen und Blickrichtung, konnte meine frühere Erklärung für diese und ähnliche Fälle nicht zutreffen, und ich habe seitdem diese Frage wieder aufs neue ins Auge gefasst und glaube nunmehr eine allgemein genügende Erklärung gefunden zu haben.

Beim Eindringen des Lichtes in das Innere des Nebels wirken die vom Licht getroffenen Wassertröpfchen teils mit der Vorderseite, teils mit der Rückseite zurückwerfend. Ein Teil der Strahlen geht nach Brechung als Bündel, das nach

Passieren einer kurzen Brennweite stark divergiert, hindurch, sodass hinter jedem Tropfen ein Schattenzylinder entsteht, gerade so, als ob er undurchsichtig wäre. In dieser Weise werden die vordersten vom Licht getroffenen Nebelteilchen die in der Beleuchtungsrichtung rückwärts gelegenen be-

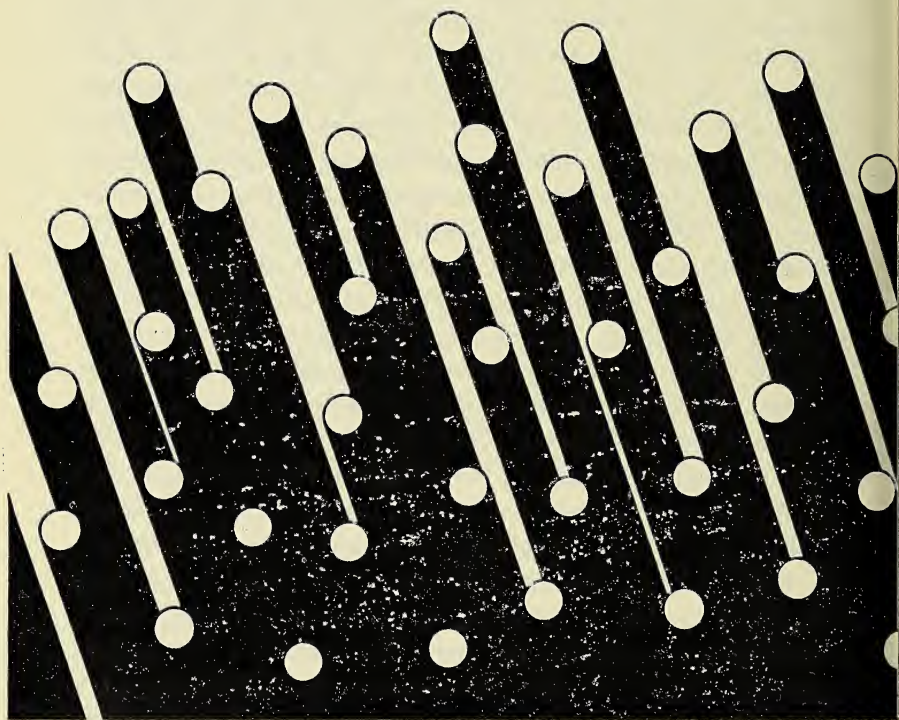


Fig. 1.

schatten; diejenigen tiefer gelegenen Teilchen, welche durch die Lücken zwischen den vorderen hindurch noch Licht empfangen, werden wiederum andere weiter rückwärts gelegene beschatten, und in dieser Weise geschieht das Eindringen des Lichtes in die Tiefe des Nebels hinein, wie Fig. 1 veranschaulicht, wobei die Vorderseiten der beleuchteten Nebel-

teilchen ihrerseits das Licht wieder zurückwerfen. [Auch die Rückseiten tun dies; der dadurch entstehende Regenbogen kommt hier nicht in Betracht.] Das Zurückwerfen des Lichtes geschieht von der Vorderseite jedes einzelnen vom Licht voll getroffenen Tröpfchens aus mit einer nach allen Richtungen hin gleichen Intensität. (Siehe meine Berechnung a. a. O. Met. Ztschrft., pag. 23.) Es würde also in Bezug auf die Reflexion an einem Tröpfchen kein Intensitätsunterschied auftreten in Bezug auf die Richtung, von der aus man den beleuchteten Nebel betrachtet. Aus folgendem Grunde aber tritt ein solcher Unterschied sehr hochgradig auf. Nur wenn die Blickrichtung mit der Richtung des einfallenden Lichtes übereinstimmt, treten für das von einem Tröpfchen reflektierte Licht keine anderen Tröpfchen hindernd in den Weg. Je mehr die Blickrichtung von der Richtung des einfallenden Lichtes abweicht, um so mehr werden weiter vorne gelegene Teilchen das von den tieferen reflektierte Licht verdecken. Auch hier gilt wieder wie oben die Ueberlegung, dass die Tröpfchen, wenn sie auch nicht undurchsichtig sind, doch in Bezug auf die Abblendung gerade so wirken, als ob sie undurchsichtig wären. Infolge dieses Verdeckens des aus dem Inneren reflektierten Lichtes durch die mehr nach vorne gelegenen Teilchen muss daher für das insgesamt von einer Nebelschicht reflektierte Licht ein Maximum der Intensität resultieren in derjenigen Richtung, welche mit der des auffallenden Lichtes übereinstimmt und die Intensität muss schnell fortschreitend abnehmen, je weniger diese Uebereinstimmung vorhanden ist. Dabei ist die Lage der Oberfläche der Wolkenschicht relativ zu der Richtung des auffallenden Lichtes durchaus nebensächlich, sodass diese Erklärung auch für das bei Ballonfahrten auf horizontalen Wolken beobachtete Auftreten der Beugungsringe um den Korbschatten herum herangezogen werden kann.

Die Beugungsringe um den Korbschatten können bei einer Wolke nur dann auftreten, wenn die Nebeltröpfchen

gleiche, oder nahezu gleiche Grösse haben, wenn also der Nebel nach Kiesslings Bezeichnung homogen ist. Wenn dagegen die Grösse der einzelnen Tröpfchen erheblich verschieden ist, können Beugungsringe nicht entstehen. Nach dem Vorstehenden aber würde auch dann ein Maximum der Intensität vorhanden sein müssen für dasjenige Licht, welches vom Nebel in der Richtung des auftreffenden Lichtes zurückgeworfen wird. In Bezug auf die Beobachtbarkeit dieses Maximums der Helligkeit ist darauf aufmerksam zu machen, dass an seine Stelle der Korbschatten fällt. Wenn daher das Maximum ein enges und starkes ist, kann es vom Korbschatten verdeckt werden und der Beobachtung entgehen. Ist dagegen das Maximum ein weniger scharfes und breites, so würde bei Ballonfahrten um den Korbschatten herum sich noch ein peripherer Teil des Maximums der Helligkeit zeigen, auch wenn keine Beugungsringe auftreten. Diese Erscheinung ist in der Tat auf der Fahrt des Ballons „Marburg“ am 20. Oktober vorigen Jahres von Herrn Dr. W. Bieber und wahrscheinlich auch schon bei anderen sonstigen Fahrten beobachtet worden.

Die bekannteste und in ihrer Erklärung über allen Zweifel erhabene Erscheinung von Beugungsringen überhaupt in der Atmosphäre sind die Höfe um Sonne und Mond. Die bei ihnen experimentell bestimmten Durchmesser der Beugungsringe erlauben die Tröpfchengrösse zu berechnen und ergeben bei Berechnung aus den verschiedenen Ringen einer und derselben Erscheinung dieselbe Tröpfchengrösse und damit eine Bestätigung der Theorie. Kürzlich hat Herr Dr. K. Stuchtey auch bei einer Ballonfahrt des Hessischen Vereins für Luftschiffahrt einen aus mehreren Ringen bestehenden Hof um die Sonne photographiert und aus der Ausmessung der Platte ebenfalls wieder Bestätigung der Theorie gefunden. Diese Beobachtung soll demnächst in der Meteorologischen Zeitschrift publiziert werden. Die Theorie ist in diesen Fällen relativ einfach. Aus der Richtung der seitlich von

der Lichtquelle gelegenen Tröpfchen kommt Licht nur durch Beugung ins Auge und es ist eine verhältnismässig einfache Ueberlegung, unter welchem Winkel Licht einer bestimmten Wellenlänge von der Seite her zum Beobachter hin abgelenkt wird. Die Anwendung dieser einfachen mathematischen Theorie auf die Beugungsringe beim Brockengespenst hat zu Widersprüchen in Bezug auf die berechnete Tropfengrösse bei Benutzung verschiedener Ringe einer und derselben Erscheinung geführt. Dies hat besonders neuerdings Herr A. Wegener in seiner erwähnten Abhandlung im Jahrbuch des Deutschen Luftfahrer-Verbandes 1911, pag. 77 hervor-gehoben. Wenn man das Prinzip der von mir zuvor gegebenen Erklärung rechnerisch durchführen will, so ergibt sich in der Tat, dass ganz andere Verhältnisse vorliegen, als bei den Höfen um Sonne und Mond. In letzteren Fällen ist direktes ungebeugtes Licht nur in der Mitte der Erscheinung vorhanden. Bei einer reflektierenden Nebelschicht würde man sich die einfachsten theoretischen Bedingungen in der Weise fingieren können, dass man annimmt, die Nebelschicht reflektiere aus dem Inneren heraus Licht ausschliesslich in derselben Richtung, in welcher es einfällt. Das aus der Richtung D blickende Auge — in umstehender Figur 2 — würde daher nur von der Mitte M der Erscheinung her ungebeugtes Licht erhalten. Es würde aber gebeugtes Licht G auch erhalten von irgend einem seitlich gelegenen Teilchen S . Es ist aus der Figur ersichtlich, dass bei der vereinfachten Annahme die Erscheinung ganz dieselbe sein müsste, als ob in der verlängerten Blickrichtung DM jenseits des Nebels eine überaus weit entfernte Lichtquelle ihre Strahlen durch den Nebel hindurch zum Beobachter sende, wie bei den Höfen. In Wirklichkeit ist nun zwar bei einer reflektierenden Nebelwand die Intensität des direkten ungebeugten Lichtes in der Mitte ein Maximum, ist aber von der Mitte an abfallend auch noch an den seitlich gelegenen Stellen keineswegs Null. Das Gesetz, nach dem die Intensität des reflektierten Lichtes

für die seitlichen Richtungen abnimmt, wird sich vielleicht ergeben aus der Seeliger'schen Theorie der Beleuchtung staubförmiger Körper. Seeliger leitet diese Theorie ab, um aus ihr die eigentümlichen Intensitätsverhältnisse des von

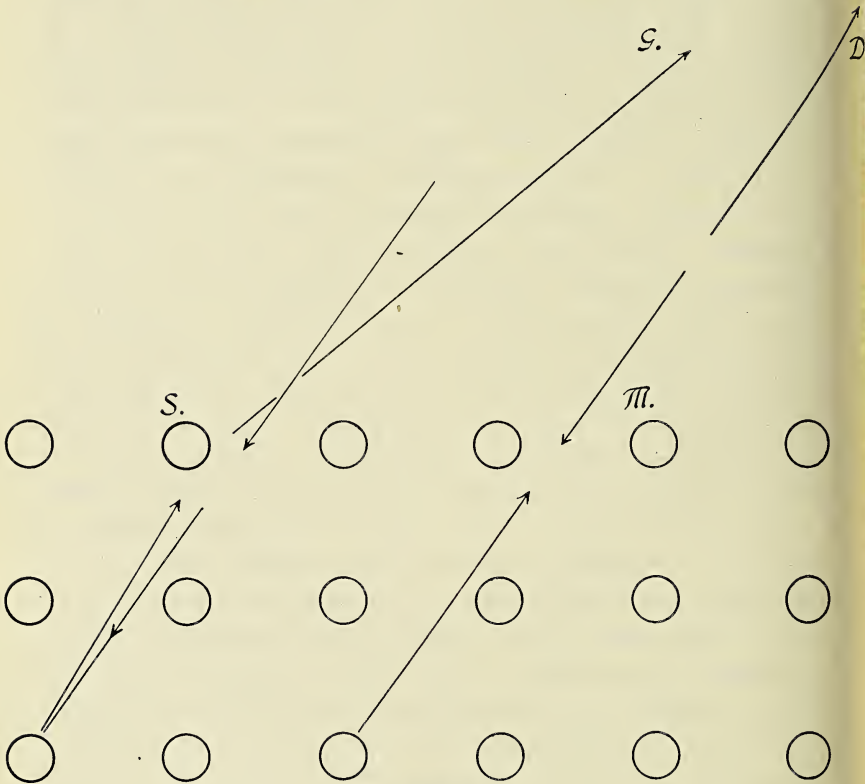


Fig. 2.

den Saturnringen reflektierten Lichtes zu erklären. Eine Theorie der Beugungserscheinungen an reflektierenden Nebelwänden wird eine Uebereinanderlagerung der Beugungserscheinungen des aus allen Richtungen aus dem Nebel herausgestrahlten Lichtes enthalten müssen, von denen aber die Intensität der in der Einfallsrichtung zurückgeworfenen

Strahlen ein Maximum ist. Dazu kommen noch folgende wesentlichen Unterschiede gegenüber den Voraussetzungen bei der Theorie der Höfe. Letztere Theorie kann annehmen, dass die beugenden Teilchen sich in einer Schicht befinden, die gegenüber den Abständen von Lichtquelle und Beobachter sehr dünn ist. Dagegen bei den Beugungserscheinungen des aus dem Nebel herausdringenden reflektierten Lichtes würden die einen Nebelteilchen Lichtquelle und die anderen Ursache der Beugung sein. Der Abstand zwischen Lichtquelle und beugenden Teilchen kann also keineswegs als gross angesehen werden. Ferner tritt in den diffus reflektierenden Nebelschichten Beugung ein sowohl beim Eindringen des Lichtes, als auch nach der Reflexion bei der Rückkehr der Strahlen. Vielleicht lassen sich die aus diesen Komplikationen entspringenden Erschwerungen der Theorie mathematisch überwinden und ergeben dann hoffentlich die noch fehlende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Beugungsringen auch bei der Reflexion an Nebelwänden.

Aufgelegte Schriften:

- Proceedings Amerik. Ac. of Arts and Sc. Bd. 45. Nr. 4—7. Boston 1910
Bureau Amer. Ethnology Bull. 38, 39, 48. Washington 1909.
American Naturalist. Bd. 44. Nr. 518—520. New York 1910.
Bull. of the seicutific Labor. Denison University. Vol. 14. Granville 1909.
Smithsonian miscellaneous Coll. Quarterly issue. Vol. 5, Part. 4.
Washington 1910. Part. of Vol. 54. Washington 1909.
Smithsonian Institution. Annual Raport 1908. Washington 1909.
Bull. New York public library XIV, 1—3. New York 1910.
Bull. Illinois state laboratory. Vol. VII. 10. Urbana 1908. Vol. VIII,
2—3 Urbana 1909.
Field Columbian Mus. Publ. 136. Chicago 1909.
Journal Elisha Mitchell sc. Soc. Vol. XXV, 3 u. 4. Chapel Hill 1909.
University Geol. Survey of Kansas. Vol. IX. Topeka 1908.
Missouri botanical garden. 20. Bericht. St. Louis 1909.
Canada Dep. of mines. Nr. 1059. Ottawa 1909.
Archivos do real Instituto Bacteriologico Camara Pestana. Tome III,
fasc. I. Lissabon 1910.
Les Mathématiques en Portugal. par Antonio Cabreira.
Università Perugia Annali facolta medicina. Serie III, Bd. 7, 3 u. 4. 1908.
Bd. 8, 1. u. 2. 1909.
Rendiconto Acad. Science Fisiche e Matematiche. Serie 3, Bd. XV, 8—12.
Neapel 1909.
Atti reale Acad. dei Lincei. Bd. XIX, Nr. 2—7. Rom 1910.
Atti Societa Toscana Science Nat. Bd. XII, 2 Hefte. Pisa 1899—01.
Bd. XVIII, Nr. 5 u. 6. Pisa 1909.
Mitteilungen Med. Fak. Univ. Tokyo. Bd. VIII, Nr. 3. Tokyo 1909.
Zeitschrift f. Naturwiss. Halle a.S. 81. Bd. (1909). Heft 5 u. 6. Leipzig 1909.
Jahrbücher d. nassauischen Vereins f. Naturkunde. 63. Jahrg. Wies-
baden 1910.
Verhandlungen d. k. k. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1910, Heft
9 bis 12. Wien 1910.
Sitzungsbericht d. Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. Math. phys. Klasse.
Jahrg. 1910, Abh. 5 bis 8, 9. München 1910.
Abhandl. d. Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. Math. phys. Klasse. 24. Bd.
dritte Abt. und 25. Bd. 4. Abhandl. München 1910.
Gedächtnisrede f. Carl v. Voit, Beilage zu d. Abh. d. Kgl. bayr. Akad.
d. Wiss. München 1910.
-

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

Nr 2

Februar

1912

In der Sitzung vom 14. Februar 1912 hielt Herr
A. Thiel den Vortrag:

Die Landoltsche Reaktion als Beispiel zur Demonstration der Grundlagen der chemischen Kinetik.

(Mit Experimenten.)¹⁾

Von den Teilgebieten der physikalischen Chemie ist das der chemischen Mechanik eins der wichtigsten. Es gehört dazu die Lehre vom chemischen Gleichgewicht (chemische Statik) und die von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit (chemische Dynamik oder Kinetik). Die hierunter fallenden Erscheinungen haben neben einer grossen theoretischen auch erhebliche praktische Bedeutung; denn die Kenntnis des Reaktionsverlaufes chemischer Prozesse und der Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit und Richtung von den Versuchsbedingungen sowie insbesondere von der Gegenwart fremder Stoffe (Katalyse) ist höchst wichtig für die Ausarbeitung rationeller synthetischer und analytischer Methoden.

Versuche, die zur Demonstration des bei chemischen Reaktionen zu beobachtenden gesetzmässigen Zusammenhanges zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Ver-

1) In abgekürzter Form vorgetragen.

suchsbedingungen dienen können, beanspruchen somit ein gewisses allgemeineres Interesse. Zur objektiven Vorführung vor einem grösseren Hörerkreise eignen sich jedoch nur sehr wenige Beispiele; unter ihnen ragt die Landoltsche Reaktion durch ihre Anschaulichkeit und die Schärfe der Erscheinungen hervor. Gleichzeitig bietet sie aber auch ein Beispiel für die Erfahrung, dass häufig sehr einfach aussehende Fälle sich bei näherer Betrachtung als äusserst kompliziert erweisen.

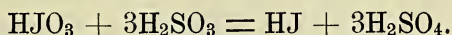
H. Landolt fand vor etwa 25 Jahren ¹⁾, dass die Oxydation der schwefligen Säure durch Jodsäure eine „Zeitreaktion“ ist, d. h. dass sie nicht momentan verläuft, wie viele Reaktionen in wässriger Lösung (die einfachen, echten Ionenreaktionen), sondern zu ihrem Ablaufe messbare Zeiten beansprucht. Er stellte durch eingehende Untersuchungen das Vorhandensein eines gesetzmässigen Zusammenhanges zwischen der Reaktionszeit und den Reaktionsbedingungen fest. In Uebereinstimmung mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes steigt die Reaktionsgeschwindigkeit (und fällt damit die Reaktionszeit) bei Erhöhung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer; auch Temperaturerhöhung bewirkt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der allgemeinen Erfahrung. Die Gegenwart fremder Säuren ist von sehr ausgesprochenem Einflusse auf die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes; die individuelle Wirkung der einzelnen Säuren ordnet sich nach der Reihenfolge ihrer Stärke und lässt den Schluss zu, dass im Sinne der Ionentheorie der gespaltene Anteil d. h. das Wasserstoffion die beobachtete Beschleunigung der Reaktion hervorruft. Diese Wirkung ist als Katalyse aufgefasst worden, womit allein freilich für die Erklärung der sehr auffallenden und z. T. unerwarteten Erscheinungen nicht viel gewonnen ist.

1) Berl. Akad. Ber. 1886, 1007; 1887, 21; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 19, 1317 (1886).

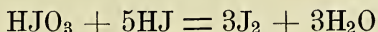
Ueber Versuche, in das noch ungenügend geklärte Gebiet Ordnung zu bringen, wird weiter unten berichtet werden.

Es soll nun an der Landoltschen Reaktion zunächst demonstriert werden, in welchem Sinne sich die Konzentration der Reagentien, die Temperatur und die Gegenwart von „Katalysatoren“ beim Reaktionsverlaufe geltend machen.

Die Hauptreaktion erfolgt zwischen der Jodsäure und der schwefligen Säure und lässt sich durch die Reaktionsgleichung ausdrücken:



Wenn alle schweflige Säure oxydiert ist, wirkt die im Ueber- schusse anzuwendende Jodsäure auf den entstandenen Jod- wasserstoff ein und setzt nach der Gleichung



Jod in Freiheit, dessen Auftreten schon in geringen Spuren an einer Bläuung der Flüssigkeit erkannt werden kann, wenn man dem Reaktionsgemisch von vornherein Stärkelösung zusetzt (Bildung der intensiv blauen Jodstärke). Dieser Umschlag in Blau, der namentlich bei schnellem Reaktions- verlaufe sehr scharf und überraschend eintritt, ist dann also das Zeichen für den Verbrauch der schwefligen Säure oder, was dasselbe ist, für die Beendigung der Hauptreaktion. Je früher bei Anwendung derselben Menge von schwefliger Säure die Bläuung eintritt, desto grösser ist die Geschwindig- keit der Hauptreaktion. Ein Mass für letztere liefert mithin die Beobachtung der Zeit, die von der Vermischung der Re- agentien bis zum Umschlage in Blau vergeht. Die reziproken Reaktionszeiten können geradezu als relative Reaktions- geschwindigkeiten angesehen werden, wenn von gleichen Mengen schwefliger Säure ausgegangen wird, allerdings nur unter der (sicherlich wenigstens bei wechselnden Volum- und Temperaturverhältnissen nicht streng erfüllten) Voraussetzung dass beim Umschlage die schweflige Säure in gleichem Masse (praktisch quantitativ) verbraucht ist. Für die katalysierte

Reaktion liefern ebenso die reziproken Reaktionszeiten die relativen Geschwindigkeitskonstanten¹⁾, desgleichen beim Studium des Temperatureinflusses.

Die in den folgenden Versuchen benutzte Jodsäurelösung war 0,1 m—n, ebenso die Lösung von schwefliger Säure (letztere nur ungefähr, nämlich 0,6 %ig inbezug auf SO₂). Die Stärkelösung wurde in der üblichen Weise ohne konservierende Zusätze bereitet (vgl. Beckurts, Die Methoden der Massanalyse, Braunschweig, 1910, S. 237) und überall, auch bei den weiter unten mitgeteilten Versuchen, in einer Menge von 5 ccm zugesetzt. Zu sämtlichen Versuchen darf nur destilliertes Wasser verwandt werden, da das gewöhnliche Leitungswasser durch seinen Gehalt an Carbonaten gelegentlich grobe Störungen hervorrufen kann. Die Versuche wurden stets so ausgeführt, dass das oxydierende Reagens, in den folgenden Versuchen also die Jodsäure, einerseits, die schweflige Säure nebst den erforderlichen Zusätzen anderseits in der gleichen Menge Lösungsmittel bereit gehalten wurden; im geeigneten Augenblicke wurde das Oxydationsmittel in die schweflige Säure gegossen — nie umgekehrt —, und durch energisches Umrühren für völlige Durchmischung gesorgt. Die genannte Art der Vermischung ist deswegen nötig, weil ein kleiner Fehler in der Menge der schwefligen Säure viel, eine Ungenauigkeit in der Menge des stets in erheblichem Ueberschusse vorhandenen Oxydationsmittels aber nur relativ wenig für die Reaktionszeit ausmacht; daher ist es ohne Bedeutung, wenn ein wenig von der ohnehin ziemlich verdünnten Oxydationsmittellösung beim Ausgiessen an der Wandung durch Benetzung hängen bleibt.

Eine Zusammenstellung reaktionskinetischer Demonstrationsversuche mit Hilfe der Landoltschen Reaktion gibt die Tabelle 1.

1) Vgl. A. A. Noyes, Z. physik. Chem. 19, 604 (1896).

Tabelle 1.

Versuch Nr.	HJO ₃ ccm	H ₂ SO ₃ ccm	Zusätze	Gesamtvolum ccm	Temp.	Reakt.-Zeit
1	10	10	—	500	16°	172"
2	50	10	—	500	16°	9"
3	10	10	—	100	16°	3 ¹ / ₄ "
4	50	10	—	500	0°	14"
5	10	10	2n HCl 5 ccm }	500	16°	13,5"
6	10	10	2n HCl 20 ccm }	500	16°	ca. 1"
7	10	10	n KJ 10 ccm }	500	16°	sof. Umschl.

Die Zeitmessung erfolgte bei den grossen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Hilfe eines auf Sekundentempo eingestellten Metronoms, bei längerer Versuchsdauer mit einer Stoppuhr.

Die Versuche 1 bis 3 demonstrieren den Einfluss der Konzentration. Wird bei gleicher Menge von schwefliger Säure und gleichem Volum die Konzentration der Jodsäure verfünffacht (Versuch 2), so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das rund Neunzehnfache. Die Konzentration beider Reagentien lässt sich ohne Veränderung der Menge der schwefligen Säure nur in der Weise verändern, dass das Gesamtvolum variiert wird. Auf diese Art ist in Versuch 3 die Konzentration der Jodsäure und der schwefligen Säure auf das Fünffache erhöht worden, was eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf den 53 fachen Wert gegenüber dem Grundversuche (Nr. 1) zur Folge hat.

Erniedrigung der Temperatur von 16° auf 0° bewirkt eine Verlängerung der Reaktionszeit von 9" auf 14" (Versuch 2 und 4). Beim Studium des Temperatureinflusses ist eine Erhöhung der Versuchstemperatur über 30° hinaus zu

vermeiden, weil dann die Empfindlichkeit der Jodstärke-reaktion merklich beeinflusst wird ¹⁾).

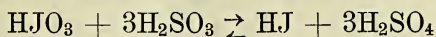
Die Versuche 5 und 6 veranschaulichen die katalytische Beschleunigung der Reaktion durch die Gegenwart von Säuren und zeigen gleichzeitig, dass mit der Konzentration des Katalysators auch die Beschleunigung wächst. Man kann derartige Versuche weiterhin dazu benutzen, um den Zusammenhang der Beschleunigung mit der Stärke der zugesetzten Säure (gleiche Konzentrationen der letzteren vorausgesetzt) zu demonstrieren, und aus den Ergebnissen den Schluss ziehen, dass die katalytische Wirkung im wesentlichen dem Wasserstoffion zukommt. Umgekehrt kann man auf der Grundlage der letzteren Auffassung die Landoltsche Reaktion zur Demonstration der Ionisations- und Stärkeverhältnisse verschiedener Säuren benutzen. Es lässt sich z. B. sehr leicht zeigen, dass Essigsäure unter gleichen Verhältnissen nur eine sehr geringe Beschleunigung ergibt, während die starken Mineralsäuren unter sich relativ geringe Unterschiede zeigen. Auf letztere ist weiter unten noch näher einzugehen. Von allen Säuren wirkt bei weitem am stärksten beschleunigend die Jodwasserstoffsäure, die in dieser Hinsicht unter den Mineralsäuren eine Sonderstellung einnimmt. Aber auch neutrale Jodide zeichnen sich durch ganz auffällige Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit aus, wie aus dem Versuche 7 hervorgeht. Auch diese Erfahrung wird noch besprochen werden.

Die bereits von Landolt beobachtete katalytische Beschleunigung der von ihm beschriebenen Reaktion durch Säuren wurde schon von W. Ostwald in einem Referate über die Landoltschen Arbeiten und bei Gelegenheit eigener Untersuchungen über ähnliche Phänome als sehr auffällig und noch unerklärt bezeichnet ²⁾. In der Tat gibt die eben

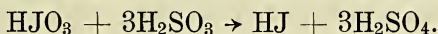
1) A. A. Noyes und A. A. Blanchard, Z. physik. Chem. 36, 17 (1901).

2) Z. physik. Chem. 1, 194 (1887); 2, 127; 128; 147 (1888).

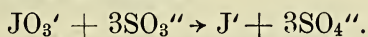
genannte Reaktionsgleichung keinen Anhalt für eine derartige dynamische Betätigung von Säuren. Wollte man die Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure als umkehrbar annehmen, so käme man zu dem Symbol



und hätte dann sogar eine Verlangsamung der Reaktion durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure wie von Jodwasserstoff zu erwarten, käme also zu einem der tatsächlichen Beobachtung gerade entgegengesetzten Resultate. Nun besitzt aber Schwefelsäure in verdünnter Lösung kein nachweisbares Oxydationsvermögen, sodass von einer Umkehrbarkeit der Reaktion nicht wohl die Rede sein kann, und unser Reaktionsschema vielmehr die Form erhalten muss



Nach dieser bleibt aber für eine beschleunigende Wirkung von Säuren ebenfalls kein Raum. Da überhaupt das Wasserstoffion das Wirksame ist, so tut man gut, die ganze Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise darzustellen, und kommt dann zu dem Ausdrucke



Auch hieraus ist jedoch die Möglichkeit einer Beschleunigung durch Wasserstoffion nicht abzuleiten, ebensowenig die noch viel stärkere durch Jodion. Man könnte im Gegenteil in der Zurückdrängung der Ionisation der relativ schwachen schwefligen Säure durch fremde Säuren (Verminderung der Konzentration des SO_3'') ein verlangsamendes Moment sehen.

Die Frage nach dem Wesen der „katalytischen“ Wirkung der Säuren bleibt also in jedem Falle noch offen, und in der bisher angenommenen Form lässt sich die Landoltsche Reaktion wohl zur Demonstration der wichtigsten Grundlagen der chemischen Kinetik benutzen, wie oben geschehen, ohne dass es jedoch nach dem gewöhnlichen Reaktionsschema möglich wäre, eine Erklärung für die so charakteristische Beeinflussung durch bestimmte Fremdstoffe (Säuren und Jo-

dide) zu geben. Der gegenwärtige Zustand ist also höchst unbefriedigend, zumal da es in vielen Fällen gelungen ist, das Wesen katalytischer Wirkungen auf die Eröffnung oder Ebnung eines bestimmten Reaktionsweges zurückzuführen (Uebertragungskatalyse). In solchen Fällen erwies sich also der Katalysator als nicht eigentlich inaktiv, sondern als latenter Reaktionsteilnehmer, der am Ende der Reaktion nur scheinbar unverändert, in Wirklichkeit quantitativ rückgebildet, vorgefunden wird. Sollte nicht Wasserstoffion ebenso wie Jodion in unserem Falle eine analoge Rolle als Reaktionsteilnehmer spielen?

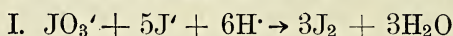
Dass die klassische Landoltsche Reaktion nicht schon längst von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet worden ist, muss geradezu wunderbar erscheinen, weil in der Folgezeit eine grosse Zahl von Untersuchungen eine Menge von Material geliefert hat, das sich zur Erklärung jener merkwürdigen Erscheinungen heranziehen lässt. Man kann nur annehmen, dass die Landoltsche Reaktion bzw. die über ihr Wesen noch herrschende Unklarheit in Vergessenheit geraten ist, wozu vielleicht die etwas unübersichtliche Darstellung der Versuchsergebnisse in den Originalarbeiten beigetragen haben mag. Es soll nun im folgenden versucht werden, auf Grund neuerer Erfahrungen für den Mechanismus der Landoltschen Reaktion eine Form zu finden, die auch der Säure- und Jodidkatalyse Rechnung trägt. Hierzu muss vor allen Dingen die Theorie der Stufen- bzw. Folgereaktionen herangezogen werden. In einer grossen Zahl sehr verschiedenartiger Fälle ist übereinstimmend festgestellt worden, dass polymolekulare Reaktionen in der Regel einen viel einfacheren Reaktionsverlauf nehmen, als der nächstliegenden Reaktionsgleichung entspricht. Auf die umfangreiche Literatur kann hier nicht im einzelnen eingegangen werden; das soll bei anderer Gelegenheit geschehen, nämlich sobald die in Aussicht genommenen eingehenden Untersuchungen, deren Plan im folgenden angedeutet ist, durchgeführt sein werden.

Ganz allgemein sei nur darauf hingewiesen, dass nach den Ergebnissen zahlreicher reaktionkinetischer Untersuchungen die Natur gewissermassen das Bestreben hat, einen Reaktionsweg möglichst niedriger Ordnung zu befolgen. Die aus den Versuchsergebnissen errechneten Geschwindigkeitskonstanten weisen in der Regel auf die Beteiligung einer viel kleineren Zahl von Molekeln hin, als nach der gewöhnlichen Reaktionsgleichung zu erwarten ist. Man kann diese Tatsache so verstehen, dass die Wahrscheinlichkeit eines örtlichen Zusammentreffens zahlreicher Molekeln in der richtigen Kombination und in günstiger Lage — an das im Sinne der kinetischen Theorie der Fortschritt der betreffenden Reaktion gebunden ist — kleiner ist, als die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Ereignisses für eine kleinere Zahl von Molekeln, deren Zusammentritt zu einer Zwischenreaktion führt. Letztere kann dabei Produkte liefern, an die man von vornherein nicht denkt, da sie wegen geringer Beständigkeit nur wenig bekannt sind. Eben diese Eigenschaft kann sie aber zu einer ausschlaggebenden Rolle für den Fortschritt der Reaktion befähigen. Der weitere Reaktionsverlauf kann sich in Form relativ rasch verlaufender Folgereaktionen abspielen, die aber auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nicht oder nur in untergeordneten Grade von Einfluss sind, weil das eigentliche Reaktionstempo von der langsameren Vorreaktion angegeben wird. Durch die Annahme, dass derartige Reaktionen in mehreren Stufen erfolgen, lässt sich die Erniedrigung der Reaktionsordnung in manchen Fällen befriedigend erklären.

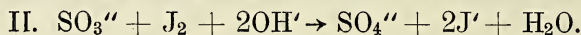
Auch die Landoltsche Reaktion kann man nun, zunächst ohne Rücksicht auf eine etwaige Erniedrigung der Ordnung, in verschiedene Reaktionsstufen zerlegen und versuchen, ob sich damit etwas für die Erklärung ihrer Eigentümlichkeiten erreichen lässt. Wir wollen, um das Bild nicht unnötig zu komplizieren, zunächst nur zwei solcher Teilreaktionen annehmen, obwohl die an erster Stelle zu nennende

sicher selbst wieder noch in verschiedene Reaktionsstufen zerfällt.

Wir wählen aus bestimmten, sogleich noch näher anzugebenden Gründen als Hauptreaktion die nach dem Schema



verlaufende, als Folgereaktion dagegen die Reaktion



Wir machen ferner die Annahme, dass Reaktion I, die man einfach auch als Reduktion der Jodsäure durch Jodwasserstoff zu Jod und Wasser bezeichnen kann, relativ langsam, II. dagegen, die Oxydation der schwefligen Säure durch Jod zu Schwefelsäure, unvergleichlich viel schneller verläuft. Diese Annahme ist nicht so willkürlich, wie sie auf den ersten Blick erscheinen mag. Schon durch den Augenschein kann man sich, wenn auch nur qualitativ davon überzeugen, dass in der Tat die Einwirkung von Jod auf schweflige Säure (z. B. bei der Titration) überaus rasch vor sich geht. Andererseits liegen sehr ausführliche Untersuchungen über die Reaktion zwischen Jodwasserstoff einerseits und den Oxysäuren der Halogene andererseits und ihre Abhängigkeit von der Gegenwart von Säuren vor, aus denen sich ganz analoge Beziehungen ergeben, wie bei der Landoltschen Reaktion¹⁾. Auch hier handelt es sich um relativ langsame Reaktionen, die gleichfalls zur Demonstration der Grundgesetze der Reaktionskinetik benutzt werden können²⁾. Es liegt daher der Schluss nahe, dass das Tempo der Reaktion in beiden Fällen von der gleichen Grundreaktion angegeben wird, und dass bei der Landoltschen Reaktion die schweflige Säure nur das freigemachte Jod fortwährend wegschafft und erst dann in Erscheinung treten lässt, wenn sie

1) W. Ostwald, Z. physik. Chem. 2, 127 (1888). O. Burchard, Z. physik. Chem. 2, 796 (1888) u. a.

2) A. A. Noyes und A. A. Blanchard, Z. physik. Chem. 36, 15 (1901).

selbst verbraucht ist. Ob die hier gemachten Annahmen das Wesen der Sache treffen, wird eine genauere Prüfung ergeben, die einerseits in einer Durchrechnung des Messungsmaterials an der Landoltschen wie an der Jodid-Jodat-Reaktion, anderseits in einer Untersuchung der Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure bestehen wird.

Vorderhand lässt sich jedenfalls mit Hilfe der oben genannten Annahmen die ausserordentliche Beschleunigung — zunächst qualitativ — gut erklären, welche die Landoltsche Reaktion durch Wasserstoffion wie durch Jodion erfährt. Beide Ionenarten sind ja an der Hauptreaktion direkt beteiligt und noch dazu mit hoher Molekelzahl, was den Einfluss ihrer Konzentration noch erhöht. Die Folgereaktion (II.) würde allerdings durch Wasserstoffion verlangsamt werden, entsprechend der Zurückdrängung der Ionisation der schwefligen Säure und namentlich der Verminderung der Hydroxylionkonzentration. Doch scheint unter gewöhnlichen Verhältnissen ihre Geschwindigkeit immerhin so gross zu sein, dass alles gebildete Jod praktisch momentan verbraucht wird, und die Gesamtreaktion in dem Tempo fortschreitet, das die langsamere Reaktion I. angibt. Beide Reaktionen sind als nicht umkehrbar angenommen worden; dementsprechend wird der Reaktionsverlauf durch einen einfachen Pfeil angedeutet. Für die Reaktion II. kann man diese Annahme in verdünnter Lösung als streng richtig, für I. als der Wahrheit mindestens sehr nahe kommend gelten lassen.

Gegen die Einführung des Reaktionsschemas I. und II. kann der Einwand erhoben werden, dass, wenn die Oxydation der schwefligen Säure durch Jodsäure nur in der genannten Reihenfolge, also indirekt, erfolgen soll, sie eigentlich überhaupt nicht eintreten sollte, wenn Jodsäure und schweflige Säure allein zusammengebracht werden. Denn da dann ja noch kein Jodion vorhanden ist, fehlt die Vorbedingung für die Reaktion I. Dieser Einwand ist allerdings berechtigt, und man kann nicht umhin, die Möglichkeit auch einer direkten

Reaktion zwischen JO_3' und SO_3'' zuzugestehen. In den Anfangsstadien der Reaktion bildet dieser Prozess dann die ersten Spuren von Jodion, das in dem Masse, wie seine Konzentration zunimmt, sich mehr und mehr an der Reaktion beteiligt, sodass, vermutlich sehr bald, in den weiteren Reaktionsstadien die Reaktion I. nicht nur neben der direkten Reaktion verläuft, sondern diese zunehmend verdrängt. Unter Mitwirkung der Reaktion II. reichert sich ja das Jodion gewissermassen autokatalytisch an. Hand in Hand damit nimmt auch die Konzentration des Wasserstoffions zu, weil aus der schwachen schwefligen Säure die starke Schwefelsäure entsteht. Die Reaktion beschleunigt sich also in ihrem Verlaufe selbst, und darin liegt eine erhebliche Komplikation des ganzen Prozesses, falls, wie das die Regel ist, die Reaktion nicht in Gegenwart grosser Säurekonzentrationen und bei praktisch konstanter Jodidkonzentration verläuft.

Weiterhin bedarf die Annahme einer Begründung, dass als eigentliche Reaktionsteilnehmer die Ionen anstatt der ungespaltenen Säuren auftreten. Sie ist einmal darin gegeben, dass die beschleunigende Wirkung der Säuren auf die Jodid-Halogenat- wie auf die Landoltsche Reaktion in unzweifelhaftem Parallelismus mit der Stärke der Säuren, d. h. also mit der Wasserstoffionenkonzentration, steht. Ausserdem aber hat sich ganz unzweideutig feststellen lassen, dass die Reaktionstendenz, im Falle der Oxydationsmittel also die oxydierende Kraft, sich nicht nur schätzen und vergleichen, sondern quantitativ bestimmen lässt durch Messung des elektrochemischen Potentials. Hier hat sich nun für sauerstoffabgebende Oxydationsmittel vom Typus der Jodsäure das Resultat ergeben, dass das Oxydationspotential durch Vermehrung der Wasserstoffionkonzentration erhöht wird. Die oxydierende Wirkung und ihre Steigerung durch Ansäuern ist also elektrochemischer Natur, soweit wässrige und zwar genüge nd verdünnte Lösungen in Frage kommen, und da wir es hier mit derartigen Fällen zu tun haben, können wir

mit vollem Rechte als Träger der oxydierenden Wirkung die Ionen ansehen. Ganz analoge Schlüsse lassen die Messungen an Reduktionsmitteln zu. Dass in anderen Fällen oxydierende oder reduzierende Wirkungen auch unabhängig von der Anwesenheit von Ionen angenommen werden müssen, berührt unsere Beispiele nicht. Im besonderen Falle der Jodsäure ist wohlbekannt, dass die wässerigen Lösungen ihrer Neutralsalze keine oxydierende Wirkung auf Jodide ausüben. Beim Ansäuern tritt Oxydation unter Säureverbrauch ein, eine Tatsache, die bekanntlich für die Analyse, insbesondere für die Massanalyse, in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung ist.

Wir hatten der Einfachheit halber zunächst angenommen, dass die Reaktion I. in einem Zuge, ohne Zwischenstufen, verläuft. Das ist sicher nicht der Fall. Aus den reaktionskinetischen Messungen an der Jodid-Jodatreaktion ergibt sich die Notwendigkeit, auch hier mindestens zwei Reaktionsstufen anzunehmen. Wir werden also in Wahrheit die langsamste dieser Teilreaktionen als massgebend für das Tempo auch der Landoltischen Reaktion anzusehen haben. Dadurch werden aber unsere Betrachtungen über den Mechanismus der letzteren nur unwesentlich modifiziert, denn wir setzen nun einfach an Stelle der Reaktion I. den ganzen Komplex von nicht genauer bekannten Teilreaktionen, auf den wir dieselben Ueberlegungen hinsichtlich der beschleunigenden Wirkung von H^+ und J' anwenden können.

Dagegen sprechen andere Tatsachen dafür, dass bei der Landoltischen Reaktion in Anwesenheit bestimmter Fremdstoffe gewisse Zwischenreaktionen eine Rolle spielen müssen. Denn die Wirkung der starken Mineralsäuren ordnet sich nicht streng nach der Stärke. Die Wirkung steigert sich vielmehr ganz unverhältnismässig in der Reihenfolge Schwefelsäure $\rightarrow$ Salpetersäure $\rightarrow$ Salzsäure $\rightarrow$ Bromwasserstoff. Dass Jodwasserstoff als Reaktionsteilnehmer in zweifachem Sinne (H^- und J' -Wirkung) eine Ausnahmestellung, wie schon oben erwähnt, einnimmt, ist anderseits nunmehr durchaus erklärlich.

Die Verschiedenheiten der Säurewirkung sind an den Versuchen der Tabelle 2 zu erkennen.

Tabelle 2.

Mischung wie Tabelle 1 Nr. 1.	Temperatur 14,7°.	
Versuch Nr.	Zusatz	Reaktionszeit
1	—	190"
2	5 ccm 2n HCl	15"
3	5 ccm 2n HNO ₃	22"
4	5 ccm 2n H ₂ SO ₄	29"
5	{ 5 ccm 2n HCl + 10 ccm 2n KCl }	10"
6	{ 5 ccm 2n HCl + 10 ccm 10 % KBr }	3"

Aehnliche Verhältnisse sind schon von Burchard¹⁾ bei der Jodid-Jodat-Reaktion gefunden und als Hinweis auf die intermediäre Entstehung freien Halogens (Chlor, Brom) gedeutet worden. Auch in dieser Hinsicht also zeigt sich ein enger Zusammenhang zwischen der Landoltschen Reaktion und der von uns als erste Stufe angenommenen Teilreaktion. Besonders beachtenswert ist der Einfluss weiterer Vermehrung der Chlorionkonzentration bei gleichem Säuregehalt (Versuch 5).

Es war nun fernerhin von Interesse, festzustellen, ob die obigen Ansichten über das Reaktionsschema der Landoltschen Reaktion sich in Uebereinstimmung mit weiteren Konsequenzen der Anschauungen über die elektrochemische Wirkung von Oxydationsmitteln befinden. Diese verlangen nämlich, dass die im Oxydationspotential der Messung zugängliche oxydierende Kraft eines Oxydationsmittels, das keinen Sauerstoff abgibt, durch die Gegenwart von Wasserstoffion nicht verändert wird, im Gegensatze zu der sauerstoffabgebender Oxydationsmittel, wie z. B. Jodsäure. Entsprechend der unveränderten Reaktionstendenz war für solche

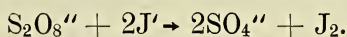
1) Z. physik. Chem. 2, 838 (1888).

Substanzen auch keine Beschleunigung einer auf ihrer Wirkung beruhenden Reaktion durch Säure zu erwarten. Wenn also bei der Landoltschen Reaktion entsprechend unserer Annahme geschwindigkeitsbestimmend eine Vorreaktion ist, die in der Oxydation von Jodion zu Jod besteht, so müssen analoge Reaktionen mit nicht sauerstoffabgebenden Oxydationsmitteln gegen Säurezusatz unempfindlich sein. Dieser Nachweis ist in der Tat gelungen.

Die von Price¹⁾ studierte Oxydation von Jodion durch Persulfation gehört zu dem für das gesuchte Analogon erforderlichen Typus von Reaktionen. Die oxydierende Wirkung des Persulfats kann man als einfache Abgabe positiver Ladungen auffassen im Sinne des Schemas



Die Oxydation des Jodions durch Persulfation erfolgt dann nach



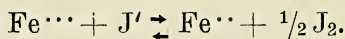
Für eine Beteiligung des Wasserstoffions bleibt also gar kein Raum. In der Tat fand Price, dass die Gegenwart von Säuren praktisch ohne Einfluss ist. Auch erwähnt er kurz die Beobachtung, dass bei Zusatz von schwefliger Säure nicht eher Jodausscheidung eintritt, als bis alle schweflige Säure verbraucht ist; andererseits reagieren Persulfat und schweflige Säure bei Abwesenheit von Jodiden nur langsam miteinander. Nach alledem ist eine Mischung von Persulfat, Jodid und schwefliger Säure vortrefflich geeignet, als das gesuchte, säureunempfindliche Analogon zur Landoltschen Reaktion zu dienen. Ein Versuch bestätigte die Erwartung.

Es wurde eine Mischung von 50 ccm 0,055 m — n Kaliumpersulfat, 20 ccm n Kaliumjodid, 10 ccm 0,01 m — n schwefliger Säure und 5 ccm Stärkelösung in einem Gesamtvolum von 105 ccm in derselben Weise, wie bei der Landoltschen Reaktion beschrieben, zur Reaktion gebracht und zwar einmal

1) Z. physik. Chem. 27, 474 (1898).

mit, das andere Mal ohne Säurezusatz (20 ccm 2n HCl). Die Versuchstemperatur war 16°. Im ersten Falle erfolgte Bläuung nach 33, im zweiten nach 29 Sekunden. Trotz des sehr bedeutenden Unterschiedes in der Wasserstoffionkonzentration (Steigerung auf etwa das 400 Fache) ist also die Reaktionszeit sehr nahe konstant geblieben. Das Ergebnis darf als Stütze für die oben auseinandergesetzte Annahme der Existenz bestimmter Reaktionsstufen bei der Landoltschen Reaktion angesehen werden.

Als weiteres Beispiel der gleichen Art schien die Oxydation schwefliger Säure durch Ferrisalze geeignet. Diese Reaktion verläuft bei Abwesenheit von Jodiden ebenfalls sehr träge und wird durch Jodidzusatz ausserordentlich beschleunigt. Auch hier ist die analoge Vorreaktion, die Oxydation von Jodiden durch Ferrisalz, bereits gut bekannt, und es zeigte sich, dass deren Eigentümlichkeiten¹⁾ sich im Verlaufe der der Landoltschen entsprechenden Gesamtreaktion widerspiegeln. Die Reaktion zwischen Ferriion und Jodion verläuft in diesem Sinne:



Obwohl sie also deutlich umkehrbar ist, kann man doch für die Praxis einfach mit dem Reaktionsverlauf von links nach rechts rechnen, da das Gleichgewicht sehr zu gunsten der Produkte der rechten Seite liegt. Auch hier geht Wasserstoffion in die Reaktionsgleichung nicht ein, ist eine Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Säure also nicht zu erwarten. Dass gleichwohl eine merkliche Säureempfindlichkeit an der reinen Vorreaktion wie an dem Analogon zur Landoltschen konstatiert wurde (über letzteres s. unten), erklärt sich aus der Hydrolyse der Ferrisalze, die eine erhebliche Verminderung der Ferriionkonzentration bewirkt und durch

1) Vgl. K. Seubert und Mitarbeiter, Z. anorg. Chem. **5**, 334; 411 (1894); **7**, 137; 393 (1894); **9**, 212 (1895). A. Schükarew, Z. physik. Chem. **38**, 353 (1901).

Säure zurückgedrängt wird ¹⁾. Jedenfalls ist aber die Säureempfindlichkeit mit derjenigen der Landoltschen Reaktion nicht zu vergleichen. Ausserdem zeigen sich hier Einflüsse, die eine andere Ursache haben müssen, wie gelegentlich der Besprechung der weiter unten mitgeteilten Versuchsergebnisse dargetan werden wird.

Die Abhängigkeit der Reaktionszeit von Säure- und Jodidgehalt sowie von der Temperatur geht aus den Werten der Tabelle 3 hervor. Als Oxydationsmittel diente überall Eisenammoniumalaun (50 ccm einer für Fe^{III} 0,3 m—n Lösung; die schweflige Säure war 0,1 m—n und überall in einer Menge von 10 ccm vorhanden; die zugesetzte Kaliumjodidlösung war 1n, die Salzsäure 2n; das Gesamtvolum betrug stets 100 ccm, worunter 5 ccm Stärkelösung waren. Die Vermischung erfolgte genau wie bei der Landoltschen Reaktion, d. h. durch Eingiessen der Eisenlösung in die Mischung der übrigen Reagentien.

Wie man sieht, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich mit wachsendem Jodidgehalt (für Verdoppelung des letzteren auf etwa das Fünffache — 705:137 Sekunden). Anderseits äussert sich auch der Einfluss der Zurückdrängung der Hydrolyse in der Beschleunigung der Reaktion durch den Salzsäurezusatz. Wenn man aber bedenkt, dass die hydrolysierte Menge in der vorliegenden Konzentration des Ferrisalzes schätzungsweise ²⁾ etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge ausmachen dürfte, so kommt man selbst unter der sicherlich unzutreffenden Annahme einer quantitativen Aufhebung der Hydrolyse zu einem Missverhältnis zwischen der erwarteten und der beobachteten Säurewirkung, denn die Reaktionszeit sinkt auf etwa $\frac{2}{5}$ durch Zufügung von nur 10 ccm Salzsäure. (Es sind hier die Werte für 0° zugrunde gelegt.) Dieses Verhalten muss den Eindruck erwecken, dass hier

1) Siehe hierüber F. W. Küster, Z. anorg. Chem. II, 165 (1896).

2) Vgl. F. W. Küster, Z. anorg. Chem. II, 167, 170 (1896).

Tabelle 3.

Temperatur C°	Z u s ä t z e		
	10 ccm KJ	10 ccm HCl + 10 ccm KJ	10 ccm HCl + 5 ccm KJ
	R e a k t i o n s z e i t (S e k u n d e n)		
0	350	137	705
9	77	—	—
10	—	35	160
12,3	—	—	88
12,5	47	—	—
13,4	—	16	—
14,3	41	—	—
14,6	—	13	61
15	37	—	56
17,7	—	—	42
18,3	22	8,5	—
20	19	5,5	31
20,5	—	5	—
21,7	17	—	—
22,3	—	—	20
25	—	3	11
32,6	5,5	—	—

noch andere Einflüsse ausser der Hydrolyse mitsprechen. Eine die Beschleunigung erklärende Beteiligung des Wasserstoffions an der Reaktion ist unwahrscheinlich, dagegen kann die Natur der ausser dem Ferriion in der Lösung vorhandenen Ionen von Bedeutung sein. Das wird durch die in der Tabelle 4 enthaltenen Ergebnisse bestätigt.

Tabelle 4.

Je 50 ccm 0,3 m—n Ferrisalzlösung, 10 ccm schweflige Säure 0,1 m—n, 10 ccm Jodkaliumlösung 1n, 5 ccm Stärke, Gesamtvolum 100 ccm, Temperatur 15°.

Reaktionszeit (Sekunden)	A r t d e s F e r r i s a l z e s		
	Sulfat (Alaun)	Chlorid	Nitrat
	37	2,5	unmessbar kurz

Diese Unterschiede lassen sich durch die verschiedenen Hydrolysengrade allein nicht erklären. Insbesondere ist die grosse Verschiedenheit von Chlorid und Nitrat trotz praktisch gleicher Stärke der betreffenden Säuren auffallend. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, dass die Verringerung der Ferriionkonzentration in der Reihe Nitrat $\rightarrow$ Chlorid $\rightarrow$ Sulfat, auf die nach den Ergebnissen der obigen Tabelle geschlossen werden muss, wenigstens zu einem recht erheblichen Teile durch Komplexbildung veranlasst wird. Für das Chlorid ergibt sie sich schon aus der individuellen Farbe; für das Sulfat ist Komplexität aus anderweitigen, sehr triftigen Gründen anzunehmen.

So kann es denn nicht auffallen, dass verschiedene Säuren ausser dem der Hydrolyse entgegenwirkenden, gemeinsamen Einflusse des Wasserstoffions auch noch eine zweite, dem Anion zukommende Wirkung äussern. Wir haben also Superposition zweier verschiedener Phänomene, die beide für die Konzentration des Ferriions von Bedeutung sind und darum für die Reaktionsgeschwindigkeit in Frage kommen. Die folgende Tabelle 5 gibt eine Zusammenstellung von Versuchsergebnissen, die derartige Verhältnisse erkennen lassen.

Die Betrachtung der Tabelle 5 lehrt, dass der Zusatz von Salzsäure zum Ferrisulfat viel energischer wirkt als der einer äquivalenten Menge von Schwefelsäure; das ist ja allerdings wegen der etwas grösseren Stärke der Salzsäure und des dadurch veranlassten stärkeren Hydrolysenrückgangs zu erwarten. Die Grösse des Unterschieds ist aber nur auf Grund der Annahme verständlich, dass Hand in Hand mit der Verdrängung der Schwefelsäure aus dem Ferrisalz (im Sinne der Ionentheorie: Bildung primären Sulfations) eine Abnahme der Komplexität erfolgt, die zu einer erheblichen Erhöhung der Ferriionkonzentration führt. Dass vielleicht noch ein weiteres Moment dabei wirksam ist, soll noch weiter unten erörtert werden.

Tabelle 5.

Je 50 ccm Ferrisalz 0,3 m—n, 10 ccm KJ 1n, 5 ccm Stärke.

Versuch Nr.	Zusatz (2n Säure)	Reaktionszeit (Sekunden)
a) Sulfat (Alaun); 5 ccm H_2SO_3 0,1 m—n; Temperatur 14,5°. Gesamt- volum 100 ccm.		
1	—	34
2	10 ccm HCl	7
3	10 ccm H_2SO_4	18
b) Chlorid; 10 ccm H_2SO_3 0,1 m—n; Temperatur 15,5°. Gesamt- volum 500 ccm.		
4	—	23
5	10 ccm HCl	22
6	20 ccm HCl	27
7	10 ccm HNO_3	26
8	20 ccm HNO_3	34

Auch die Schwefelsäure beschleunigt etwas mehr, als zu erwarten wäre. Möglicherweise bildet auch die schweflige Säure relativ ionenarme Ferrikkomplexe ¹⁾, die durch die Zurückdrängung der Ionisation der schwefligen Säure infolge des Schwefelsäurezusatzes weitgehend zerstört werden. Das würde ein neues, die Sachlage komplizierendes Moment sein.

Sehr überraschend sind die Resultate der Reihe b. Man sollte allerdings erwarten, dass ein Zusatz von Salzsäure zum Chlorid nicht nennenswert beschleunigend wirkt; denn zur hydrolysenbeschränkenden Wirkung gesellt sich die entgegengesetzt gerichtete des Ionisationsrückganges des Ferrichlorids und der Zunahme der Chlorionkomplexe. Die Ergebnisse der Versuche 4 bis 6 müssen jedoch auch im Hinblick darauf befremden. Noch merkwürdiger sind die Resultate von 7 und 8.

1) Farbe des Ferrisulfits!

Die Salpetersäure kann keine Wirkungen haben, die eine Verminderung der Ferriionkonzentration bedingen, sondern im Gegenteil hier nur ionisationsfördernd wirken. Trotzdem ist eine merkliche Verlangsamung der Reaktion festgestellt. Wichtig ist zur Konstatierung dieser Tatsache, dass die benutzte Salpetersäure durch Auskochen vorher von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs befreit wird. Spuren von salpetriger Säure lassen die Reaktionsgeschwindigkeit rapide in die Höhe schnellen. So sank die Reaktionszeit bei der in Versuch 8 benutzten Mischung durch Zugabe eines winzigen Körnchens von Kaliumnitrit auf $1\frac{1}{2}$ Sekunden.

Jedenfalls ist durch die ganz unerwartete Verlangsamung der Reaktion durch Salpetersäure der Nachweis geliefert, dass hier noch ein weiterer Einfluss massgebend sein muss, bei dem die Konzentration des Ferriions keine Rolle spielt. Der hier mitgeteilte Fall ist wohl auch der einzige bisher beobachtete, in dem Säure eine Verlangsamung einer Oxydationsreaktion der vorliegenden Art herbeiführt. Auch diese Erscheinung ist aber erklärlich. Sauerstoffaufnehmende Reduktionsmittel reagieren energischer in alkalischer als in saurer Lösung, und ein solches haben wir ja hier in Gestalt der schwefligen Säure vor uns. Wenn also das Oxydationsmittel (wie das Ferriion) säureunempfindlich ist, ist die Entfaltung einer hemmenden Säurewirkung auf eine Reaktion von der Art der vorliegenden ganz gut denkbar. Wir kommen also zu dem Schlusse, dass in solchen Fällen die Geschwindigkeit der Folgereaktion (Oxydation der schwefligen Säure durch Jod) nicht mehr so unvergleichlich viel grösser ist als die der Vorreaktion, ja dass sie sogar genügend verlangsamt erscheint, um das Tempo der Gesamtreaktion mit angeben zu können. Wir haben also eine dritte Art von Säurewirkung, auf einer Zurückdrängung der Ionisation der schwefligen Säure und der Verminderung der Konzentration des Hydroxylions beruhend. Das Bild wird mithin immer komplizierter.

Dass für gewöhnlich die Folgereaktion für den Gesamtverlauf nicht als geschwindigkeitsbestimmend in Frage kommt, geht aus einer weiteren Beobachtung hervor, die bei Versuchen mit verschiedenen Mengen von schwefliger Säure gemacht wurden. Als je 50 ccm 0,3 m — n Ferrichloridlösung + 10 ccm 1n KJ + 5 ccm Stärke + 10 ccm 2n HCl in einem Gesamtvolum von 100 ccm einmal mit 10 ccm, das andere Mal mit 5 ccm 0,1 m — n schwefliger Säure zur Reaktion gebracht wurden, erfolgte der Farbumschlag im ersten Falle nach 10, im zweiten nach 5 Sekunden. Das ist aber ein Ergebnis, das mit der Annahme einer Beteiligung der schwefligen Säure an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion ganz unvereinbar wäre. Eine einfache Rechnung zeigt, dass, wie man auch die Ordnung der Reaktion ansetzen mag, der Verbrauch der doppelten Menge eines Reaktionsteilnehmers bis zu dem gleichen absoluten Betrage niemals doppelt so lange dauern kann als derjenige der einfachen Menge. Rein qualitativ ergibt das ja schon die Ueberlegung, dass die Reaktion in den Stadien höherer Konzentrationen ungleich rascher verläuft, als in denen niederer, dass also die Konzentration von dem doppelten Betrage auf den einfachen in viel kürzerer Zeit sinken muss als von dem einfachen auf einen dem Werte Null praktisch genügend nahe liegenden Betrag. Experimentell lässt sich das auch an der von Noyes¹⁾ untersuchten Reduktion von Ferrichlorid durch Zinnchlorür zeigen, indem man die Färbung mit Rhodanion als Mass für die Menge noch unverbrauchten Ferriions benutzt. Ein geeignetes Mischungsverhältnis ist z. B. für praktisch vollständigen Verbrauch von Ferriion durch überschüssiges Stannoion:

5 bzw. 10 ccm 0,03 m — n FeCl_3 + 10 ccm $\frac{1}{3}$ m — n SnCl_2 + 25 ccm 2n HCl bei einem Gesamtvolum von 60 ccm. Das Verhältnis der Reaktionszeiten hängt natürlich von der

1) Z. physik. Chem. 16, 546 (1895); 21, 16 (1896).

Wahl des Reaktionsendpunktes ab. In jedem Falle lässt sich aber leicht zeigen, dass das Abblassen der eisenreicheren Lösung auf den Anfangston der eisenärmeren viel rascher vor sich geht, als die praktisch vollständige Entfärbung der letzteren. Hier ist eben das im Verlaufe der Reaktion verbrauchte Ferriion wirklich Teilnehmer an dem Vorgange, dessen Geschwindigkeit direkt bestimmt wird, und man wird aus dem abweichenden Verhalten der Reaktion zwischen Fe^{+++} , J' und SO_3'' schliessen müssen, dass letzteres, das ja aus dem Reaktionsgemisch praktisch vollständig verschwindet, an dem für das Tempo der Gesamtreaktion bestimmenden Vorgange nicht beteiligt ist, weil die Reaktion bei praktisch unveränderter Konzentration von Fe^{+++} und J' praktisch konstant bleibt; denn das ist doch schliesslich der Sinn der Tatsache, dass die Reaktionszeit der Menge der schwefligen Säure proportional ist.

Immerhin ist in unserem Beispiele zu berücksichtigen, dass die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure an sich wieder gewisse Komplikationen schafft, indem in gewissem Grade die Komplexbildung begünstigt wird. Wie weit sich dieser Einfluss ausschliessen lässt, und wie dann Reaktionszeit und Menge der schwefligen Säure in Zusammenhang stehen, soll durch noch nicht abgeschlossene weitere Untersuchungen festgestellt werden. Auch die Anwendung des gleichen Untersuchungsprinzips auf die vermutliche Folge-reaktion der Landoltschen Reaktion liegt im Bereiche der beabsichtigten weiteren Versuche.

Zu den bisher erörterten drei Möglichkeiten eines Einflusses der Säuren auf die Geschwindigkeit des Ferrisalz-analogons zur Landoltschen Reaktion gesellt sich endlich noch eine vierte.

Versuche mit Ferrinitrat, Jodkalium und schwefliger Säure unter Zusatz verschiedener Säuren und Salze hatten das folgende Resultat. Wurde einer bestimmten Mischung, die in 24,5 Sekunden umschlug, die gleiche Anzahl von

Aequivalenten verschiedener Säuren für sich oder in Mischung mit äquivalenten Mengen der angegebenen Salze zugefügt, so ergaben sich für Zusatz von

	HNO_3	HCl	H_2SO_4	$(\text{HNO}_3 + \text{KCl})$	$(\text{HNO}_3 + \text{KBr})$
als Reakt.-Zeit.	27"	38"	230"	33"	21"

Ausser der uns schon bekannten Verzögerung durch das Wasserstoffion bei der Salpetersäure und die gleichzeitige durch Komplexbildung bei Anwesenheit von Chlorion und von Sulfation, zu der sich bei dem letztgenannten noch ein gewisser Mehrbetrag der Hydrolyse addiert, erkennen wir eine neue Erscheinung in dem Verhalten des Bromids, das eine ausgesprochene Beschleunigung bewirkt. Wir werden sogleich an das eigenartige Verhalten der Halogenionen bei der Landoltschen Reaktion bzw. ihrer Vorreaktion erinnert und werden wohl auch hier nicht umhinkönnen, der Möglichkeit der Entstehung auch anderer Halogene als Jod einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zuzugestehen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die genauere Prüfung auch anscheinend einfacher Reaktionen, wie im Falle des Ferrisalzanalogs zur Landoltschen Reaktion, recht komplizierte Verhältnisse aufdecken kann. Umsoweniger ist es dann zu verwundern, wenn die sicherlich viel weniger einfache Landoltsche Reaktion noch viel mehr Rätsel birgt. Ein gewisser Einblick in den vermutlichen Reaktionsmechanismus dürften die vorstehend beschriebenen Versuche immerhin ermöglicht haben. Ob die beabsichtigte weitere Verfolgung der Frage noch andere Gesichtspunkte ergeben wird, bleibt abzuwarten.

Zum Schluss sei noch kurz erwähnt, dass der, wie oben nachgewiesen, nur scheinbar katalytische Einfluss von Jodiden auf die Geschwindigkeit von Oxydationsreaktionen in noch manchen anderen Fällen beobachtet werden kann. So wird beispielsweise — um nur einen Fall zu nennen — auch die Reaktion zwischen Ferrisalz und Stannosalz ausserordentlich durch Jodkalium beschleunigt. Praktische Bedeutung besitzt

vielleicht diese Beschleunigung für die Reduktion von Arsensäure in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Es ist ja eine dem analytisch arbeitenden Chemiker in sehr unerwünschter Weise sich immer wieder aufdrängende Erfahrungstatsache, dass die Fällung des fünfwertigen Arsens mit Schwefelwasserstoff sehr langsam fortschreitet. Man sucht diese als Reduktion der Arsensäure zu arseniger Säure aufgefasste Zeitreaktion durch Ansäuern und Erwärmen zu beschleunigen. Viel wirksamer ist ein Zusatz von Jodid, wie der folgende Versuch zeigt.

Vermischt man 5 ccm einer 0,1 m — n Natriumarseniatlösung mit 50 ccm gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, giesst die Flüssigkeit zu 100 ccm einer siedend heissen 1 n Salzsäure und filtriert von dem sich langsam abscheidenden Schwefelarsen nach 5 Minuten langem Stehen ab, so ergibt das Filtrat bei erneutem Erhitzen, aber auch schon bei weiterer Abkühlung, wieder eine Fällung von Schwefelarsen als Zeichen dafür, dass die Ausfällung noch nicht beendet war.

Fügt man dagegen zu der Salzsäure vor der Beimischung der arsenhaltigen Lösung 10 ccm n Jodkalium¹⁾, so erfolgt die Ausfällung sichtlich rascher, und die Untersuchung des genau so gewonnenen und behandelten Filtrats beweist, dass das Arsen quantitativ als Schwefelverbindung ausgefällt ist: das Filtrat ist völlig arsenfrei.

Vielleicht lässt sich diese Beobachtung zur Abkürzung der wegen ihrer Langsamkeit recht lästigen Fällung des in fünfwertiger Form vorliegenden Arsens verwerten.

Für ihre Mitwirkung bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich meiner Assistentin, Frl. E. Möller, zu Dank verpflichtet.

1) Ueber die Reaktion zwischen Arsensäure und Jodiden vgl. J. R. Roebuck, Journ. Phys. Chem. 6, 365 (1902); referiert Z. physik. Chem. 47, 121 (1904).

Aufgelegte Schriften:

- Canada, Departement of Mines, Memoir Nr. 2. Ottawa 1910.
 Bulletin of the Univ. of Kansas. Vol. XI, Nr. 7. Lawrence, Kansas 1910.
 The American Naturalist. Vol. 44, Nr. 527. New York 1910.
 Proceedings of the American Philosophical Society. Vol. 49, No. 196.
 Philadelphia 1910.
 Anales del Museo Nacional de Buenos Aires. Serie III, Tom XI.
 Buenos Aires 1910.
 Atti della Reale Accademia dei Lincei. Vol. 19, Fascicolo 8. Roma 1910.
 Bulletin de L'Academie impériale des Sciences de St. Petersbourg.
 VI. Serie 1910, Nr. 15. St. Petersbourg 1910.
 Bataafsch Genootschap der Proefondervindelyke Wijsbegeerte. Pro-
 gramm d. Preisfragen f. 1912. Rotterdam 1910.
 Verhdlg. Naturf. Ver. Brünn. Bd. 47. Brünn 1909.
 „ Verein Natur- u. Heilkunde Pressburg. Nr. 18—20. Pressburg
 1908—09 (ungarisch).
 A. Poszonyi Oroos-Természettudo-mányi egyesület tör ténete és tevé-
 kenysége. Pressburg 1907.
 Bergens Museum Aarsberetning. Bergen 1910.
 „ „ Aarbog 1909, Nr. 15. Bergen 1910.
 K. Svenske Vetenskapakademien i Stockholm.
 Arkiv för Zoologi VI, 1. Upsala 1909.
 „ „ Botanik IX, 2. Upsala 1910.
 „ „ Matematik, Astronomie och Fysik VI, 1. Upsala 1910,
 Results of the swedisch Zoological Expedition to Egypt and the White
 Nile 1901. Part. III. Upsala 1909.
 Regenwaarnemingen in Nederlandsch-Indie. 1908 I u. II. Batavia 1909.
 Societas Fennica, Acta. Tom XXXVII, Nr. 2, 4; 9—11. Helsingfors 1909.
 Tom XXXVIII, Nr. 1. Helsingfors 1909.
 Bidrag till kännedom of Finlands Natur och Folk. H. 67, Nr. 1. Helsing-
 fors 1908. 2, 3. Helsingfors 1909. H. 68, Nr. 2. Helsing-
 fors 1909.
 Öfversigt of Finska Vetensk. Soc. u. förhandlingar. LI, 1908—1909.
 A. C. Helsingfors 1909.
 Bull. Acad. St. Petersburg. 1910, Heft 2—7.
 Bull. Soc. des Naturalistes Moscou. 1908, 3 u. 4. Moskau 1910.
 Schriften d. naturf. Ges. zu Kiew. Bd. XX, 4 u. XXI, 1. Kiew 1909 u.
 1910 (russisch).
 Actes de la Soc. Helvétique des Sc. nat. Bd. I u. II. Aarau.

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

Nr. 3

Mai

1912

In der Sitzung vom 8. Mai trug Herr Richarz vor:

Ueber die Stellung meiner eigenen Ueberlegungen, das Gesetz von Dulong und Petit betreffend, zu denen von Einstein.

Verschiedene Gründe veranlassen mich, jetzt eine schon längst beabsichtigte Gegenüberstellung meiner eigenen Ueberlegungen, das Gesetz von Dulong und Petit betreffend, zu denen von Einstein zu veröffentlichen.

Wie ich in einer Reihe von Abhandlungen seit dem Februar 1893 *) gezeigt habe, lässt sich sehr allgemein, ohne speziellere Voraussetzungen über die Molekularbewegung bei festen Körpern und über die zwischen deren Molekeln wirkenden Kräfte, aus dem Virialsatze der Normalwert der Atomwärme nach dem Gesetz von Dulong und Petit theoretisch ableiten, wenn jedes Atom eines festen Elementes als frei beweglich und mit voller, der absoluten Temperatur proportionalen mittleren kinetischen Energie bewegt angenommen wird. Ueber die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte braucht nichts weiter angenommen zu werden, als dass sie eine Lage stabilen Gleichgewichtes für jedes Atom ergeben. Hervorgehoben habe ich stets, dass das **Gesetz** von Dulong und Petit **nur** für die

*) F. Richarz, Sitzungsber. d. Physikal. Ges. Berlin, 24. Febr. 1893.

spezifische Wärme **bei konstantem Volumen**, c_v , sich ergibt. Die Differenz ($c_p - c_v$) ist ein **erster Grund** der Abweichungen vom konstanten Werte der Atomwärme und für deren **Temperaturabhängigkeit**. Ferner ist implicite die Voraussetzung gemacht, dass auf irgend eine Weise bei Temperatursteigerung die Erhöhung der mittleren kinetischen Energie von Atom zu Atom übertragen wird. Welches der Mechanismus dieser letzteren Kräfte ist, ist dabei gleichgültig, wenn nur die volle Uebertragung stattfindet. Daraus ist also ersichtlich, dass meine früheren Ableitungen unter letzterer Bedingung nicht im Widerspruch stehen mit den neuen von Einstein eingeführten Gesichtspunkten. Nach Einstein soll nämlich diese Uebertragung der Energie von Atom zu Atom in der Weise stattfinden, dass die Oszillationen der Verschiebungselektronen in den zunächst erwärmten Atomen eine Strahlung ergeben, die auch, direkt von aussen zugeführt, die ursprüngliche Ursache der Erwärmung sein kann. Diese Strahlung wiederum erregt dann durch Resonanz Mitschwingen der Verschiebungselektronen der anderen Atome und dieses Mitschwingen der Verschiebungselektronen wiederum Mitbewegung der ponderablen Atome. Zunächst besteht also der Unterschied von Einsteins Ueberlegungen in spezielleren Annahmen über den Mechanismus der Energieübertragung zwischen den Atomen, während meine Theorie solche spezielle Annahmen nicht gemacht hat.

Neu hinzu kommt durch Einsteins Ueberlegungen gegenüber den meinigen nur folgendes: Für gewisse Eigenfrequenzen der Verschiebungselektronen beginnt die Resonanz erst bei steigender Temperatur und ist erst bei hohen Temperaturen vollständig, sodass erst bei letzteren der Normalwert der Atomwärme erreicht wird. Der Einsteinsche elektromagnetische Mechanismus der Uebertragung der Energie zwischen den Atomen erklärt infolgedessen eine bestimmte Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, und zwar so, dass bei niedrigerer Temperatur kleinere Werte

als die normalen sich ergeben, als obere Grenze bei steigender Temperatur der normale Wert der Atomwärme nach dem Gesetz von Dulong und Petit. **Uebernormale Werte** der Atomwärme, wie sie tatsächlich vorkommen, vermag die **Einsteinsche Theorie nicht** zu erklären; denn sie nimmt die elektromagnetische Uebertragung der Energie durch Resonanz als einzigen Uebertragungsmechanismus an und als einzigen Träger der Wärmeenergie die mit den Schwingungselektronen verbundenen ponderablen Atome. Auch stimmt die **Einsteinische Formel** für den Anstieg der spezifischen Wärme mit der Temperatur **keineswegs** in allen Fällen **mit der Beobachtung überein**.

Ausser dem Einsteinschen elektromagnetischen Mechanismus der Uebertragung der Energie zwischen den Atomen muss auch aus anderen Gründen noch ein anderer angenommen werden. Und zwar sind dies die zwischen den ponderablen Atomen umherschwirrenden **Leitungselektronen**. Wenn nicht auch deren Einfluss für die Energieübertragung von Atom zu Atom wesentlich wäre, würde ja bezüglich des Wärmeleitvermögens die Erklärung des Gesetzes von Wiedemann und Franz nach Riecke und Drude vollständig hinfällig werden. Bekanntlich ist aber diese Erklärung die einzige für jenes Gesetz, die wir haben, und hat vielfach höchst erfreuliche Aufklärungen gezeitigt. Meinerseits möchte ich nun nicht in den Fehler verfallen, diese Uebertragung der Energie von Atom zu Atom für die einzige zu halten, wie Einstein die seinige. Vielmehr bestehen beide Uebertragungen. Auch ist bezüglich der Rolle der freien Elektronen hervorzuheben, dass dieselben im allgemeinen nur für den Mechanismus der Energie-Uebertragung mit heran zu ziehen sind. Sie zählen im allgemeinen aber nicht auch für die spezifische Wärme als freie Gebilde bezüglich ihrer Energie mit, da sich sonst viel höhere Werte für die spezifische Wärme ergeben müssten als die dem Gesetz von Dulong und Petit entsprechenden. Ich habe hierüber in meiner zusammenfassenden Darstellung,

Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 59, 1908, pag. 156 ff., folgendes gesagt:

„Endlich ist noch zu besprechen, die Möglichkeit eines Einflusses der Elektronen. In bezug auf deren Energie ist es wieder fraglich, ob sie nicht mitzählt auf der rechten Seite der Gleichung (11), und ob nicht etwa dadurch der Wert von $A \cdot C_v$ ein anderer als der normale wird. In dieser Hinsicht könnten zuerst die Leitungselektronen in Metallen in Betracht gezogen werden. Wir haben schon vor mehreren Jahren im hiesigen Institut den Versuch einer Beantwortung dieser Frage durch Messungen der spezifischen Wärme von Legierungen unternommen; eine Arbeit von Oskar Richter hierüber ist bereits seit zwei Jahren vollendet;¹⁾ sie lässt keinen wesentlichen Einfluss der Leitungselektronen auf die spezifische Wärme erkennen. Dies steht in Uebereinstimmung mit den auch z. B. von Reinganum und von H. A. Lorentz²⁾ geäußerten Anschauungen. Wie diese nur untergeordnete Bedeutung der Leitungselektronen bei der Wärmeenergie zu deuten wäre, ist ungewiss. Vielleicht in der Weise, dass die Leitungselektronen immer nur verhältnismässig kurze Zeit als frei zu betrachten sind, verhältnismässig längere Zeit aber sich unfrei zusammen mit den ponderablen Atomen bewegen. Solche Anschauungen, die eine teilweise Rückkehr zu denen von W. Giese³⁾ bedeuten, hat auch O. Richter in seiner im Druck befindlichen Dissertation ausgesprochen.“

[Siehe auch die Bemerkung in meinen „Anfangsgründen der Maxwell'schen Theorie, verknüpft mit der Elektronentheorie“, Teubner 1909, pag. 83: „Dabei muss noch dahingestellt bleiben, ob die Leitungselektronen in Metallen immer frei sind, oder nicht vielmehr nur zeitweise, wenn sie ein ponderables Atom verlassen, mit einem anderen sich aber noch nicht wieder vereinigt haben.“]

1) Bereits erwähnt von A. Wigand, Physik, Zeitschr. 8 (1907), 346.

2) H. A. Lorentz, Ber. deutsch. physik. Ges. 5 (1907) 237.

3) W. Giese, Wied. Ann. 37 (1899), 576.

„Die Leitungselektronen müssten aber bei längerer Dauer der Freiheit und bei vermehrter Anzahl dann auch stärker in dem Werte von N auf der rechten Seite der Gleichung (11) sich geltend machen können, und zwar indem sie ihn vergrössern, sodass auch **gegenüber** dem **normalen** Werte die Atomwärme $A \cdot C_v$ zu grosse Werte erhalten würde. Vielleicht ist dies die Ursache einiger starker **Ueberschreitungen** des Dulong-Petitschen Mittelwertes; z. B. bei K , Na , Li für mittlere und höhere Temperaturen; bei Li für niedere Temperaturen macht sich der Einfluss des kleineren Atomvolumens und Atomgewichtes geltend. Diese Annahme für die Alkalimetalle würde mit deren stark elektropositivem Charakter übereinstimmen; denn — worauf Joh. Königsberger¹⁾ zuerst hingewiesen hat — wird der elektropositive Charakter der Metalle die Freilassung negativer Elektronen seitens der ponderablen Atome in die Zwischenräume zwischen diese hinein begünstigen. Nach den neuesten Versuchen steigert sich diese Begünstigung bei den Alkalimetallen sogar bis zur Entsendung freier negativer Elektronen in die Umgebung. Vielleicht also erklären sich die schon bei mittleren Temperaturen abnorm grossen Atomwärmen der Alkalimetalle durch freie Elektronen. Das elektrische Leitvermögen der Alkalimetalle verglichen mit demjenigen anderer Metalle, aber für gleiche Anzahl von Atomen, ist relativ gross,²⁾ was für meine Annahme spricht.“

Mit den freien Elektronen und ihrer mit erhöhter Temperatur wachsenden Zahl und steigendem Einfluss auf die spezifische Wärme ist bereits dem von Einstein angenommenen ein weiterer Grund der Temperaturabhängigkeit von mir schon früher gegeben worden.

1) Joh. Königsberger, Verh. deutsch. physik. Ges. 9 (1907), 388. Dessen Schlussfolgerungen aus seinen wertvollen Arbeiten berühren sich vielfach mit den meinigen, worauf er auch bereits selbst aufmerksam gemacht hat.

2) Landolt und Börnsteins Tabellen, 1905, S. 717.

Dazu kommt nun ferner noch der Einfluss der Bildung von **Komplexen** aus mehreren Atomen in der Weise, dass ein solcher Komplex eine kleinere Gesamtwärmekapazität hat als die Summe der in ihm enthaltenen Atome und zwar deshalb, weil bei der **Komplexbildung** die Freiheit der Bewegung herabgesetzt wird. Hierauf habe ich bereits vor 10 Jahren in dem ersten nach seiner Begründung zu Giessen abgehaltenen Marburg-Giessener physikalischen Colloquium zuerst hingewiesen. Der Einfluss der Komplexbildung auf die spezifische Wärme bei den allotropen Modifikationen der Metalloide bildete den Ausgangspunkt für die Dissertation von A. Wigand und hat sich auch weiterhin als heuristisches Prinzip und in ihren Konsequenzen bewährt bei den Doktor-Arbeiten von Schlett, Richter, Dippel. Die Komplexbildung ist ebenfalls ein von dem Einsteinschen unabhängiger Grund für die **Temperaturabhängigkeit** der spezifischen Wärme. Temperaturerhöhung löst die Komplexe mehr und mehr und erhöht die spezifische Wärme; Temperaturerniedrigung vermehrt die Komplexbildung und setzt die spezifische Wärme herab. Es ist durchaus nicht von vornherein die Annahme abzuweisen, dass diese Komplexe bei dem absoluten Nullpunkte der Temperatur eine überaus grosse Anzahl von Atomen umfassen, sodass die spezifische Wärme bei dem absoluten Nullpunkte der Temperatur gleich Null würde, wie zuerst von U. Behn¹⁾ auf Grund seiner Versuche vermutet wurde.

Hierdurch glaube ich das Verhältnis **meiner** theoretischen **Ueberlegungen** zu denen von Einstein klargestellt zu haben; sie bleiben in vollem Umfange neben den Einsteinschen bestehen und bilden eine durchaus notwendige Ergänzung zu ihnen. In Bezug auf die Ableitung des **Normalwertes** der **Atomwärme**, entsprechend dem Gesetze von Dulong und Petit, bilden sie nach wie vor die **Grundlage jeder Theorie** desselben.

1) U. Behn, Wied. Ann. **66**, p. 243, 244, 1898.

Bei dieser Gelegenheit möge eine Weiterbildung einer längst bekannten älteren Demonstrationsweise des Gesetzes von Dulong und Petit erwähnt werden. Es werden bei derselben eine Anzahl gleichgrosser Metallzylinder gemeinschaftlich in siedendem Wasser erhitzt, dann nach Abtrocknen auf die hohe Kante einer rechteckigen Paraffinplatte aufgesetzt und schmelzen dann, entsprechend ihrer Wärmekapazität, verschieden tief in das Paraffin ein, soweit, bis sie sich abgekühlt haben auf die Schmelztemperatur des Paraffins. Insofern als gleiche Volumina, nicht aber gleiche Gewichte hierbei in Anwendung kommen, ist die Demonstration nicht exakt. Indessen macht dies wegen der nicht sehr verschiedenen spezifischen Gewichte nur wenig aus, abgesehen vom Blei, dessen kleine Wärmekapazität wegen der relativ grossen Masse aber durch den Versuch a fortiori bewiesen wird. Ausserdem zeigt sich, dass die Verschiedenheit der Wärmeleitung die Versuche stören kann, insofern als die bestleitenden Metalle, Silber und Kupfer, ihre Wärme schneller an das Paraffin abgeben, infolgedessen weniger Verlust an die Umgebung erleiden und schnell tiefer einschmelzen. Folgende Reihe von Metallen aber ergibt in Bezug auf die Tiefe des Einschmelzens die von dem Gesetze von Dulong und Petit verlangte Reihenfolge trotz der eben genannten Störungen:

	Atomgewicht	Spezif. Wärme	Atomwärme
Wismuth	208,4	0,0308	6,47
Blei	206,4	0,0314	6,49
Zinn	118,8	0,0548	6,41
Cadmium	112,4	0,0551	6,19
Zink	65,1	0,0932	6,07
Eisen	55,9	0,114	6,37

Während der Anstellung des Versuches bleibt der Eisenzylinder zunächst hinter denen von Zink und Cadmium zurück. Das ist die Folge der schlechteren Wärmeleitfähigkeit von Eisen (0,16) im Vergleich mit Zink (0,27) und Cadmium (0,22).

Schliesslich aber ist der Eisenzylinder am tiefsten von Allen in die Paraffinplatte eingesunken.

Herr Dr. A. Wigand macht mich freundlichst darauf aufmerksam, dass meine obige Ausdrucksweise über die elektromagnetischen Schwingungen der Atome vielleicht missverstehbar ist. Einstein stellt sich, wie auch bereits Andere, vor, dass Verschiebungselektronen und ponderable Atomionen relativ gegeneinander verschiebbar sind. Von den Oszillationen, deren beide fähig sind, kommt für die Wärmeenergie wesentlich nur die Energie der Atomionschwingungen in Betracht; sie werden erregt, indem das elektromagnetische Wechselfeld der Strahlung an der Ladung des Atomions angreift und dadurch dann auch dessen ponderable Masse in Oszillationen versetzt.

In der Wahlsitzung fand zunächst die vorschriftsmässige Neuwahl des Vorstandes statt. Herr Geheimrat Prof. Korschelt wurde zum Vorsitzenden gewählt. In den engeren Ausschuss kamen Herr Prof. Richarz, Herr Prof. Schenck und Herr Prof. Neumann.

Zum ordentlichen Mitglied wurde Herr Prof. Dr. A. Thiel gewählt, der bisher ausserordentliches Mitglied gewesen war.

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

N^o 4

Juni

1912

In der Sitzung vom 12. Juni 1912 sprach Herr K. André e:

Ueber Kegeltextrur in Sanden und Sandsteinen mit besonderer Berücksichtigung der Sandsteinkegel des oberen Unterdevon der Umgegend von Marburg.

Kegelförmige Absonderungen in Sandsteinen sind m. W. zuerst von Johnstrup¹⁾, später von Deecke²⁾ aus dem kambrischen Nexö-Sandstein von Bornholm beschrieben worden. Johnstrup erwähnte sie als „kegelförmige Gebilde mit nach unten gekehrter Spitze und konzentrischen Ringen auf der nach oben gerichteten Basis“. Sie erfüllen die den Bornholmer Granit flach überlagernden Sandsteinbänke in besonders grosser Menge südlich von Aakirkeby. Die Entstehung dieser Gebilde hat erst später Deecke³⁾ zu deuten versucht, und zwar nachdem er am Sandstrande des Darss, einer waldigen Halbinsel an der Grenze von Pommern und Mecklenburg, eine ganze Reihe wichtiger Vorgänge des Litorals zu beobachten Gelegenheit hatte. Hatten ihn die

1) F. Johnstrup. Abriss der Geologie von Bornholm. IV. Jahresbericht Geogr. Ges. Greifswald 1889/90. Greifswald 1891, p. 14. 15.

2) W. Deecke. Geologischer Führer durch Bornholm. (Sammlung geol. Führer III.) Berlin, Gebr. Bornträger 1899. p. 37, 103.

3) a. a. O. p. 103.

Sandsteinkegel von Bornholm früher an Tutenmergel erinnert, die ja in ähnlicher Weise konzentrisch aufgebaut sind¹⁾, so musste die Erklärung jetzt auf ganz anderem Wege gesucht werden. Deecke beobachtete 1906²⁾, dass der Fuss der ersten Düne, also der oberste Abschnitt der Vordüne, aus einer Wechsellagerung von grobem Sand und dünnen, feinsandigen, schwarzen, kohligen und schwach kalkigen Lagen bestand. Auf diese völlig ausgetrocknete Vordüne, deren Oberfläche mit einem System äolischer Wellenfurchen bedeckt war, ging einen Tag lang ein kräftiger Regen nieder, sodass die gesamte Oberfläche nass war. 12 Stunden nach dem Regen begann der gröbere, schneller trocknende Sand schon wieder zu fliegen. Die dunkleren Lagen blieben zunächst hart und feucht. Sobald nun aber diese zu trocknen anfangen, zeigte sich, dass sie sich in lauter regelmässig angeordnete konzentrisch-schalige Partien zerlegt hatten, die durch die dunkle Farbe einzelner Ringe deutlich hervortraten und mit ihren Mittelpunkten in den Tälern der Wellenfurchen lagen. Die trockeneren Wellenkämme aber wurden nunmehr vom Winde angegriffen, sodass die konzentrisch-schaligen, dunklen Partien nach und nach herauspräpariert wurden, wobei ihre umgekehrt kegelförmige Gestalt zu Tage trat. Es zeigte sich nun, „dass der Regen zwar oben den feinen Sand völlig durchtränkt hatte, besonders die Täler der Wellenfurchen, in denen neben gröberem Sande vor allem Kohle und Staub sich im Windschatten angesammelt hatten. Von hier aus sickerte das Wasser in die Tiefe. Aber nicht gleichmässig, sondern von einzelnen Stellen aus, und zwar kegel- oder zapfenförmig, den meist groben Sand des Liegenden ver-

1) Aber, wie wir heute wohl sagen können, in ganz anderer Weise, als man früher annahm, und als es in Sandsteinen möglich wäre, nämlich im wesentlichen durch Kristallisationsvorgänge des CaCO_3 entstanden sind (vergl. O. M. Reis, Geognostische Jahreshefte 16. 1903).

2) W. Deecke, Einige Beobachtungen am Sandstrande. Centralbl. f. Min. u. s. w. 1906, p. 721—727, 6 Textfig.

kittend und durchtränkend“. „Diese festeren Kegel wurden im Laufe des nächsten Tages vom Winde . . . herausgeblasen. 24 Stunden lang war die gesamte obere Vordüne zwischen Prerow und Zingst mit tausenden derartiger Knollen und Kegel bedeckt; erst völlige Trockenheit zerstörte sie.“ Der physikalische Vorgang, der die konzentrisch-schalige Anordnung hervorrief, ist nun nach Deecke folgender. Der Regen treibt den Sand in den Tiefen der Wellenfurchen zu erbsen- bis wallnussgrossen Knollen zusammen und bettet diese in den feinen ebenfalls eingeschlammten kohligen Sand ein. „Dann entsteht durch Kapillarspannung des Wassers, ähnlich wie an der Oberfläche einer Seifenblase, die konzentrisch-schalige Anordnung. Wie das Wasser seitwärts sich ausbreitet, wächst die Kugel bis zu einer bestimmten Grösse.“ So wurden bis 7 cm Durchmesser beobachtet. „Dann überwindet schliesslich die Schwere die Kapillarspannung und es geht aus der Kugel durch Einsickern die Tuten- oder Kegelform hervor.“ Soweit die Erklärung Deeckes. Ich muss gestehen, dass ihr physikalischer Teil mich nicht ganz befriedigt. Insbesondere bliebe meiner Ansicht nach immer noch die konzentrisch-schalige Anordnung des Sandes zu erklären. Vielleicht genügt hierzu eine periodische Unterbrechung des Einsickerns der Feuchtigkeit, und zwar in gleichen Zeitabständen, da die einzelnen Schalen immer die gleiche Dicke haben. Wie dem aber auch sei, Tatsache ist, dass durch Einsickern von Feuchtigkeit in trockenen Sand (der aus verschiedenen grobkörnigen Lagen besteht, und in den Tälern von Wellenfurchen) konzentrisch-schalige mit der Spitze nach unten gerichtete Sandkegel entstehen; Tatsache ist ferner, dass solche Gebilde auch fossil vorkommen. Und dieses letztere ist nun von Bedeutung, da es bestimmte paläogeographische Schlüsse zu ziehen gestattet. Die Versteinung dieser Sandkegel zu Sandsteinkegeln geschieht offenbar durch frühzeitige Anreicherung eines bestimmten Bindemittels in denselben. In dem rezenten

Falle, den Deecke beobachtete, scheint Kalkkarbonat, das durch Auflösung von Muschelschalen disponibel geworden war, in dieser Weise gewirkt zu haben. In anderen Fällen mögen Eisenkarbonate, vielleicht auch Tonsubstanzen oder Kieselsäure das Bindemittel abgeben. Auch glaube ich, dass die Anordnung der einzelnen Mineralkomponenten der Sande durch das Einsickern der Feuchtigkeit und die Wirkung der entstehenden Kugeloberflächen beeinflusst wird. Denn ich beobachtete bei den cambrischen Kegeln von Bornholm, die mir Prof. Deecke aus der Freiburger und Prof. Jäckel aus der Greifswalder geologischen Universitätsammlung freundlichst geliehen haben, eine vorzugsweise Anordnung der Glimmerblättchen parallel zu den Kegelschalenoberflächen, also senkrecht zu der Richtung der eindringenden Feuchtigkeit.

Ich stehe nun nicht an, die Kegel aus dem Nexö-Sandstein von Bornholm mit Deecke als eine auf einem trockenen Strande entstandene Bildung anzusehen, was mit unseren übrigen Erfahrungen über die faziellen Verhältnisse dieser Gesteinsbildung wohl übereinstimmt.¹⁾ Ist dieses aber berechtigt, so muss das gleiche für ein neues Vorkommen aus unserer Umgebung gelten, das ich hiermit bekannt geben möchte.²⁾ Die erste Kunde hiervon wurde uns durch eine grössere Kegelplatte, welche Herr Hauptlehrer Schneider in Marburg, als aus der Gegend zwischen Lohra und Altenvers stammend, im Anfang dieses Jahres dem geologisch-paläontologischen Institut der Marburger Universität überwies. Weitere kleinere Stücke erhielten wir durch Herrn Lehrer Geiger in Lohra, und ich verdanke dem letzteren die Kenntnis der Lokalität, an welcher diese quarzitischen Sandsteinplatten

1) Nach frdl. Mitteilung des Prof. Moberg in Lund finden sich ähnliche Kegelbildungen auch im mittelcambrischen Tessini-Sandstein auf Öland, dort, wo derselbe kalkiges Bindemittel aufweist.

2) Eine ausführlichere, von Abbildungen begleitete Abhandlung „über Sand- und Sandsteinkegel und ihre Bedeutung als Litoralgebilde“ befindet sich in der „Geologischen Rundschau“ im Druck.

beim Setzen von Fichten aus dem Waldboden aufgenommen worden waren. Sie liegt auf dem Messtischblatt Gladenbach, nur wenig westlich der Höhe 339,2 m (in der Lokalsprache als „Der Speicher“ bezeichnet: nach frdl. Mitteilung des Herrn Geiger) unweit Rollshausen südlich der Strasse Rollshausen—Lohra. Ich habe hier nun Pfingsten eine kleine Aufgrabung vornehmen lassen, da es darauf ankam, die Stücke im Anstehenden zu sehen und die Orientierung der Kegel festzustellen. Die Höhe des „Speicher“ besteht aus Unterdevon und zwar wahrscheinlich aus Untercoblenz-Schichten.¹⁾ Ihre Tektonik ist, wie Walther betonte, eine sehr verwickelte. Auf jeden Fall liegen aber in dem für uns allein in Betracht kommenden westlichen Teile gegen die Strasse Rollshausen—Altenvers zu die Schichten nicht überkippt, da mit nicht besonders steilem südsüdöstlichen Einfallen über den fossilführenden Untercoblenzschichten die „Haliseritenschiefer“ der Obercoblenzschichten folgen, deren Gesteinsserie nach oben normal²⁾ in mitteldevonische Schiefer übergeht. Meine Aufgrabungen haben nun nicht nur weiteres Material dieser eigenartig texturierten Sandsteinschichten zu Tage gefördert, sondern auch, nachdem die obere schon mehrfach durchwühlte und mit einzelnen Kegeln in allen möglichen Orientierungen durchsetzte Bodenschicht beseitigt war, gezeigt, dass die Platten sehr wenig geneigt etwa nach Süden einfallen und die Kegel mit ihren Spitzen nach abwärts gerichtet sind. Die Kegel bezeichnen also die Liegend-schichtfläche des Gesteins. Die Oberseite ist in den meisten Fällen mit Trichterbildungen besetzt, welche durch die leichte Absonderung der einzelnen Kegelschalen von einander entstanden zu denken sind. Alle diese Kegel wiederholen immer

1) K. Walther. Das Unterdevon zwischen Marburg a. L. und Herborn (Nassau). Inaugural-Dissertation Marburg 1903. Neues Jahrb. f. Mineralogie u. s. w. Beil. Bd. XVII. p. 13. 21.

2) Hier könnte allenfalls eine unbedeutende Störung angenommen werden.

wieder ein und dieselbe Form, und sie tragen dort, wo sie unbeschädigt vorliegen, eine zitzenförmig ausgezogene Spitze, die Veranlassung dazu gegeben hat, dass die ersten Finder dieser Stücke, Waldarbeiter, die Fichten setzten, sie als „Sickelsteine“ (von Saugen) bezeichneten. Ich habe nun verschiedene dieser „Sickelsteine“ in der Achse durchsägen und die Schnittflächen anpolieren lassen. Hierdurch hat sich mit voller Klarheit der texturelle Aufbau aus einzelnen 2 bis 4 mm dicken Sandsteinschalen ergeben, die einen ganz schwachen Unterschied in der Färbung und auch wohl im Porenvolumen und im Grade der Erhärtung zeigen, da sie verschieden stark anpoliert worden sind. Ich verzichte hier auf die Angabe der genauen Masse, die an anderer Stelle¹⁾ gegeben werden sollen. Grössenverhältnisse, Textur und Form sind denen der rezenten Bildungen durchaus ähnlich, und solange ich keine bessere Deutung weiss, muss ich eine gleiche Entstehung für beide annehmen. Auch die Wechselagerung von Schichten verschiedenen Porenvolumens und damit verschiedener Wasseraufsaugungsfähigkeit scheint für unser devonisches Vorkommen zuzutreffen. Jedenfalls zeigt die Oberfläche der zuerst in unser Museum gekommenen und schönsten Platte Reste von Tonschiefersubstanz, welche wohl die Rolle der feinkörnigeren Lagen in dem rezenten Falle gespielt hat. Um aber festzustellen, ob eventuell auch Wellenfurchen bei der Entstehung der devonischen Kegel mit im Spiele waren, habe ich besonders auch auf Stücke mit ebener, unverletzter „Basis“ der Kegel geachtet, aber nur ein solches Stück durch Herrn Geiger erhalten. Zur Entscheidung dieser Frage trägt es nicht bei. Mit etwas Phantasie könnte man auf einer Sandsteinplatte, die ich aus dem unmittelbaren Hangenden der Kegelschicht entnahm, Wellenfurchen entdecken. Aber ein sicheres Urteil würde erst die Freilegung eines grösseren Teiles der Schichtfläche,

1) s. Anm. 2 auf S. 52.

als es bisher möglich war, erlauben. Mögen Wellenfurchen also fehlen oder nicht, auf alle Fälle zeigt die Platte aus dem Hangenden eine sehr unregelmässige Oberfläche mit einzelnen Vertiefungen, und es ist klar, dass solche das Einsickern von Feuchtigkeit von bestimmten Punkten aus noch eher begünstigen müssen, als ein System von Wellenfurchen.

Ist aber meine Deutung der devonischen Kegelbildungen richtig, so ergibt sich die für unsere Gegend völlig neue paläogeographisch wichtige Folgerung, dass zur Zeit des jüngeren Unterdevon, wenn auch ganz lokal und nur für kurze Zeit, eine sandige Untiefe so weit aus dem Meere emporragte¹⁾, dass der Sand trocknen und durch Einsickern von Wasser, sei es infolge kurzer Ueberflutung durch das Meer, sei es infolge von Regengüssen, zu der Form von Sandkegeln zusammentreten konnte. Allerdings würde hierbei die weitere Hilfsannahme zu machen sein, dass diese Untiefe sehr schnell versunken wäre und die Sandkegel von neuem Sediment eingedeckt wurden, bevor sie der Zerstörung durch die Brandungswelle anheim fallen konnten. Doch muss ohnehin ein Sinken des Meeresbodens beim Uebergang von der Unter- zur Mitteldevonzeit angenommen werden, an welcher Grenze sich ja der Uebergang von der neritischen zur bathyalen Fazies vollzieht. Vielleicht erklärt sich durch meine Deutung der Erscheinung auch das völlige Fehlen jeglicher Fossilien in diesen Kegellagen. Jedenfalls wird bei künftigen Untersuchungen in unserem Unterdevon, von dem wir trotz der sorgfältigen Arbeit K. Walthers doch nur recht Lückenhaftes wissen, auf weitere Anzeichen solcher paläogeographisch interessanter Ereignisse zu achten sein, um so mehr als sich schon aus allgemein-faziellen Verhältnissen dieser Schichtenfolge für unsere Gegend die Nähe der Küste folgern lässt.

1) Solche zeitweise über den Meeresspiegel hervorragende Sandbänke entstehen noch heute häufig an unseren Küsten, ohne dass hierfür Hebung des Meeresbodens angenommen werden müsste.

Hierauf sprach Herr A. Lohmann über:

Das Elektrokardiogramm des Menschen bei direkter künstlicher Reizung des linken Ventrikels.

Infolge der fundamentalen Bedeutung, die das Elektrokardiogramm sowohl für die Physiologie des Herzens als auch für die Beurteilung von Herzkrankheiten erlangt hat, sind in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen angestellt, um das komplizierte Bild möglichst in allen Einzelheiten zu deuten.

Insbesondere sind an freigelegten Säugetierherzen durch künstliche Reizung einzelner Punkte der Ventrikel Extrasystolen hervorgerufen. Man hat von diesen Elektrokardiogramme erhalten, die wesentlich von den normalen abweichen, die untereinander aber ein ganz gesetzmässiges Verhalten zeigen, sodass man aus der Form des Elektrokardiogrammes auf den Punkt im Herzen schliessen zu können glaubt, von dem die Extrasystolen oder abnormen Ventrikelschläge ausgehen.

Es bot sich mir nun die Gelegenheit, die im Tierexperiment gefundenen Resultate z. T. am lebenden Menschen nachzuprüfen.

Bei einem Patienten war vor längeren Jahren von der linken Thoraxhälfte ein sehr grosser Teil angeblich infolge eines eifrigen Prozesses in der Brusthöhle operativ beseitigt. Der Defekt nahm die ganzen linken seitlichen, unteren Partien ein und war anscheinend nur mit Haut gedeckt, sodass man jetzt deutlich von der linken Seite her das Herz pulsieren sehen und fühlen konnte. Den topographischen Verhältnissen nach lag die Wand des linken Ventrikels unmittelbar unter der Hautdecke.

Es gelang nun sehr leicht, durch einen leichten Schlag mit einem Perkussionshammer auf die Gegend über dem linken Ventrikel eine Extrasystole hervorzurufen.

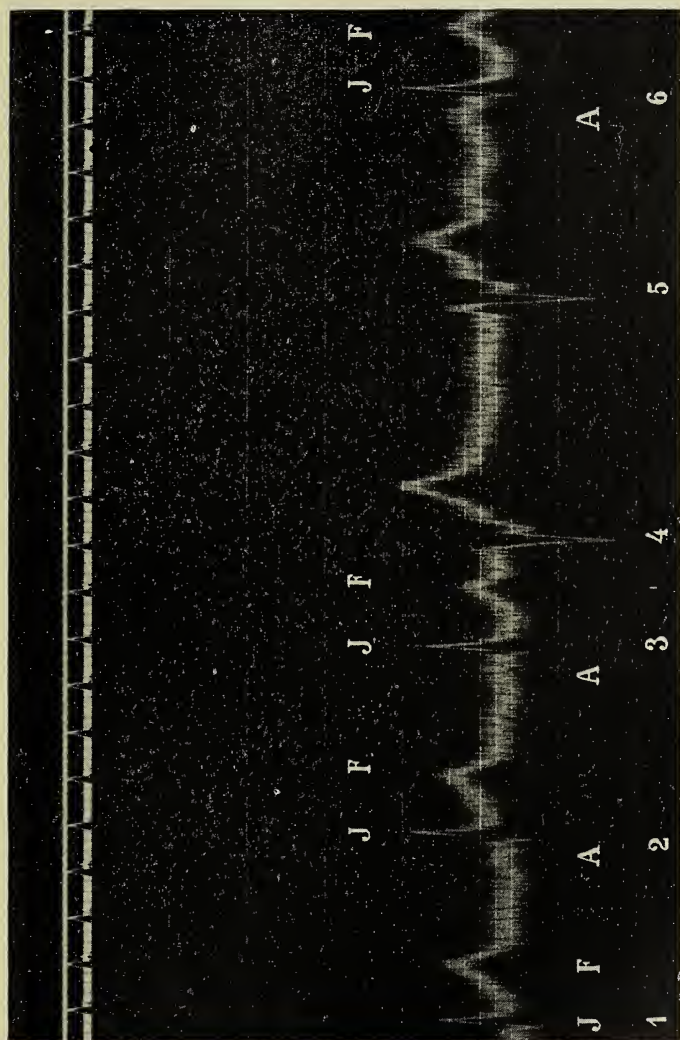


Fig. 1

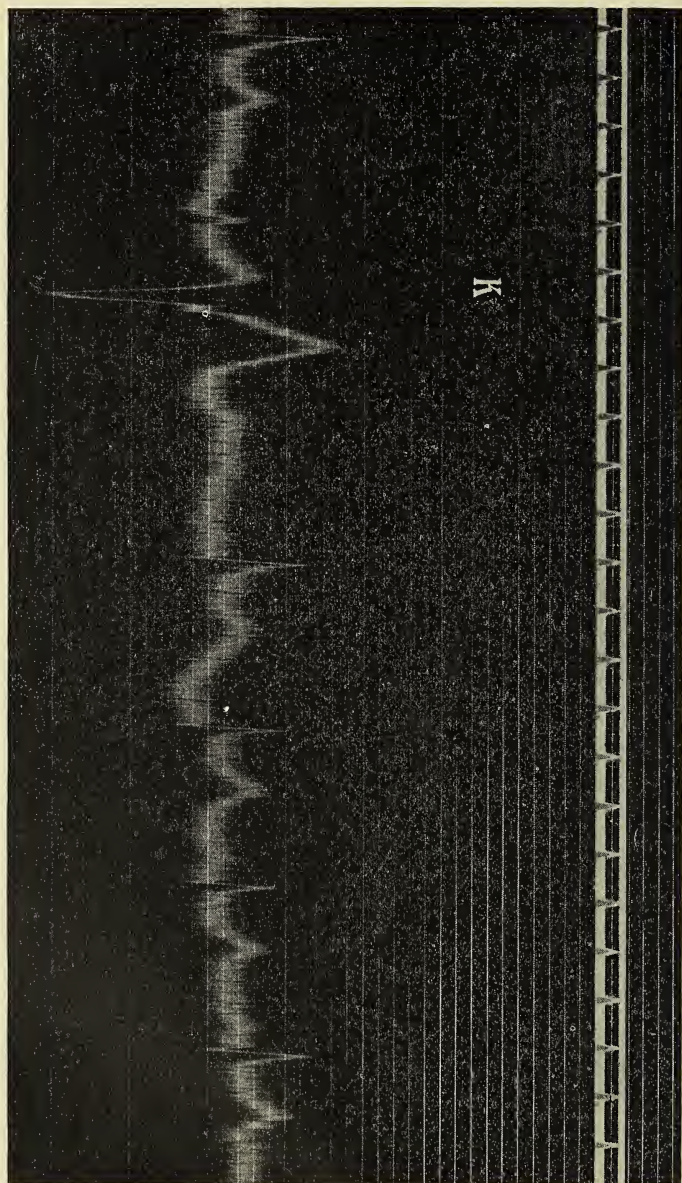


Fig. 2.

Es wurde daher ein Elektrokardiogramm mittelst des Saitengalvanometers unter Ableitung von den beiden Händen aufgenommen, und während des Registrierens wurden durch Klopfen auf den linken Ventrikel Extrasystolen ausgelöst.

Der Effekt in der Kurve entsprach ganz den Bildern, wie man sie bei direkter künstlicher Reizung des linken Ventrikels beim freigelegten Säugetierherzen erhalten hatte.

Die Fig. 1 und 2 mögen als Belege dienen. In Fig. 1 sehen wir bei 1, 2, 3 und 6 normale Herzschläge. Durch zweimaliges Klopfen wurden die beiden Extrasystolen 4 und 5 erzielt. Ein ähnliches Bild gibt Fig. 2. Es wurde hier bei *K* durch einen Schlag mit dem Perkussionshammer die sehr schön in die Erscheinung tretende abnorme Ventrikelkontraktion ausgelöst.

Derselbe, oder ein ganz ähnlicher Effekt trat jedesmal ein, wenn eine Extrasystole durch Klopfen zustande kam.

[Eingegangen am 11. 5. 12.]

Aufgelegte Schriften:

- Verh. geol. Reichsanstalt Wien. 1910. Nr. 13—16.
Ann. naturf. Hofmuseums Wien. 23 Bd. Sonderabdruck. 1909, p. 1—50.
Schriften d. Ver. zur Verbr. naturw. Kenntn. Wien. 50 Bd. Jahrgang
1909—10 und Jubiläumsfestschrift 1860—1910. Wien 1910.
Leopoldina. Bd. 46, Heft 11, 12. 1910 u. 47, 1, 2, 1911. Wien 1910—11.
Naturw. Ver. zu Düsseldorf, Festschrift 1884—1909. Düsseldorf 1910.
Mitt. d. Pollichia zu Dürkheim, Pfalz. 46. Jahrg. 1909.
Verh. natur. Ver. Rheinld., Westf. Jahrg. 66, 2. Hälfte, Bonn 1910.
Dgl. Sitzungsber. 1909. 2. Hälfte. Bonn 1910.
Verh. natur. medicin. Ver. zu Heidelberg, Neue Folge. 1. Bd. 1. Heft.
Heidelberg. 1910.
Mitt. d. Ver. f. Naturk. städt. Mus. z. Krefeld. 1910.
Sitz. Ber. naturw. Ges. Isis, Dresden. 1910.
Zeitschr. f. wiss. Insektenbiologie, Schöneberg, Berlin. Bd. VI, 11, 12,
VII, 1. Berl. 1910—11.
36.—39. Jahrg. Ber. d. Ver. f. Naturk. z. Zwickau. Zwickau 1910.
Jahreshefte d. naturw. Vereins Lüneburg. 18. Bd. 1910.
38. Jahrg. Ber. westf. Prov. Ver. f. Wiss. u. Kunst. Münster 1910.
Verh. naturw. Ver. z. Hamburg. 3. Folge, 17. Hamburg 1910.
Ber. naturf. Ges. Freiburg i. Br. 18. Bd. 2. Heft. Freiburg 1911.
Ber. Senckenbg. naturf. Ges. 41, 3, 4, 1910. Frankfurt a. M.
Abh. Senckenberg. naturf. Ges. Bd. 31, Heft 1. Bd. 33, Heft 1—3.
Frankfurt 1910.
Abh. a. d. Gebiet d. Naturw. Nat. Ver. Hamburg. Bd. XIX. Heft 3—4.
Entomolog. Tidskrift. Jahrg. 31, Heft 1—4. Upsala 1910.
Tromsö Museums Aarshefter 31—32. 1908—1909, und Aarsberetning
dazu.
Arkiv för Botanik 10, 1. 1910. Upsala.
Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, 3, 6 und 4, 1. 1911. Ebd.
Arkiv för Matematik etc. 6, 2 und 3. 1910. Ebd.
Arkiv för Zoologi. 7, 1. 1911. Ebd.
Till Kungl. Vetenskaps-Societeten. 200jähr. Jubiläum d. Univ. Upsala
1910.
Archives d. Musée Teyler, Ser. II. Vol. XII. Haarlem 1910.
Obern. meteorolog. Observatory at Batavia. Vol. XXX. 1907. Batavia
1910. Dazu Appendix I und II. Ebenda 1909 und Utrecht 1910.
-

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

Nr 5

Juli

1912

Es trug Herr F. Richarz in der Sitzung vom 10. Juli 1912 vor:

Ueber Erweiterungen und Bestätigungen seiner Erklärung des Lichtmaximums beim Brockengespenst und um den Korbschatten eines Ballons.

In der Januarsitzung wurde ein neues Erklärungsprinzip vorgetragen für das Intensitätsmaximum des aus einer Nebelschicht in der Bestrahlungsrichtung reflektierten Lichtes auch für den Fall, dass diese Richtung gegen die Grenze der Nebelschicht geneigt ist. Die Annahme dieses Intensitätsmaximums war erforderlich zur Erklärung der um den Kopfschatten beim Brockengespenst im weiteren Sinne und um den Korbschatten eines Ballons auf einer horizontalen Wolkengrenze entstehenden Beugungsringe. Ich hatte damals schon erwähnt, dass, wenn mein Erklärungsprinzip richtig sei, dieses Intensitätsmaximum um den Korbschatten auch dann sichtbar sein müsse, wenn die Beugungsringe nicht entstünden, also in denjenigen Fällen, in denen die Nebelteilchen nicht überwiegend gleichgross sind. Damals konnte ich nur anführen, dass Herr Dr. W. Bieber auf der Fahrt des Ballon „Marburg“ am 20. Oktober 1911 dieses Intensitätsmaximum wahrgenommen hatte. Inzwischen sind mir derartige Beobachtungen

mehrfach von anderen Seiten mitgeteilt worden. Dies habe ich in dem Wiederabdruck der Mitteilung in der „Meteorologischen Zeitschrift“, Heft 6, 1912, pag. 284, auch bereits erwähnt.

Das Prinzip meiner Erklärung ist folgendes: Für das in den Nebel hineindringende Licht verdecken sich die Teilchen zum Teil gegenseitig. (cf. Fig. 1, Sitz.-Ber. Nr. 1, 10. Januar 1912, pag. 4.) Ebenso würden auch für irgend eine Blickrichtung sich Teilchen gegenseitig verdecken. Die Schwächung des in irgend einer Richtung erblickten, von dem Nebel reflektierten Lichtes setzt sich daher zusammen aus der Schwächung durch die gegenseitige Verdeckung beim Eindringen und durch die gegenseitige Verdeckung beim Herausdringen. Stimmen diese beiden Richtungen überein, so kommen für den Fall der Zurückwerfung in der umgekehrten Richtung des Hineindringens keine neuen gegenseitigen Verdeckungen von Teilchen mehr hinzu, sodass ersichtlich in dieser Richtung ein Maximum der Intensität des reflektierten Lichtes eintritt. Diese Erklärung stimmt im Prinzip überein mit derjenigen Seeligers für die eigentümlichen Intensitätsverhältnisse des von den Saturnringen reflektierten Lichtes.

Herr Dr. A. Wigand hat mir mitgeteilt, dass er im Juli 1911 ein Intensitätsmaximum um den Korbschatten eines Ballons beobachtet und auch photographiert hat, wenn dieser Schatten auf einen Nadelholzwald fiel. Auch dieses ist im Prinzip ebenso zu erklären, wie bei einer Nebelgrenze. Die gegenseitige Verdeckung der Nadeln spielt dann ganz dieselbe Rolle wie diejenige der Tröpfchen beim Nebel. Ferner hat Herr Wigand mich auch darauf aufmerksam gemacht, dass ein solches Helligkeitsmaximum schon unbeachtet und unerklärt an allgemein zugänglicher Stelle publiziert ist, nämlich in Mehls „Freiballon“, Bd. I, p. 91, Aufnahme von A. Dierlamm Stuttgart.

Bei seiner Fahrt mit dem Ballon „Marburg“ am Sonntag, den 23. Juni 1912, hat Herr Dr. Stuchtey ein streifenförmiges Intensitätsmaximum um den Korbschatten bemerkt, welches

sich in einer durch Korb und Korbschatten gelegten Vertikal-ebene erstreckte. Da ferner hierbei der Korbschatten auf ein Getreidefeld fiel, schien mir die Erklärungsmöglichkeit gegeben in einer Erweiterung meines Prinzips des Intensitäts-maximums. Die sich gegenseitig verdeckenden Teile waren jetzt die vertikal gestellten Halme. Man braucht sich in der Figur 1 auf Seite 4 (Sitzungs-Ber. Nr. 1, 10. Januar 1912) die schattenwerfenden Teilchen nur senkrecht zur Ebene der Zeichnung geradlinig erstreckt zu denken, um folgendes zu erkennen: Ein Intensitätsmaximum für das reflektierte Licht findet für jede Blickrichtung statt, die mit der Richtung des einfallenden Lichtes und der Längsrichtung der Halme in einer Ebene liegt. Um die Richtigkeit dieser Erweiterung meines Erklärungsprinzips zu prüfen, habe ich die Herstellung eines künstlichen Kornfeldes aus Fäden angeregt, welches ebenso wie seine bezüglichen photographischen Aufnahmen Herr Dr. Stuchtey Ihnen nunmehr vorführen wird.

Hierauf zeigte und besprach Herr K. Stuchtey seine Aufnahmen von hellen Ringen und Säulen um den Ballonschatten und deren künstliche Nachbildung.

Ich möchte Ihnen über die oben erwähnten Beobachtungen an Ballonschatten berichten, welche gelegentlich einer am 23. Juni von dem Hessischen Verein für Luftfahrt von Marburg aus veranstalteten Ballonfahrt gemacht wurden. (Führer: Dr. Karl Stuchtey; Mitfahrer: Dr. F. Jentzsch-Wetzlar, Lehrer Mittelmann-Banfe, Dr. G. Mylius-Marburg.)

Der Ballon hielt sich die ersten Stunden in kleinen Höhen von 500 bis 1000 Metern, später in grösseren Höhen von ca. 2000 Metern; er landete nach fast 10 stündiger Fahrt einige Kilometer nördlich von Bremervörde. Der Himmel war während der ganzen Fahrt, bis auf eine schwache Cumulusbildung im Westen während der Mittagstunden wolkenlos, so

dass sich der Ballonschatten auf dem Erdboden sehr gut ausbilden konnte. In der Nacht vor der Fahrt hatte es stark getaut; vor der Abfahrt des Ballons um $1\frac{1}{2}$ 7 Uhr morgens war das Gras auf dem Korbplatz noch sehr nass. Wegen des starken Taufalls in der Nacht werden auch die Felder und Wälder, welche überflogen wurden, noch mehrere Stunden, in denen wir unsere Beobachtungen anstellten, von Tautröpfchen besät gewesen sein. Während der ersten Stunden der Fahrt, als der Ballon sich noch in kleinen und mittleren Höhen bewegte, hatten wir Gelegenheit sehr interessante Ballonschatten zu beobachten, in deren Umgebung gewisse Partien durch sehr starke, manchmal glänzende Helligkeiten auffielen. Es gelang mir, einige photographische Aufnahmen dieser Erscheinungen zu gewinnen, welche ich im Lichtbilde vorführe. Die Tautröpfchen mögen in der von Lommel und Pernter ¹⁾ angegebenen Weise mit zu diesen Erscheinungen beigetragen und sie verstärkt haben; sie können aber unmöglich die Ursache allein gewesen sein. Die Helligkeitsmaxima lassen sich teils nach der schon früher von Herrn Prof. Richarz aufgestellten Theorie erklären, teils gaben sie Herrn Prof. Richarz Veranlassung, diese Theorie wie soeben vorgetragen, zu erweitern. (Es werden zwei Photographien von Ballonschatten gezeigt; die eine ist aus einer Höhe von ca. 400 m, die andere aus einer Höhe von 900 m gewonnen.) Im folgenden sei die Art und das Auftreten der Helligkeitsmaxima näher beschrieben. Zu allen Zeiten war der Ballonschatten — in kleineren Höhen sieht man noch den Schatten des Ballons und den Korbschatten getrennt — umgeben von einem hellglänzenden breiten nichtfarbigen Saum. Die Helligkeit ist am grössten an der Grenze des Halbschattens, um nach aussen zu schnell abzufallen. Der ringförmige Saum um den Ballonschatten trat immer auf, ganz gleichgültig, ob der Schatten auf die Baumkronen des Waldes oder auf Wiesen

1) J. M. Pernter, Meteorolog. Optik 1902, pag. 479—482.

oder auf bebaute Felder fiel. Diese Helligkeit lässt sich nach der Theorie von Herrn Prof. Richarz ganz allgemein erklären, wenn man statt der dort zu Grunde gelegten Wolkenoberfläche mit den einzelnen Nebeltröpfchen hier die unregelmässig gerichteten Zweige und Blätter der Baumkronen und die nach allen Richtungen gestellten Blätter und Ähren der Halme der Vegetationsflächen als reflektierende Teilchen betrachtet. Auch hier wird von dem aus der Tiefe heraus nach allen Seiten reflektierten Licht ein Maximum in das Auge des Beobachters fallen, wenn Strahlenrichtung des einfallenden Lichtes und Blickrichtung möglichst übereinstimmen. Das ist am meisten der Fall für die Stellen direkt um den Ballonschatten, trifft aber immer weniger zu für alle die Stellen, welche weiter von dem Schatten entfernt liegen. Dieses Helligkeitsmaximum um den Ballonschatten, welcher auf Wälder oder Felder fällt, ist bisher noch nicht beachtet, jedenfalls noch nicht beschrieben worden. Es wird gewöhnlich auch wegen des geringen Reflexionsvermögens der Vegetationsflächen nur schwach zu sehen sein; beträgt doch die Albedo von Laubwald nur 4—8 %, von grünen Feldern nur 13—15 % [vgl.: Die Albedo der Wolken und der Erde von K. Stuchtey und A. Wegener. Aus den Göttinger Nachrichten d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem.-Physikal. Kl. 1911]. In unserem Fall trat es wegen der Betauung der Felder besonders stark hervor. Nach meiner Meinung ist durch die Betauung nur das Reflexionsvermögen erhöht, nicht aber ist sie, wie Lommel und Pernter annehmen, die Ursache; denn die Helligkeit tritt auch ohne Betauung auf.

Neben dieser den Schatten gleichmässig umgebenden Helligkeit, welche auf den beiden gezeigten Photographien zu sehen ist, wurde noch zeitweise eine Verlängerung der Helligkeit nach einer Richtung hin beobachtet. Auf der einen der gezeigten Photographien sieht man sehr deutlich einen hellen Streifen senkrecht unterhalb des Ballonschattens (entsprechend einer Ausdehnung von etwa 4 Ballonschatten-

durchmessern). Gelegentlich war auch während der Fahrt ein heller Streifen oberhalb des Schattens zu sehen, jedoch war er nie so hell, wie der vorbeschriebene Streifen. Dies kann zum Teil dadurch erklärbar sein, dass der Korbschatten die eigentliche Mitte der Erscheinung bildet. Oft auch erstreckte sich dieser helle Streifen etwas geneigt nach rechts oder links unten von dem Ballonschatten. So erkennt man auf der ersten der gezeigten Photographien, wie das Helligkeitsmaximum nach links unten gerichtet ist über eine Strecke von etwa 2 Ballonschattendurchmessern. Es wurde während der Beobachtungen festgestellt, dass diese säulenförmigen Helligkeitsmaxima sich nur ausbildeten, wenn der Schatten des Ballons auf Getreidefelder fiel. Diese Erscheinungen gaben Herrn Prof. Richarz Veranlassung, seine früher aufgestellte Theorie zu erweitern und sie genügt nunmehr in der Tat, um auch diese säulenförmigen Helligkeitsmaxima in der Nähe des Ballonschattens zu erklären: Besonders bei Getreidefeldern haben fast alle Halme eine gleichmässige Neigung gegen die Erde. Stehen die Halme noch senkrecht oder liegen sie so, dass sie von dem Beobachter weg oder auf ihn zu in der durch die Richtung Ballon—Ballonschatten gegebenen Vertikalebene geneigt sind, so erhalten wir eine Lichtsäule, senkrecht oberhalb und unterhalb des Ballonschattens. Sind die Halme aber irgendwie schräg (im wesentlichen aber unter demselben Winkel gegen die oben definierte Ebene) geneigt, so wird sich ein Helligkeitsmaximum in Richtung dieser Neigung entweder nach links unten und rechts oben, oder nach rechts unten und links oben ergeben. Dass die Lichtsäulen oberhalb des Schattens weniger gut, oft gar nicht zu sehen sind, findet wohl ausser in dem oben angeführten Grunde in der Tatsache eine Erklärung, dass die Halme zum Teil durch die nach allen Seiten geneigten Aehren — welche ja auch dicker sind als die Halme und ihre Grannen schräg zum Halm erstrecken — verdeckt werden. Dies wird um so mehr der Fall sein, je schräger man auf das Feld sieht. Dies

wiederum trifft insbesondere mehr zu für die Partien des Feldes oberhalb des Schattens als unterhalb desselben. Diese nach allen Seiten geneigten Aehren mit ihren Grannen bilden auch wohl die Veranlassung für das gleichzeitig mit den Lichtsäulen immer auftretende Helligkeitsmaximum rings um den Ballonschatten.

Die Helligkeitssäulen an dem Ballonschatten müssten immer bei Getreidefeldern vorhanden sein; aber auch ihre Intensität ist wohl gewöhnlich nicht sehr stark, so dass sie leicht übersehen werden. Erst die Betauung der Halme wird die Lichtsäulen in solchem Glanze, wie wir sie beobachteten, hervorrufen können.

Die beschriebenen und in den Photographien gezeigten Ballonschatten mit einem hellen Ring und den Helligkeitssäulen erinnern an den von Pernter in seiner Meteorologischen Optik¹⁾ beschriebenen Heiligenschein. Hier betrachtet man seinen eigenen Kopfschatten auf betauten Wiesen und sieht ihn umgeben von einem hellen Ring — dem Heiligenschein — und häufig beobachtet man oberhalb des Kopfes einen intensiv hellglänzenden Streifen. Nach Pernter ist diese Erscheinung der Helligkeit um den Kopfschatten immer zu beobachten auf rauhem Boden, im Korn- oder Stoppelfeld, in senkrecht stehendem Grase. Auf rauhem Boden ist die Erscheinung am schwächsten; wirklich glänzend ist die Erscheinung nur auf betauter Vegetationsfläche. Zur Erklärung des Heiligenscheins sind vielfach Theorien aufgestellt worden, doch vermögen sie nicht ganz zu befriedigen. Ich glaube, dass der Heiligenschein mit seinen Säulen am zwanglosesten durch die Theorie von Herrn Prof. Richarz erklärt werden kann. Ein besonderer Grund für diese Annahme scheint mir noch der ausdrückliche Hinweis Pernters zu sein, dass der Heiligenschein mit seiner Lichtsäule am schönsten erscheint auf Wiesen, deren Gräser gleich gross sind und gleich liegen, und auf Feldern mit kurzem gleich hohem Klee. Eine Taubildung

1) J. M. Pernter, Meteorolog. Optik 1902, pag. 424—430.

auf den Vegetationsflächen muss infolge des grösseren Reflexionsvermögens die Erscheinung glänzender werden lassen. Durch die Theorie von Herrn Prof. Richarz wäre auch das bei der Beschreibung von Heiligenscheinen oft erwähnte „Leuchten der Tropfen von innen heraus“ erklärt.

Hiernach braucht man auch nicht mehr die Heiligenscheine und die Glorien, wie es Pernter für nötig hält in der Theorie getrennt zu behandeln.¹⁾ Die Theorie von Herrn Prof. Richarz erklärt zunächst für beide das Auftreten eines Lichtmaximums direkt um den Schatten nach demselben Prinzip. Sind nun die reflektierenden Teilchen, wie es bei der Erscheinung der Glorien auf einer Wolke der Fall sein kann, homogen, so erhalten wir farbige Beugungsringe. Diese können natürlich bei Reflexion an Vegetationsflächen wegen der Inhomogenität der beugenden Teilchen nicht auftreten.

Die von uns am 23. Juni beobachteten und von mir photographierten Erscheinungen würde man deshalb auch kurz als Heiligenschein bezeichnen können.

Um die Richtigkeit der von Herrn Prof. Richarz aufgestellten Theorie durch das Experiment zu prüfen, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

Aus Latten wurde ein Gestell von etwa 2 m Länge, ca. 1—2 m Breite und Höhe gebaut. Auf 2 Flächen waren noch je 10 Latten parallel zu einander befestigt. Ueber je zwei von diesen einander gegenüberliegenden Latten wurden Bindfäden aus Hanf geschlungen, so dass ein künstliches Aehrenfeld entstand, in welchem 20 Reihen „Halme“ sich hintereinander befanden. Die „Halme“ in jeder Reihe hatten eine Entfernung von etwa 1—2 cm von einander.

Eine Bogenlampe (ohne Kondensor) in etwa 8 m angebracht, beleuchtete das „Kornfeld“. Zunächst wurde das Gestell derart aufgebaut, dass die Fäden senkrecht standen. Stellt man sich nun so zwischen Lampe und Gestell, dass der Kopfschatten des Beobachters auf das Gestell fällt, dann

1) l. c., pag. 424.

sieht man oberhalb des Kopfschattens eine Lichtsäule, etwa halb so breit wie der Kopfschatten, sich in Richtung der Körperachse erstrecken. Deutlicher für das Auge wird die Erscheinung, wenn man den Kopf nach rechts und links bewegt. Hierbei bemerkt man dann auch leicht, dass sich die Lichtsäule aus zwei Einzelsäulen zusammensetzt, von denen sich je eine Säule über jedem Auge befindet. Dieses ist nach der Theorie auch zu fordern; denn jedes Auge sieht in derjenigen Richtung ein Maximum der Helligkeit, in welcher Einfallsrichtung des Lichts und Blickrichtung für dieses Auge am besten zusammenfallen. Schliesst man das rechte Auge, so sieht man nur eine schmale Säule über dem linken Auge; schliesst man das linke Auge, so sieht man die Lichtsäule nur über dem rechten Auge.

Wird nun das Gestell so gedreht, dass die Fäden horizontal liegen, so erkennt man — besonders leicht beim Heben und Senken des Kopfes bemerkbar — wie sich in der Höhe der Schläfen am Kopfschatten ein Lichtstreifen nach rechts und links hinzieht. Dieser Streifen ist natürlich auch noch zu sehen, wenn der Kopfschatten des Beobachters nicht mehr auf das Gestell fällt; allerdings darf sich der Beobachter nicht zu weit aus der Richtung Lampe—Gestell entfernen, wenn das Helligkeitsmaximum noch kräftig sein soll. Bei Neigung des Gestells um eine horizontale, zur Fadenrichtung senkrechte Achse dreht sich auch der Lichtstreifen. Er bleibt immer parallel den Fäden, — der Halmrichtung beim Getreidefeld.

Auch bei einer weiteren Drehung aus der letzten Lage um eine vertikale Achse bleibt der helle Lichtstreif bestehen; hierbei ist also die Einfallsrichtung des Lichtes nicht mehr senkrecht zur Fadenrichtung. Man kann dem Gestell eine Lage geben, wie man will, immer beobachtet man einen hellen Streifen in Richtung der Fäden. Ueberall da, wo Einfallsrichtung des Strahls und Blickrichtung am besten zusammenfallen, wo also die Fäden den Eintritt des Lichtes und den Austritt des Lichtes nach der Reflexion am wenigsten

verhindern können, erhalten wir ein Maximum von reflektiertem Licht in unser Auge; wir sehen eine Stelle, welche sich durch grössere Helligkeit auszeichnet als ihre Umgebung, bei der die genannten Bedingungen weniger erfüllt sind.

Dieser Versuch mit dem künstlichen Aehrenfeld bestätigt vollauf die erweiterte Theorie von Herrn Prof. Richarz. Da diese erweiterte Theorie aus der früheren abgeleitet ist, so ist damit auch diese bestätigt, was direkt experimentell schwieriger ausführbar sein dürfte.

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

Nr. 6

August

1912

In der Sitzung vom 14. August 1912 sprach Herr
Arthur Schwantke über:

Eine neue Methode zur graphischen Darstellung von Gesteinsanalysen.

Auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte sowie der deutschen mineralogischen Gesellschaft in Karlsruhe 1911 wurde vom Verfasser eine neue Methode vortragen, die es ermöglicht, die bisher übliche Dreiecksprojektion, die uns die graphische Darstellung von 3 Grössen mit konstanter Summe gestattet, auf 6 (eventuell auch auf 9) Grössen auszudehnen. Bezüglich der Anwendbarkeit für einen allgemeinen Gebrauch wurden damals seitens der Fachgenossen Bedenken geäussert, nach denen die Methode im Vergleich zu der bisherigen Dreiecksprojektion zu kompliziert erschien. Der Verfasser zog es daher vor, dieselbe erst noch im eigenen Gebrauch zu erproben und noch einmal darüber zu berichten. Da es ihm nicht möglich war, die diesjährige Versammlung in Münster zu besuchen, so ist er der Marburger Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu besonderem Dank verpflichtet, dass sie es ihm ermöglicht, seinen Bericht zum Abdruck zu bringen und durch die beigegebenen Figuren zu erläutern. Die allgemeine

Anwendbarkeit der Methode hofft der Verfasser noch später an anderer Stelle darzutun, zunächst möge die im nachstehenden an dem Beispiel der kristallinen Schiefer erläuterte Methode zur Darstellung von 5 Grössen mit konstanter Summe ($= 100$) und Verschiebung des inneren Dreiecks längs einer Seite den Fachgenossen für alle die Fälle, in denen man mit der Projektion nach Osann nicht mehr auskommt, angelegentlich empfohlen sein.

Diese zuletzt erwähnte Art der Dreiecksprojektion ist zur Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Eruptivgesteine ersonnen und dafür vom grössten Nutzen, so dass sie heute allgemein angewendet und bekannt ist. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass die Möglichkeit, hier mit 3 Grössen auszukommen, auf der ganz besonderen Verknüpfung der chemischen Komponenten in den Eruptivgesteinen beruht worin die Tonerde im wesentlichen an Alkalien und Kalk gebunden ist. Infolgedessen können wir die chemische Zusammensetzung der Analyse darstellen durch die 3 Grössen $A =$ Alkalien, $C =$ soviel Kalk, wie notwendig ist, um den nach Abzug der molekularen Menge A von der Gesamtmenge der Tonerde verbleibenden Rest gleichfalls im Verhältnis 1:1 zu binden, und drittens $F =$ Rest von $CaO + MgO + FeO$. Auch die Kieselsäure würde damit dargestellt sein, wenn ihre molekulare Menge der aus der Zusammensetzung der Hauptminerale folgenden Zahl $6A + 2C + F$ entspräche. Das ist aber auch bei Abwesenheit von Ueberschuss als Quarz nicht immer annähernd der Fall. Wollen wir auch die Menge der Kieselsäure gleichzeitig übersehen, so sind wir neben der Projektion von A , C und F noch auf gleichzeitige Angabe einer Zahl angewiesen. Wollen wir auch diese gleichzeitig graphisch auf irgend eine Weise zur Darstellung bringen, so wird dadurch die Projektion nicht weniger kompliziert, wie die nachstehend mitgeteilte Projektionsart, die gleichzeitig auch die genaue Menge der Tonerde angibt.

Die bisherige Dreiecksprojektion beruht auf der Eigenschaft des gleichseitigen Dreiecks, dass die Summe der von irgend einem Punkte auf die 3 Seiten gefälltten Lote konstant und gleich der Höhe des Dreiecks selbst ist. Es lässt sich nun aus einer Zeichnung sehr leicht entnehmen, dass auch die Summe der Abstände der entsprechenden Seiten von einander konstant sein muss, wenn ich ein kleineres gleichseitiges Dreieck im Innern eines grösseren beliebig so verschiebe, dass die Seiten beider Dreiecke immer parallel bleiben. Nenne ich nämlich die Abstände R, S, T , die Höhe des grossen Dreiecks H , die des kleinen h , so sind die 3 vom Mittelpunkt des kleinen Dreiecks auf die Seiten des grossen Dreiecks gefälltten Lote $\frac{h}{3} + R, \frac{h}{3} + S, \frac{h}{3} + T$ und da sie zugleich als 3 Lote im grossen Dreieck die konstante Summe H besitzen, so ist $\frac{h}{3} + R + \frac{h}{3} + S + \frac{h}{3} + T = H$, also $R + S + T = H - h$.

Da ich nun zugleich h noch ersetzen kann analog der einfachen Dreiecksprojektion durch die 3 Grössen $a + c + f$, so kann ich in der Tat jede Analyse von 6 Grössen $a + c + f + R + S + T = H = 100$ eindeutig durch die beiden Dreiecke darstellen.

Damit ist aber zunächst nur eine Analyse dargestellt, denn mit $a + c + f = h$ wechselt die Grösse des innern Dreiecks. Will ich daher — und das ist der Hauptzweck einer solchen Projektion — mehrere Analysen gleichzeitig zum Vergleich darstellen, so brauche ich für jede Analyse noch eine zahlenmässige Angabe der Grösse h , wenn ich das äussere Dreieck konstant $H = 100$, oder H , wenn ich das innere Dreieck konstant etwa wie Osann $h = 20$ nehme. Beide Methoden sind anwendbar und eine jede hat ihre besonderen Vorteile. Verfasser wandte zuerst, von der Osannschen Projektion ausgehend, die zweite an. Man hat dann ein konstantes Dreieck mit einem dem Verhältniss $a : c : f$ entsprechenden Punkte wie gewöhnlich, wo man aber jetzt

$C = CaO$, $F = MgO + FeO$ nehmen kann. Für das Verhältnis $R : S : T$ erhält man einen Punkt, den Mittelpunkt des grossen Dreiecks, für petrographische Analysen in der Regel aussen, da man meist nur noch $S = SiO_2$ und $T = Al_2O_3$ (für besondere Fälle eventuell $= Al_2O_3 + Fe_2O_3$) nötig hat, R für kalkhaltige Gesteine $= CO_2$, sonst in speziellen Fällen anderweitig zu verwenden, etwa $= H_2O$ und dergl. Für Analysen von Silikatgesteinen ist auch die erste Methode mit konstantem $H = 100$ sehr übersichtlich, namentlich wenn $R = 0$, also wenn sich das innere Dreieck nur längs der einen Seite verschiebt. Dieser Fall möge unten näher erläutert werden.

Zunächst sei aber noch einiges zum Hinweis auf die sich leicht ergebenden Einwendungen vorausgeschickt. Zuerst: Grundvoraussetzung für eine solche erweiterte Dreiecksprojektion ist natürlich die Notwendigkeit, die Abhängigkeit von mehr als 3 Grössen unabhängig nebeneinander gleichzeitig zur Darstellung zu bringen. Dass man die einfache Dreiecksprojektion auch für andere Gesteine als die Eruptivgesteine anwenden kann, wenn man die Komponenten anders gruppiert, hat in schöner und für den praktischen Gebrauch anwendbarer Weise F. Becke*) gezeigt, indem er als die 3 Komponenten wählte die Löslichen $(Ca + Na + K) = L$, die Unlöslichen $(Al + Fe + Mg) = U$ und die Kieselsäure $= Si$. Das bewährt sich z. B. zum Vergleich der chemischen Zusammensetzung der metamorphen Gesteine mit den Eruptivgesteinen durchaus. Daneben gibt es aber zahlreiche Fälle, in denen man wünscht, die einzelnen chemischen Komponenten getrennt darzustellen, und dafür reicht eine solche einfache Dreiecksprojektion nicht aus. Hier ist natürlich der zunächst liegende Gedanke der, für die 6 Grössen $A + C + F$ einerseits und $R + S + T$ andererseits zwei Dreiecke neben

*) Eine andere sehr anschauliche Methode ist von G. Linck angewendet. Vergl. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 17. Band, 1912, 609 u. 616. — S. auch B. G. Escher. Centralbl. f. Min. etc. 1911, 133. 166. L. Finckh. Zeitsch. d. deutsch. geol. Ges. 62, 1910, 284.

einander zu wählen. Bei nur 4 Grössen können beide Dreiecke über derselben Seite errichtet sein. Jedes Dreieck stellt dann das Verhältnis der 3 Grössen richtig dar, aber zur Angabe der wahren Molekularzahlen bedarf es der Angabe des wirklichen Zahlenverhältnisses von $H:h$. Eine solche Darstellung ist also nicht einfacher als die erwähnte Projektion, die sogar in dem unten zu bezeichnenden Falle, wo $R=0$ ist, eine Zahlenangabe von h unnötig macht. Nehmen wir also noch dazu die Notwendigkeit der Angabe des Kieselsäurequotientens oder der SiO_2 selbst bei Osann, so können wir sagen: eine Zahlenangabe ist im allgemeinen in allen Fällen nötig und der Unterschied der einfachen und der erwähnten Projektion ist nur sehr wesentlich der, dass im ersten Falle die Analyse durch einen Punkt, im zweiten Falle durch zwei Punkte, oder, wie wir auch sagen können, im ersten Falle durch einen Punkt, im zweiten Falle durch eine Strecke dargestellt wird. Wer sich im Gebrauch der nachstehend erläuterten Projektion übt, wird vielleicht erkennen, dass damit eher ein Vorteil als ein Nachteil verbunden ist.

Die erweiterte Dreiecksprojektion für A, C, F ,
 S und T mit konstantem $H=100$.

Wenn ich das äussere Dreieck für alle Analysen konstant nehme, so wechselt die Grösse des inneren; ich brauche also zur genauen Darstellung der Analysen noch die Angabe der Grösse von h . Als Projektionspunkte erhalte ich erstens den Punkt für $A + C + F = h$ im inneren Dreieck und zweitens den Mittelpunkt des kleinen Dreiecks im grossen. Die Koordinaten zur Zeichnung des ersteren — auf der Höhe des grossen Dreiecks, aber auch ganz wie bei der Osann'schen Projektion durch Parallelen zu den (in 100 geteilten) Seiten zu konstruieren — sind $A' = A + S$, $C' = C + T$, $F' = F + R$, wenn wir ein- für allemal die Annahme machen, dass die

Abstände des kleinen Dreiecks vom grossen in dieser Zuordnung zu den stets im Osann'schen Sinne aber als absolute Werte mit $A = Na_2O + K_2O$, $C = CaO$, $F = FeO + MgO$ gerechneten Grössen A , C und F für S , T und R gebraucht werden sollen. Die Koordinaten für den Mittelpunkt des kleinen Dreiecks sind $U = \frac{h}{3} + S$, $V = \frac{h}{3} + T$, $W = \frac{h}{3} + R$, im gleichen Sinne aufzutragen. Die Figuren werden so gezeichnet, dass in dem inneren (Osann'schen) Dreieck die Eckpunkte A links, C rechts, F oben gedacht sind.

Das Osann'sche Dreieck zerfällt durch die Höhen in sechs Felder aus denen für die Projektionspunkte ein charakteristisches Verhältnis von $a:c:f$ leicht zu ersehen ist. Da nun mit den Seiten der beiden Dreiecke auch die Höhen stets parallel bleiben und jede Analyse durch Mittelpunkt und Basenpunkt im kleinen Dreieck dargestellt wird, so gibt die Richtung der Verbindungslinien der Projektionspunkte verglichen mit der Richtung der Höhenlinien, sofort auch die Lage des Feldes an, in dem der Basenpunkt im Osann'schen Dreieck gelegen ist.

Für die Darstellung von Analysen der Silikatgesteine vereinfacht sich diese Projektion noch dadurch, dass wir ausser den Basen A , C , F nur noch Tonerde $= T$ und Kieselsäure $= S$ anzugeben haben. Dann ist also $R = O$ und es verschiebt sich das innere Dreieck nur längs der Basis des grossen. Da nun für jede Analyse der Mittelpunkt durch die Projektion gegeben ist, so ist sein vertikaler Abstand von der Grundlinie stets $= \frac{h}{3}$, und damit ist auch genau die Grösse des inneren Dreiecks für jede Analyse fest gegeben und ich kann somit aus der Projektion alle fünf Grössen A , C , F , S , T , mit ihren genauen Werten eindeutig ablesen, ohne dass es noch einer weiteren Zahlenangabe bedarf.

Für die Richtung der die beiden Projektionspunkte verbindenden Strecke ist das Auge sehr empfindlich. Wir können sie uns stets als einen fliegenden Pfeil denken, der in das Zentrum des kleinen Dreiecks hineinfliegt. Die Anzahl der Felder des Dreiecks lässt sich noch verdoppeln, wenn wir zu den Richtungen der Höhenlinien noch die Seitenrichtungen hinzunehmen.

Wenn T konstant bleibt, so ist damit (bei $R = O$) der linke Eckpunkt A des inneren Dreiecks auf der Grundlinie des grossen festgehalten, es kann sich also der Mittelpunkt des inneren Dreiecks nur längs der von A ausgehenden Höhe h_1 des inneren Dreiecks verschieben, entsprechend wenn S konstant ist längs der von C ausgehenden Höhe h_2 . Also: alle Mittelpunkte die demselben T entsprechen liegen auf einer Parallelen zu H_1 , für dasselbe S auf einer solchen zu H_2 . Für alle Mittelpunkte auf H_1 ist $T (= R) = O$ und $S = H - h$. Für alle unter einem solchen Punkte von H_1 auf der Höhe h_3 (parallel H_3) darunter liegenden Punkte nimmt S um das gleichzeitig wachsende T ab, also $S_x = S_{T=O} - T_x$. Die Grundlinie ist in den Fusspunkten dieser Höhenlinien h_3 im Verhältnis $S_{h=O} : T_{h=O}$ geteilt. Entsprechendes gilt für die Punkte auf H_2 durch Vertauschung von S und T .

Für das Verhältnis der Basen, das durch die Richtung des fliegenden Pfeiles bezeichnet wird, erhält man ein einfaches Schema, wenn man die 12 Grenzlinien im Sinne des Uhrzeigers von 1 bis 12 und die Felder dazwischen im gleichen Sinne von I bis XII numeriert. Es ergeben sich dann bei einer Drehung des Pfeiles um den Mittelpunkt im Sinne des Uhrzeigers folgende 24 Fälle (vergl. Fig. 1):

$$\begin{array}{ll} \text{I} & E \rangle \frac{h}{3} \rangle C \rangle A \\ \text{II} & F \rangle C \rangle \frac{h}{3} \rangle A \\ 1 & F \rangle \frac{h}{3} = C \rangle A \\ 2 & F = C \rangle \frac{h}{3} \rangle A \end{array}$$

III	$C \rangle F \rangle \frac{h}{3} \rangle A$	VIII	$A \rangle \frac{h}{3} \rangle C \rangle F$
3	$C \rangle F = \frac{h}{3} \rangle A$	8	$A \rangle \frac{h}{3} \rangle C = F$
IV	$C \rangle \frac{h}{3} \rangle F \rangle A$	XI	$A \rangle \frac{h}{3} \rangle F \rangle C$
4	$C \rangle \frac{h}{3} \rangle F = A$	9	$A \rangle \frac{h}{3} = F \rangle C$
V	$C \rangle \frac{h}{3} \rangle A \rangle F$	X	$A \rangle F \rangle \frac{h}{3} \rangle C$
5	$C \rangle \frac{h}{3} = A \rangle F$	10	$A = F \rangle \frac{h}{3} \rangle C$
VI	$C \rangle A \rangle \frac{h}{3} \rangle F$	XI	$F \rangle A \rangle \frac{h}{3} \rangle C$
6	$C = A \rangle \frac{h}{3} \rangle F$	11	$F \rangle A = \frac{h}{3} \rangle C$
VII	$A \rangle C \rangle \frac{h}{3} \rangle F$	XII	$F \rangle \frac{h}{3} \rangle A \rangle C$
7	$A \rangle C = \frac{h}{3} \rangle F$	12	$F \rangle \frac{h}{3} \rangle A = C$

Die beigegebenen Figuren sollen nun diese Methoden an einzelnen Beispielen erläutern. Die gleichzeitig mitgeteilten Zahlenwerte ermöglichen es, die Projektionen in grösserem Massstabe nachzuzeichnen. Die Zeichnung geschieht sehr leicht und schnell, wenn man ein von den Seiten des grossen Dreiecks aus hunderttheilig gezeichnetes Netz verwendet und die beiden Punkte durch Durchstechen auf das darunter liegende Blatt, das mit dem Netz durch Reisszwecken unverschiebbar aufgeheftet bleibt, überträgt. Man muss dann nur Sorge tragen, die neu durchgestochenen Punkte einer Analyse sofort nach Aufbiegen des Netzblattes genau zu markieren. Die Pfeile sind dann leicht, wenn alles durchgestochen ist, durch Verbindung der zusammengehörenden Punkte zu zeichnen.

In Figur 2 sind zunächst die Analysen einer Reihe von Tiefengesteinen (nach H. Rosenbusch, Elemente III. Aufl.)

eingetragen (die Projektionswerte auf 0.5 abgerundet). Die Zahlen in der Figur gehen von 1—40 im Sinne der Reihenfolge der nachstehend angeführten Analysen 1—10 Granit, 11—20 Syenit, 21—30 Diorit, 31—40 Gabbro.

I. Granit (pag. 88).

	1b	2	3b	4b	5b	6	7b	8b	9b	10b
<i>A</i>	7.0	7.4	7.1	5.5	5.9	7.4	6.9	6.8	6.6	5.0
<i>C</i>	1.1	3.1	1.2	3.5	4.5	1.9	3.9	2.5	0.9	3.0
<i>F</i>	0.0	2.9	0.8	6.0	2.7	6.4	2.2	2.0	1.7	2.5
<i>S</i>	82.1	75.4	82.0	77.8	76.4	74.0	76.2	79.3	81.0	80.1
<i>T</i>	9.8	11.2	8.9	7.2	10.5	10.3	10.8	9.4	9.8	9.4
<i>h</i>	8.1	13.4	9.1	15.0	13.1	15.7	13.0	11.3	9.2	10.5
$\frac{h}{3}$	2.5	4.5	3.0	5.0	4.0	5.0	4.5	4.0	3.0	3.5
<i>A'</i>	89.0	83.0	89.0	83.5	82.5	81.5	83.0	86.0	87.5	85.0
<i>C'</i>	11.0	14.0	10.0	10.5	15.0	12.0	15.0	12.0	11.0	12.5
<i>F'</i>	0.0	3.0	1.0	6.0	2.5	6.5	2.0	2.0	1.5	2.5
<i>U</i>	85.0	80.0	85.0	83.0	81.0	79.5	80.5	83.0	84.0	83.5
<i>V</i>	12.5	15.5	12.0	12.0	15.0	15.5	15.0	13.0	13.0	13.0
<i>W</i>	2.5	4.5	3.0	5.0	4.0	5.0	4.5	4.0	3.0	3.5

II. Syenit (pag. 121).

	1b	2b	3	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b
<i>A</i>	7.0	6.0	fehlt	6.0	7.2	6.3	8.2	8.4	5.1	7.0
<i>C</i>	4.8	4.0		7.2	5.2	5.1	5.6	3.1	5.9	8.8
<i>F</i>	8.7	14.6		12.5	10.7	5.0	9.7	4.3	9.9	9.8
<i>S</i>	67.5	65.4		62.4	66.0	68.6	66.5	72.6	69.6	59.9
<i>T</i>	12.0	10.0		11.9	10.9	15.0	10.0	11.6	9.5	14.5
<i>h</i>	20.5	24.6		25.7	23.1	16.4	23.5	15.8	20.9	25.6
$\frac{h}{3}$	7.0	8.0		8.5	7.5	5.5	8.0	5.0	7.0	8.5
<i>A'</i>	74.5	71.5		68.5	73.0	75.0	75.0	81.0	74.5	67.0
<i>C'</i>	17.0	14.0		19.0	16.0	20.0	15.5	14.5	15.5	23.5
<i>F'</i>	8.5	14.5		12.5	11.0	5.0	9.5	4.5	10.0	9.5
<i>U</i>	74.5	74.0		71.0	74.0	74.0	74.5	78.0	76.5	68.5
<i>V</i>	18.5	18.0		20.5	18.5	20.5	17.5	17.0	16.5	23.0
<i>W</i>	7.0	8.0		8.5	7.5	5.5	8.0	5.0	7.0	8.5

III. Diorit (pag. 166 und 167).

	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b
<i>A</i>	5.1	6.4	5.4	4.0	5.4	5.0	4.0	4.8	5.6	5.9
<i>C</i>	3.7	4.2	9.3	8.2	5.5	6.1	8.0	7.6	8.7	3.7
<i>F</i>	3.9	4.3	7.2	11.6	7.6	10.5	9.2	16.9	15.2	4.2
<i>S</i>	75.2	74.2	63.9	64.4	69.8	66.4	63.7	59.5	59.8	76.2
<i>T</i>	12.1	10.9	14.2	11.8	11.7	12.0	15.1	11.2	10.7	10.0
<i>h</i>	12.7	14.9	21.9	23.8	18.5	21.6	21.2	29.3	29.5	13.8
$\frac{h}{3}$	4.0	5.0	7.5	8.0	7.0	7.0	7.0	10.0	10.0	4.5
<i>A'</i>	80.0	80.5	69.5	68.5	75.0	71.5	68.0	64.5	65.5	82.0
<i>C'</i>	16.0	15.0	23.5	20.0	17.5	18.0	33.0	18.5	19.5	14.0
<i>F''</i>	4.0	4.5	7.0	11.5	7.5	10.5	9.0	17.0	15.0	4.0
<i>U</i>	79.5	79.0	71.0	72.5	76.0	74.0	71.0	69.0	69.5	81.0
<i>V</i>	16.5	16.0	21.5	19.5	18.0	19.0	22.0	21.0	20.5	14.5
<i>W</i>	4.5	5.0	7.5	8.0	6.0	7.0	7.0	10.0	10.0	4.5

IV. Gabbro (pag. 180).

	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b
<i>A</i>	4.7	2.6	3.7	1.9	2.4	2.1	2.8	2.2	1.9	3.8
<i>C</i>	11.1	10.9	14.5	14.7	12.6	16.4	13.4	16.2	14.0	11.4
<i>F</i>	9.7	19.8	11.6	12.7	18.7	15.9	12.2	20.6	21.7	14.6
<i>S</i>	60.3	55.5	55.0	50.8	52.0	52.6	55.9	44.8	50.7	55.8
<i>T</i>	14.2	11.2	15.2	19.9	14.3	13.0	15.7	16.2	11.7	14.4
<i>h</i>	25.5	33.3	29.8	29.3	33.7	34.4	28.4	39.0	37.6	29.8
$\frac{h}{3}$	8.5	11.0	10.0	10.0	11.0	11.5	9.5	13.0	12.5	10.0
<i>A'</i>	65.0	58.0	59.0	53.0	54.5	54.5	59.0	47.0	52.5	59.5
<i>C'</i>	25.5	22.0	29.5	34.5	27.0	29.5	29.0	32.5	26.0	26.0
<i>F''</i>	9.5	20.0	11.5	12.5	18.5	16.0	12.0	20.5	21.5	14.5
<i>U</i>	69.0	66.5	65.0	60.5	63.5	64.0	65.5	58.0	63.5	65.5
<i>V</i>	22.5	22.5	25.0	29.5	25.5	24.5	25.0	29.0	24.0	24.5
<i>W</i>	8.5	11.0	10.0	10.0	11.0	11.5	9.5	13.0	12.5	10.0

Eine Diskussion der Figur ist hier nicht beabsichtigt. Man erkennt, wie die dargestellten Eruptivgesteine eine Reihe bilden, in der besonders auch die Verwandtschaft der granitodioritischen Gesteine zu bemerken ist. Zugleich sieht man, wie die Pfeile einer Linie zustreben, die sich über die (in

der Figur gestrichelt gezeichnete) Linie der reinen Feldspatgesteine (die gleichzeitig durch den Eckpunkt für Quarz $\text{SiO}_2 = 100$ geht, weil die Punkte für Ab und An das gleiche Verhältnis $V : W$ haben) etwas erhebt. Als beste Illustration zur Anwendbarkeit der beschriebenen Methode wurde die Darstellung der Analysen kristalliner Schiefer gewählt und zwar wurden dazu die Analysen des Werkes von U. Grubenmann (Die kristallinen Schiefer, 2. Aufl. 1910) genommen, die von dem genannten Autor selbst nach der Methode von A. Osann berechnet und in Dreiecksprojektionen dargestellt sind. Auf diese Weise ist ein jeder der Fachgenossen in der Lage, die hier gegebene Darstellung mit der einfachen Dreiecksprojektion zu vergleichen. Für den praktischen Gebrauch wäre es noch besser die karbonathaltigen Gesteine mit $R = \text{CO}_2$ zu projizieren, sie unterscheiden sich dann noch besser von den reinen Silikatgesteinen. Eine Diskussion der Analysen selbst muss an dieser Stelle unterbleiben, es sollen vielmehr die Projektionen für sich selbst sprechen. Der Vergleich mit Figur 2 zeigt, dass sich nach dieser Methode die kristallinen Schiefer mit den Eruptivgesteinen vergleichen lassen, und die Projektionen der Figur 3 bis Figur 11 zeigen, wie sowohl die gemeinsamen Züge je einer Gruppe (z. B. Gruppe II und IX) als auch charakteristische Unterschiede einzelner Analysen (z. B. in Gruppe V, VII und IX) sehr schön hervortreten. Für den praktischen Gebrauch neben dem Grubenmann'schen Lehrbuche und zur Selbstanfertigung der Projektionen in grösserem Massstabe sind die aus den Zahlen dieses Buches berechneten Werte für A, C, F, S, T, h sowie die abgerundeten Projektionswerte A', C', F', U, V, W in der Reihenfolge der Gruppen mitgeteilt.

Grubenmann: I. Gruppe. Alkalifeldspatgneise.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A:	6.8	9.3	7.2	9.5	8.0	9.2	6.1	6.8	7.1	3.7	6.4	5.7	6.7	4.1	6.9	6.1	8.4	7.0
C:	1.9	1.7	1.2	2.8	0.7	1.3	4.0	3.3	1.8	0.1	2.5	2.1	0.5	1.0	2.2	1.1	1.4	0.7
F:	3.1	4.2	3.4	4.8	1.9	2.5	5.1	10.3	5.2	1.7	4.3	6.1	4.6	6.9	2.2	4.8	6.1	3.9
S:	79.4	75.0	79.1	66.4	82.0	73.2	75.6	69.2	77.2	86.2	77.7	79.0	79.2	80.3	79.4	80.6	75.4	78.9
T:	8.8	9.8	9.1	16.5	7.4	13.8	9.2	10.4	8.7	8.3	9.1	7.1	9.0	7.7	9.3	7.4	8.7	9.5
h:	11.8	15.2	11.8	17.1	10.6	13.0	15.2	20.4	14.1	5.5	13.2	13.9	11.8	12.0	11.3	12.0	15.9	11.6
$\frac{1}{3}h$:	3.9	5.1	3.9	5.7	3.5	4.3	5.1	6.8	4.7	1.8	4.4	4.6	3.9	4.0	3.8	4.0	5.3	3.9

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A':	86.0	84.5	86.0	76.0	90.0	82.5	82.0	76.0	84.5	90.0	84.0	85.0	86.0	84.5	86.5	86.5	84.0	86.0
C':	11.0	11.5	10.5	19.0	8.0	15.0	13.0	13.5	10.5	8.5	11.5	9.0	9.5	8.5	11.5	8.5	10.0	10.0
F':	3.0	4.0	3.5	5.0	2.0	2.5	5.0	10.5	5.0	1.5	4.5	6.0	4.5	7.0	2.0	5.0	6.0	4.0
U:	83.5	80.0	83.0	72.0	85.5	77.5	80.5	76.0	82.0	88.0	82.0	83.5	83.0	84.5	83.0	84.5	80.5	82.5
V:	12.5	15.0	13.0	22.0	11.0	18.0	14.5	17.0	13.5	10.0	13.5	12.0	13.0	11.5	13.0	11.5	14.0	13.5
W:	4.0	5.0	4.0	6.0	3.5	4.5	5.0	7.0	4.5	2.0	4.5	4.5	4.0	4.0	4.0	4.0	5.5	4.0

Grubenmann: II. Gruppe. Tonderdesilikatgneise.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A:	5.3	4.7	4.7	6.2	2.8	3.4	4.6	8.1	6.0	4.4	3.5	4.8	5.2	6.0	4.6	5.4	5.6	5.1
C:	1.8	0.5	1.8	1.1	0.8	4.3	1.0	2.7	3.6	1.2	0.2	1.7	2.6	1.4	1.9	2.4	0.5	0.7
F:	8.7	10.5	10.6	10.7	11.3	14.1	7.5	8.9	16.1	7.9	7.5	13.4	20.1	8.0	10.0	13.3	11.1	12.8
S:	72.4	67.5	64.2	70.4	73.2	66.7	74.0	62.8	57.1	75.7	80.1	67.9	52.4	72.6	68.5	61.7	59.0	62.8
T:	11.8	16.8	18.7	11.6	11.9	11.5	12.9	17.5	17.2	10.8	8.7	12.2	19.7	12.0	15.0	17.2	23.8	18.6
h:	15.8	15.7	17.1	18.0	14.9	21.8	13.1	19.7	25.7	13.5	11.2	19.9	27.9	15.4	16.5	21.1	17.2	18.6
$\frac{1}{3}h$:	5.3	5.2	5.7	6.0	5.0	7.3	4.4	6.6	8.6	4.5	3.7	6.6	9.3	5.1	5.5	7.0	5.7	6.2

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A':	78.0	72.0	69.0	76.5	76.0	70.0	78.5	71.0	63.0	80.0	83.5	72.5	57.5	78.5	73.0	67.0	64.5	68.0
C':	13.5	17.5	20.5	13.0	12.5	16.0	14.0	20.0	21.0	12.0	9.0	14.0	22.5	13.5	17.0	19.5	24.5	19.5
F':	8.5	10.5	10.5	10.5	11.5	14.0	7.5	9.0	16.0	8.0	7.5	13.5	20.0	8.0	10.0	13.5	11.0	12.5
U:	77.5	72.5	70.0	76.5	78.0	74.0	78.5	69.5	65.5	80.0	83.5	74.5	61.5	78.0	74.0	69.0	65.0	69.0
V:	17.0	22.0	24.5	17.5	17.0	19.0	17.0	24.0	26.0	15.5	12.5	19.0	29.0	17.0	20.5	24.0	29.5	25.0
W:	5.5	5.5	5.5	6.0	5.0	7.0	4.5	6.5	8.5	4.5	4.0	6.5	9.5	5.0	5.5	7.0	5.5	6.0

Grubenmann: III. Gruppe. Kalknatronfeldspatgneise.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A:	3.0	3.6	5.2	7.1	5.6	4.6	5.4	7.0	5.0	5.6	5.3	6.8	5.6	5.5	4.2	4.2	6.1	6.3
C:	7.8	13.0	14.9	7.0	10.6	8.9	6.4	6.9	6.8	5.6	7.4	6.0	5.0	3.2	7.8	3.0	5.3	3.5
F:	14.7	5.8	10.7	11.9	16.6	14.0	9.1	14.5	7.1	8.0	11.5	12.9	20.9	9.2	12.8	4.8	10.2	6.8
S:	65.3	67.1	60.3	63.3	54.9	61.9	67.4	58.0	69.9	69.5	63.5	62.5	52.9	68.8	61.7	81.0	64.8	72.2
T:	9.2	10.5	8.9	10.7	12.3	10.6	11.7	13.6	11.2	11.3	12.3	11.8	15.6	13.3	13.5	7.0	13.6	11.2
h:	25.5	22.4	30.8	26.0	32.8	27.5	20.9	28.4	18.9	19.2	24.2	25.7	31.5	17.9	24.8	12.0	21.6	16.6
$\frac{1}{3}h$:	8.5	7.5	10.3	8.7	10.9	9.2	7.0	9.5	6.3	6.4	8.1	8.6	10.5	6.0	8.3	4.0	7.2	5.5

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A':	68.5	70.5	65.5	70.5	60.5	66.5	73.0	65.0	75.0	75.0	69.0	69.0	58.5	74.5	66.0	85.0	71.0	78.5
C':	17.0	23.5	24.0	17.5	23.0	19.5	18.0	20.5	18.0	17.0	19.5	18.0	20.5	16.5	21.5	10.0	19.0	14.5
F':	14.5	6.0	10.5	12.0	16.5	14.0	9.0	14.5	7.0	8.0	11.5	13.0	21.0	9.0	12.5	5.0	10.0	7.0
U:	74.0	74.5	70.5	72.0	66.0	71.0	74.5	67.5	76.0	76.0	71.5	71.0	63.5	74.5	70.0	85.0	72.0	78.0
V:	17.5	18.0	19.0	19.5	23.0	20.0	18.5	23.0	17.5	17.5	20.5	20.5	26.0	19.5	21.5	11.0	21.0	16.5
W:	8.5	7.5	10.5	8.5	11.0	9.0	7.0	9.5	6.5	6.5	8.0	8.5	10.5	6.0	8.5	4.0	7.0	5.5

Grubenmann: IV. Gruppe. Eklogite und Amphibolite.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A:	2.7	3.5	3.6	3.4	3.5	4.5	4.2	4.3	3.8	0.7	4.5	2.8	2.3	3.2	4.9	3.3	2.6	3.4
C:	15.8	12.9	13.2	12.8	15.2	11.5	11.1	10.6	10.0	17.4	14.2	7.2	17.1	8.0	8.9	12.9	13.2	15.3
F:	15.2	24.5	23.2	27.0	19.4	21.3	18.8	22.5	14.4	24.4	23.2	25.2	25.1	26.5	23.0	19.3	22.9	17.8
S:	57.3	49.6	48.9	48.1	51.7	54.3	53.9	53.4	59.1	48.9	48.1	55.2	44.0	55.4	52.4	51.4	51.6	52.2
T:	9.0	9.5	11.1	8.7	10.2	8.4	12.0	9.2	12.7	8.6	10.0	9.6	11.5	6.9	10.8	13.1	9.7	11.3
h:	33.7	40.9	40.0	43.2	38.1	37.3	34.1	37.4	28.2	42.5	41.9	35.2	44.5	37.7	36.8	35.5	38.7	36.5
$1/3 h$:	11.2	13.6	13.3	14.4	12.7	12.4	11.4	12.5	9.4	14.2	14.0	11.7	14.8	12.6	12.3	11.8	12.9	12.2

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A':	60.0	53.0	52.5	51.5	55.0	58.5	58.0	57.5	63.0	49.5	53.0	58.0	46.5	58.5	57.5	54.5	54.0	55.5
C':	25.0	22.5	24.5	21.5	25.5	20.0	23.0	20.0	22.5	26.0	24.0	17.0	28.5	15.0	19.5	26.0	23.0	26.5
F':	15.0	24.5	23.0	27.0	19.5	21.5	19.0	22.5	14.5	24.5	23.0	25.0	25.0	26.5	23.0	19.5	23.0	18.0
U:	69.0	63.5	62.0	62.5	64.5	66.5	65.0	66.0	68.5	63.0	62.0	67.0	59.0	68.0	64.5	63.0	64.5	64.5
V:	20.0	23.0	24.5	23.0	23.0	21.0	23.5	21.5	22.0	23.0	24.0	21.5	26.0	19.5	23.0	25.0	22.5	23.5
W:	11.0	13.5	13.5	14.5	12.5	12.5	11.5	12.5	9.5	14.0	14.0	11.5	15.0	12.5	12.5	12.0	13.0	12.0

Grubenmann: V. Gruppe. Magnesiumsilikatschiefer.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A:	—	—	—	1.3	—	0.8	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	1.1	—	—
C:	0.8	3.1	0.2	1.8	10.9	11.1	11.6	10.4	12.5	1.9	—	3.9	—	2.6	1.7	1.5	0.1	1.6
F:	62.3	56.9	65.0	39.7	41.9	37.1	35.3	40.0	36.4	41.0	42.9	51.5	66.8	55.6	44.6	46.0	58.3	60.8
S:	36.4	38.2	34.5	49.7	43.5	49.7	52.6	48.4	50.4	52.0	36.4	36.9	30.1	38.5	53.5	49.0	40.1	36.2
T:	0.5	1.8	0.3	7.5	3.7	1.3	0.5	1.2	0.7	5.1	19.7	7.7	3.1	3.3	0.2	2.4	1.5	1.4
h:	63.1	60.0	65.2	42.8	52.8	49.0	46.9	50.4	48.9	42.9	43.9	55.4	66.8	58.2	46.3	48.6	58.4	62.4
$\frac{1}{3}h$:	21.0	20.0	21.7	14.3	17.6	16.3	15.6	16.8	16.3	14.3	14.6	18.5	22.3	19.4	15.4	16.2	19.5	20.8

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A':	36.5	38.0	34.5	51.0	43.5	50.5	52.5	48.5	50.5	52.0	37.5	37.0	30.0	38.5	53.5	50.0	40.0	36.0
C':	1.5	5.0	0.5	9.5	14.5	12.5	12.0	11.5	13.0	7.0	19.5	11.5	3.0	6.0	2.0	4.0	1.5	3.0
F':	62.0	57.0	65.0	39.5	42.0	37.0	35.5	40.0	36.5	41.0	43.0	51.5	67.0	55.5	44.5	46.0	58.5	61.0
U:	57.5	58.0	56.5	64.0	61.0	66.0	68.5	65.0	66.5	66.0	51.0	55.5	52.0	58.0	69.0	65.5	59.5	57.0
V:	21.5	22.0	22.0	21.5	21.5	17.5	16.0	18.0	17.0	19.5	34.5	26.0	25.5	22.5	15.5	18.5	21.0	22.0
W:	21.0	20.0	21.5	14.5	17.5	16.5	15.5	17.0	16.5	14.5	14.5	18.5	22.5	19.5	15.5	16.0	19.5	21.0

Grubenmann: VI. Gruppe. Jadeditgesteine.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A:	15.2	13.3	13.5	13.2	14.7	11.5	10.2	7.3	7.3	12.3	11.8	9.0
C:	0.8	3.5	2.0	4.1	0.6	0.3	1.9	0.6	2.1	0.6	0.6	3.6
F:	0.6	7.8	4.4	4.7	2.5	3.2	10.1	2.2	7.2	1.4	8.0	9.3
S:	66.1	62.2	65.1	64.2	68.0	74.4	68.4	82.6	75.2	73.8	69.7	67.1
T:	17.3	13.1	15.0	13.8	14.2	10.6	9.4	7.3	8.2	11.9	9.9	11.0
h:	16.6	24.7	19.9	22.0	17.8	15.0	22.2	10.1	16.6	14.3	20.4	21.9
$1/3 h$:	5.5	8.2	6.6	7.3	5.9	5.0	7.4	3.4	5.5	4.8	6.8	7.3

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A':	81.5	75.5	78.5	77.5	82.5	86.0	78.5	90.0	82.5	86.0	81.5	76.0
C':	18.0	16.5	17.0	18.0	15.0	11.0	11.5	8.0	10.5	12.5	10.5	14.5
F':	0.5	8.0	4.5	4.5	2.5	3.0	10.0	2.0	7.0	1.5	8.0	9.5
U:	71.5	70.5	72.0	71.5	74.0	79.5	75.5	86.0	81.0	78.5	76.5	74.5
V:	23.0	21.5	21.5	21.0	20.0	15.5	17.0	10.5	13.5	16.5	16.5	18.0
W:	5.5	8.0	6.5	7.5	6.0	5.0	7.5	3.5	5.5	5.0	7.0	7.5

Grubenmann: VII. Gruppe. Chloromelanitgesteine.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A:	12.1	7.7	7.0	5.3	9.7	9.6	7.6	8.5	7.4	fehlt	7.3	5.4
C:	5.8	13.2	13.2	14.9	8.2	7.4	8.1	2.6	5.4	in	7.2	7.7
F:	14.1	17.0	15.3	17.1	18.5	17.5	19.3	19.6	19.3	Figur	21.1	25.5
S:	59.5	56.3	59.5	56.8	57.6	54.3	54.6	58.8	58.4	9	55.9	53.2
T:	8.5	5.8	5.0	5.9	6.0	11.2	10.4	10.5	9.5		8.5	8.2
h:	32.0	37.9	35.5	37.3	36.4	34.5	35.0	30.7	32.1		35.6	38.6
$\frac{1}{3}h$:	10.7	12.6	11.8	12.4	12.1	11.5	11.7	10.2	10.7		11.9	12.9

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A':	71.5	64.0	66.5	62.0	67.5	64.0	62.0	67.5	65.5		63.5	58.5
C':	14.5	19.0	18.0	21.0	14.0	18.5	18.5	13.0	15.0		15.5	16.0
F':	14.0	17.0	15.5	17.0	18.5	17.5	19.5	19.5	19.5		21.0	25.5
U:	70.0	69.0	71.5	69.0	70.0	66.0	66.5	69.0	69.0		67.5	66.0
V:	19.5	18.5	16.5	18.5	18.0	22.5	22.0	21.0	20.5		20.5	21.0
W:	10.5	12.5	12.0	12.5	12.0	11.5	11.5	10.0	10.5		12.0	13.0

Grubenmann: VIII. Gruppe. Quarzitgesteine.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A:	4.3	3.2	3.0	1.3	1.4	3.5	4.2	0.3	2.4	1.3	2.0	—
C:	0.5	1.1	0.9	0.3	0.4	1.6	—	—	7.7	0.4	0.8	0.3
F:	4.4	4.1	2.7	8.7	1.4	2.5	5.8	2.8	7.9	1.8	7.0	10.0
S:	85.7	85.3	88.8	80.8	94.3	82.9	83.7	95.8	78.6	93.2	86.0	84.5
T:	5.1	6.3	4.6	8.9	2.5	9.5	6.3	1.1	3.4	3.3	4.2	5.2
h:	9.2	8.4	6.6	10.3	3.2	7.6	10.0	3.1	18.0	3.5	9.8	10.3
$\frac{1}{3}h$:	3.1	2.8	2.2	3.4	1.1	2.5	3.3	1.0	6.0	1.2	3.3	3.4

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A':	90.0	88.5	92.0	82.0	95.5	86.5	88.0	96.0	81.0	94.5	88.0	84.5
C':	5.5	7.5	5.5	9.5	3.0	11.0	6.5	1.0	11.0	3.5	5.0	5.5
F':	4.5	4.0	2.5	8.5	1.5	2.5	5.5	3.0	8.0	2.0	7.0	10.0
U:	89.0	88.0	91.0	84.0	95.5	85.5	87.0	97.0	84.5	94.5	89.0	88.0
V:	8.0	9.0	7.0	12.5	3.5	12.0	9.5	2.0	9.5	4.5	7.5	8.5
W:	3.0	3.0	2.0	3.5	1.0	2.5	3.5	1.0	6.0	1.0	3.5	3.5

Grubenmann: IX. Gruppe. Kalksilikatgesteine.

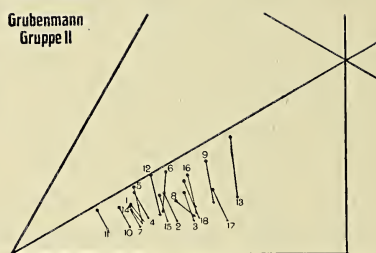
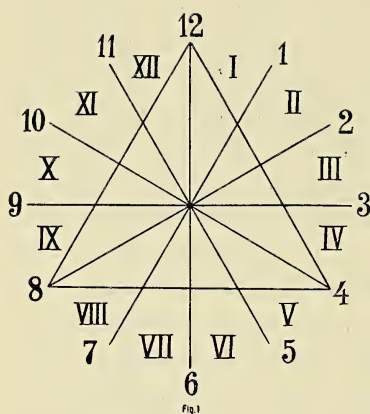
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A:	—	—	2.0	—	3.0	2.7	2.8	1.1	0.3	0.4	2.1	3.4
C:	20.8	29.9	23.6	41.0	23.8	47.2	21.3	43.0	23.6	16.2	28.0	30.4
F:	28.0	6.3	9.8	8.8	7.2	4.8	8.8	15.8	15.7	8.6	1.9	8.9
S:	51.2	57.3	51.0	39.4	57.7	42.5	56.2	35.8	48.7	67.0	65.7	47.5
T:	—	6.5	13.6	10.8	8.3	2.8	10.9	4.3	11.7	7.8	2.3	9.8
h:	48.8	36.2	35.4	49.8	34.0	54.7	32.9	59.9	39.6	25.2	32.0	42.7
$\frac{1}{3}h$:	16.3	12.1	11.8	16.6	11.3	18.2	11.0	20.0	13.2	8.4	10.7	14.2

Abgerundete Projektionswerte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A':	51.0	57.0	53.0	39.5	61.0	45.0	59.0	37.0	49.0	67.5	67.5	51.0
C':	21.0	36.5	37.0	51.5	32.0	50.0	32.0	47.5	35.5	24.0	30.5	40.0
F':	28.0	6.5	10.0	9.0	7.0	5.0	9.0	15.5	15.5	8.5	2.0	9.0
U:	67.0	69.5	62.5	56.0	69.0	61.0	67.0	55.5	62.0	75.5	76.5	62.0
V:	16.5	18.5	25.5	27.5	19.5	21.0	22.0	24.5	25.0	16.0	13.0	24.0
W:	16.5	12.0	12.0	16.5	11.5	18.0	11.0	20.0	13.0	8.5	10.5	14.0

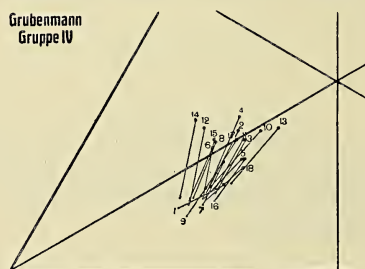
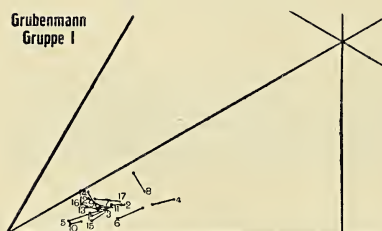
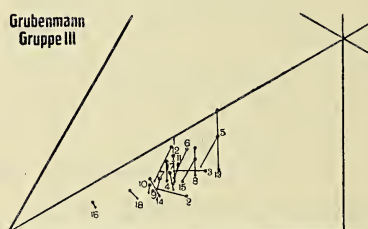
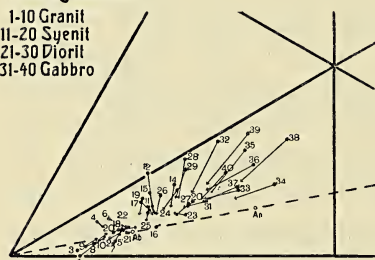
Mit der Mitteilung dieser Projektionsbeispiele ist der Zweck der vorliegenden Publikation erfüllt. Es möge zum Schluss noch darauf hingewiesen sein, dass sich diese Projektion auch zur Darstellung des chemischen Verlaufs der Verwitterungs- und Umwandlungserscheinungen eignet und sich auch ebensogut für Analysen mit anderen chemischen Komponenten z. B. von Salzgesteinen (wie Verf. bereits in Karlsruhe an dem Beispiel der Darstellung aller Salzmineralien zeigte), Mineralwasseranalysen u. s. w. verwenden lässt. Wie weit sie sich dafür bewährt, müssen noch praktische Versuche ergeben. Da die Methode auch durch Aufstellung der Gleichungen der Verbindungslinien einer rechnerischen Behandlung fähig ist, dürfte sie sich auch zur Ermittlung der chemischen Verhältnisse komplizierter isomorpher Mischungen eignen. Wenn sich die hier dargestellte Methode bewährt, so steht vielleicht zu hoffen, dass auch die zweite Art mit Konstanz des inneren Dreiecks, die z. B. zum Vergleich der kristallinen Schiefer mit den Eruptivgesteinen einerseits und Sedimentgesteinen andererseits sehr brauchbar ist, aber den praktischen Nachteil der umständlicheren Umrechnung besitzt, gleichfalls Eingang findet. Schliesslich ist es auch möglich beide Methoden zu kombinieren und dadurch zur Darstellung der Abhängigkeit von 9 Grössen zu gelangen; dies wird aber in der Tat ziemlich kompliziert und möge daher hier nur zum Schluss angedeutet sein.

Bemerkungen zu den Figuren. In den abgebildeten Projektionen erscheinen die als Pfeilspitzen gezeichneten Mittelpunkte der inneren Dreiecke meist als Punkte. Die dickeren Endpunkte sind die Basenpunkte.



Tiefengesteine

1-10 Granit
11-20 Syenit
21-30 Diorit
31-40 Gabbro



Grubenmann
Gruppe V



Fig. 7

Grubenmann
Gruppe VI

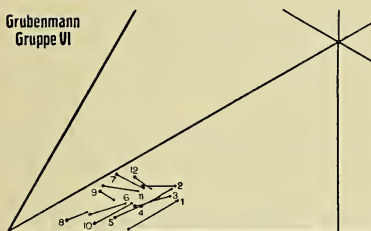


Fig. 8

Grubenmann
Gruppe VIII

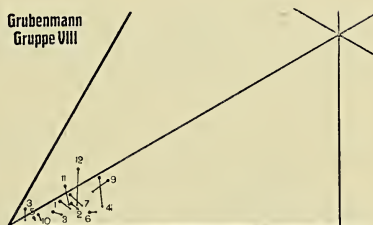


Fig. 10

Grubenmann
Gruppe VII

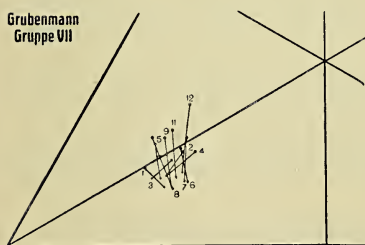


Fig. 9

Grubenmann
Gruppe IX

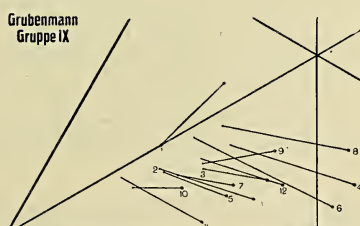


Fig. 11

Aufgelegte Schriften:

- Atti della Società Toscana di Scienze naturali. Bd. 19, 1—4. Pisa 1910.
Rendiconto Dell' Accademia Scienze fisiche e Mat. 3. Ser. Vol. 16.
Tasc. 7—9. Napoli 2910.
Atti della reale Accademia dei Lincei. XIX. Fasc. 9—12. XX. Fasc.
1, 2. Roma 1910—11.
Bull. d. l. Société géologique d. Belgique. XXXVI. 1908—9. Liège 1910.
Proceedings Acad. Nat. Sciences Philadelphia. Vol. LXII, II, 1910.
Philadelphia 1910.
Bull. New York public Library. XIV, 11, 12. XV, 1. New York 1911.
Bull. Scientific Laboratories, Denison University. XVI, 1—3. Granville
Ohio 1910.
Mem. Mus. of Comparative Zoology. Vol. XL, 2. Cambridge, U. S. A.
1911, und Annual Report 1909—10.
Bull. Smithsonian Inst. No. 37, 45, 49. Washington 1910.
Smithsonian miscellaneous Collections. Vol. 56, Nr. 11, 13, 14, 15.
Washington 1910.
Proc. of American Academy of Arts and Sciences, 45, 21, 46, 1—12.
Boston 1910.
Navy department, U. S. Naval observatory. 1910. Washington 1910.
Univ. Studies Nebraska. Vol. X, 1. Lincoln, Nebraska 1910.
Field Mus. Publication 145. Vol. III. Nr. 8. Chicago 1910.
Bulletin Illinois State Laboratory. Vol. VIII, Vol. IX, 1—3. Daville,
Ill. 1910.
Amer. Naturalist., 44, Nr. 528. 45, Nr. 529, 530. Lancaster, Pa. 1910—11.
United States geol. Surv. Water-Supply paper, 237, 239, 247, 250, 251.
Washington 1910.
United States geol. Surv. Bull. 425—427 u. 432. Washington 1910.
United States geol. Surv. Profess. Paper, 68. Washington 1908.
Bericht d. Kiew'schen naturf. Ges. 21, 2. Kiew 1910.
Bull. Acad. imper. Petersburg. 1910. H. 16—18. 1911. H. 1 u. 2.
Travaux Mus. geol. Pierre le Grand. Tome IV, 1910, 1 und 2. Tome III.
1909. Petersburg 1910.
Memoirs and Proceedings Manchester literary und phil. Society. Vol. 55.
Part I. Manchester 1911.
Parergones Instituto geologico. Vol. III, 6. Mexico 1910.
Archivos do Instituto bacteriologico Camara pestana. Tome III. Fasc. II.
Lissabon 1911.
Missouri Botanical Garden. 21. Jahresbericht. St. Louis, Mo. 1910.
-

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

***M* 7**

November

1912

In der Sitzung vom 13. November hielt Herr A. Thiel den Vortrag:

**Die Anwendung neuerer Ergebnisse der Indikatoren-
forschung zu quantitativen Studien.**
(Mit Experimenten.)¹⁾

Die Indikatoren der Sättigungsanalyse (der Acidimetrie und Alkalimetrie) — nur diesen Indikatoren gilt die folgende Betrachtung — gehören nicht nur wegen ihrer praktischen Bedeutung für die Massanalyse zu den wichtigsten, sondern auch wegen der sich an ihnen so prompt abspielenden und mit so einfachen Mitteln, wie Ansäuern und Alkalisieren, zu bewirkenden, auffälligen und noch dazu reversiblen Farbänderungen zu den interessantesten Substanzen. Die Vorstellungen von dem Wesen jener Farbänderungen, des Indikatorenumschlags, dürfen daher allgemeinere Bedeutung in Anspruch nehmen. Hängt doch von der richtigen Erkenntnis der jenem Phänomen zugrundeliegenden Gesetzmässigkeiten die Möglichkeit bewusster Auswahl der günstigsten Versuchsbedingungen sowie der geeignetsten Indikatorsubstanzen

1) In kurzem Auszuge auf der Naturforscherversammlung in Münster (1912) vorgetragen.

für die praktischen Aufgaben des Chemikers ab. Des weiteren haben die neueren Untersuchungen gerade über Indikatorsubstanzen direkt und indirekt Resultate geliefert, die für unsere ganze Auffassung vom Wesen der Farbe und von den Farbänderungen einschneidende Bedeutung erlangt haben.

Die letztgenannten Forschungen haben unsere Vorstellungen von der Natur des Farbumschlags der Indikatoren wesentlich verschoben, und es ist wohl unerlässlich, die neueste Indikatorentheorie in ihren Grundzügen darzulegen, bevor von den Anwendungen der gewonnenen Ergebnisse gesprochen werden kann.

W. Ostwald gebührt das bleibende Verdienst, in die Mannigfaltigkeit der Indikatorenreaktionen System und Ordnung gebracht zu haben. Er betrachtete die hierher gehörenden Erscheinungen vom Standpunkte der jungen Ionenlehre in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetze. Die Grundidee war zweifellos die auf zahlreiche Beobachtungen an anorganischen Salzen und Säuren wie auch an Farbstoffderivaten mit Elektrolytnatur gestützte Annahme, dass den Ionen aufgrund ihres eigenartigen Zustandes besondere optische Qualitäten zukommen, die sich insbesondere in einer individuellen Farbe, verschieden von der des ungespaltenen Stoffes, ausdrücken können. In der Tat lässt sich ja auf diese Weise eine grosse Zahl von Erscheinungen befriedigend erklären, und so spielte denn die „Ionenfarbe“ bei allen Erörterungen über die Ionenlehre stets eine wichtige Rolle. Die Indikatorenphänomene liessen sich nun leicht verständlich machen, wenn man, wie es Ostwald tat, diese Substanzen selbst als Säuren bzw. Basen ansah, die in ungespaltenem Zustande eine andere Farbe besitzen, als ihre Ionen (die Anionen der sauren, die Kationen der basischen Indikatorsubstanzen). Dann hat man es bei den Indikatorphänomenen mit der Verschiebung elektrolytischer Gleichgewichte zu tun, für die nach dem Gesagten die Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen massgebend sein muss. Die un-

messbar grosse Geschwindigkeit, mit der Trennung und Vereinigung von Ionen erfahrungsgemäss in derartigen einfachen Fällen verläuft, stimmte sehr gut zu der Schnelligkeit der Indikatorenumschläge. Des weiteren liessen es die auf solche Prozesse angewandten Konsequenzen des Massenwirkungsgesetzes, insbesondere hinsichtlich der Beteiligung des Wassers als Elektrolyt (Hydrolyse), als durchaus erklärlich erscheinen, dass sich nicht alle Indikatoren für alle Fälle der Praxis gleich gut eignen. Die Theorie lässt voraussehen, dass sich zwar starke Säuren mit starken Basen und umgekehrt sowohl mit schwachen als auch mit etwas stärkeren Indikatorsäuren und -basen titrieren lassen, dass aber die Titration schwacher Säuren mit starken Basen schwach saure oder stärker basische, die Titration schwacher Basen mit starken Säuren schwach basische oder stärker saure Indikatoren verlangt. Die Erfahrungen der Praxis stehen mit diesen Folgerungen aus der Theorie bekanntlich in Uebereinstimmung.

Nun ist aber in jüngster Zeit, in besonders umfassender Weise durch die Hantzsch'sche Schule, der Nachweis erbracht worden, dass wesentliche Farbänderungen, wie sie ja bei den Indikatoren vorliegen, niemals durch blosse Ionisation, sondern stets durch chemische Aenderungen (Konstitutionsänderungen im weitesten Sinne) bedingt sind. Das gilt nicht nur für organische Farbstoffe, sondern auch für diejenigen anorganischen Salze, die eine besondere Stütze der Ionenfarbentheorie gewesen waren. Dass die Ionisation an sich ohne Einfluss auf die Lichtabsorption sein soll, ist allerdings sehr wunderbar, weil hier zweifellos tiefgreifende chemische Prozesse vorliegen; es bleibt aber immer noch die Möglichkeit offen, dass jene Einflüsse noch zu wenig untersuchte Spektralgebiete betreffen. Es müssen nun allerdings sehr gewichtige Beweisgründe vorhanden ein, wenn ein so logisch aufgebautes, mit den Erfahrungstatsachen scheinbar vollkommen harmonisierendes System, wie das der Ostwald'schen

Indikatoretheorie, aufgegeben werden soll. Auf eine eingehende Erörterung der Argumente, die für und gegen die alte Theorie und für die „chemische“ Theorie ins Feld zu führen sind, muss an dieser Stelle verzichtet werden. Eine kritische Würdigung des sehr umfangreichen und wenig übersichtlichen Materials und ein Versuch, das, was von beiden Auffassungen unanfechtbar und darum brauchbar ist, zu einer neuen Theorie zu verschmelzen, ist ausführlich an anderer Stelle¹⁾ veröffentlicht worden. Es möge hier nur betont werden, dass die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes und der Ionentheorie im Sinne der alten Auffassung auch jetzt noch in Geltung bleibt, und dass es eben darauf ankommt, auch von diesem Gesichtspunkte aus der unumstößlichen Tatsache gerecht zu werden, dass der ungespaltene Stoff bei ungeänderter Konstitution die gleiche Farbe besitzt, wie sein Ion.

Eine solche Verschmelzung ist aber nicht schwer, und es möge im Folgenden kurz gezeigt werden, welches die Grundzüge der neuen Theorie des Indikatorenumschlags sind.

Indikatoren sind Stoffe, welche durch Aenderung der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionenkonzentration in Lösung erhebliche Farbänderungen erleiden. Letztere sind, falls nicht Kolloidreaktionen mit wesentlicher Aenderung des Dispersitätsgrades in erster Linie in Frage kommen²⁾, stets die Folge chemischer Prozesse. Damit ein Stoff als Indikator verwendbar ist, müssen diese Prozesse genügend rasch verlaufen und umkehrbar sein. Bei jedem Indikator ist mithin unter allen Bedingungen ein chemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenfarbigen (auch Weiss ist hier als Farbe gerechnet) Formen anzunehmen, dessen Lage eben von der acidimetrischen Reaktion der Lösung abhängt. Wasserstoff-

1) A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 16, Heft 8/10. Enke, Stuttgart, 1911.

2) W. Ostwald, Kolloidchemie der Indikatoren, Kolloidztshr 10, 97; 132 (1912).

oder Hydroxyion sind also Gleichgewichtskomponenten, und deshalb ist jedem Indikator der genannten Art der Charakter einer Säure oder Base zuzusprechen (wie bei Ostwald). Die Abhängigkeit der Farbe der Indikatorlösungen von der Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxyionen erklärt sich dann folgendermassen. Jedes einzelne Derivat einer Indikatorsubstanz (bei einer Indikatorsäure z. B. die ungespaltene Säure, ein ungespaltenes Salz, das Anion) stellt in sich ein Gleichgewichtssystem dar zwischen zwei verschieden konstituierten und daher verschiedenfarbigen Stoffen. Man kann das auch so ausdrücken, dass jedes einzelne Derivat ein bestimmtes Umwandlungsverhältnis zwischen den beiden verschiedenfarbigen Formen besitzt, das konstant und von der acidimetrischen Reaktion nicht, wohl aber von der Temperatur abhängig ist. Wegen der Säuren- oder Basennatur der Indikatoren ist nun aber die Verteilung der Indikatorsubstanz auf die einzelnen Derivate von der acidimetrischen Reaktion der Lösung abhängig, und damit wird auch die Farbstärke (bei „einfarbigen“) oder der Farbton (bei „zweifarbigen“ Indikatoren) der Lösung, der durch das „mittlere Umwandlungsverhältnis“ der gesamten Indikatorsubstanz bestimmt ist, eine Funktion der acidimetrischen Reaktion. Ein Beispiel wird das klarer machen. Beim *p*-Nitrophenol haben wir es mit einer farblosen und einer gelben Form der Derivate zu tun. Es muss also farblose und gelbe ungespaltene Säure, farblose und gelbe ungespaltene Salze (mit farblosen Basen) und endlich farblose und gelbe Anionen geben. Machen wir die willkürliche Annahme, dass die ungespaltene Säure immer zu 1%, das Ion aber zu 80% in der gelben Form existiert, so wird in einer Lösung, die den Indikator zu 3% gespalten enthält (es ist das eine etwa 0,0001 *n* wässrige Lösung des reinen Indikators), das *p*-Nitrophenol zu $0,97 + 2,4 =$ rund 3,4% gelb sein. Macht man nun die Lösung für $H \cdot 0,001$ *n*, so geht die Spaltung des Indikators auf 0,007% zurück, wie

man aus der Affinitätskonstante dieses Stoffes ($7 \cdot 10^{-8}$) leicht berechnen kann. Der Anteil der gelben Form sinkt dementsprechend auf 1,006 %. Macht man schliesslich die Lösung ganz schwach alkalisch ($[H'] = 10^{-8} n$), so wird der Indikator zu 99,97 % gespalten, und die Menge der gelben Form steigt auf 79,9 % der Gesamtmenge. Hierbei ist angenommen, dass das beim Alkalisieren entstehende Indikatorsalz (das mindestens dasselbe Umwandungsverhältnis hat, wie das Ion) praktisch vollkommen gespalten ist. Man sieht also, wie der Farbton von der Konzentration des Wasserstoffions abhängt (man kann überall einfach mit H' -Konzentrationen rechnen, da die OH' -Konzentration durch das Wassergleichgewicht in verdünnten Lösungen stets mitdefiniert ist).

Es ist im Prinzip stets zwischen dem elektrolytischen Spaltungsgleichgewichte und dem „chromotropischen“ Gleichgewichte eines Indikators zu unterscheiden. Beide können allerdings praktisch zusammenfallen, wie es vielfach der Fall zu sein scheint. Das wird dann eintreten, wenn sich die Ionen praktisch nur von der einen Form des Indikators ableiten. Für Salze mit stark elektropositiven Kationen¹⁾ gilt dann das Gleiche; sie bevorzugen auch dieselbe Form, wie die Ionen. Dann bleiben trotz der Verschiedenheit der Konstitution von ungespaltenem Stoff und Ion die Konsequenzen der Ostwald'schen Theorie in Geltung. Man könnte somit der Ansicht sein, dass für die meisten Zwecke der Praxis die alte Auffassung gleichwohl brauchbar sei, wenn man nur von der spezifischen Ionenfarbe absieht und daran festhält, dass nur Konstitutionsverschiedenheiten eine merkliche Farbverschiedenheit bedingen können. Das ist allerdings an sich richtig. Doch bleiben hier immer noch gewisse Schwierigkeiten. Man muss nämlich hinfort alle sich auf die alte Theorie stützenden Versuche aufgeben, Indikatorenphänomene, wie manche Farbeeinflussungen durch

1) Bei Indikatorsäuren; gilt sinngemäss auch für Indikatorbasen und Anionen.

gleichionige Elektrolyte, mit Aenderungen des Spaltungsgrades zu erklären. Denn wenn sich Salze und Ionen praktisch nur von einer Form herleiten, dann kann die Aenderung des Spaltungsgrades eines solchen Indikatorsalzes an der Farbe der Lösung nichts ändern. Gegen diese Forderung der neuen Auffassung wird auch in jüngster Zeit immer noch gefehlt. Man muss also in den oben genannten Sonderfällen zwischen der Ionisationsbeeinflussung beim Indikator selbst und derjenigen bei seinen Salzen unterscheiden. Erstere ist chromotrop, weil ein Stoff anderer Konstitution entsteht, letztere dagegen nicht, weil die Konstitution die gleiche bleibt.

Solange nun nicht festgestellt ist, ob und wieweit bei jedem einzelnen Indikator elektrolytisches und chromotropisches Gleichgewicht zusammenfallen, wird man gut tun, mit der Anwendung der in gewöhnlicher Weise gemessenen Affinitätskonstante von Indikatoren als Klassifikationsprinzip für die Zwecke der praktischen Verwendung vorsichtig zu sein. In der Tat hat sich ja auch gezeigt, dass kolorimetrische Untersuchungen vielfach ganz andere Ergebnisse gehabt haben, als Stärkemessungen nach den sonst üblichen Methoden. Rationeller und einfacher erscheint vorderhand die Einteilung der Indikatoren nach ihrer Empfindlichkeit gegen Wasserstoffion. Man teilt zweckmässig das Gesamtgebiet der acidimetrischen Reaktionen in Säurestufen ein, geordnet nach Zehnerpotenzen der H^+ -Konzentration. In diesem System findet jeder Indikator seinen Platz je nach der H^+ -Konzentration, bei der er einen bestimmten Farbwechsel zeigt. Man kann dann von einem bestimmten „Umschlagsniveau“ jedes Indikators sprechen. Seine H^+ -Empfindlichkeit ist um so grösser, je tiefer das Umschlagsniveau in der Stufenfolge der H^+ -Konzentrationen liegt. Fiele allgemein elektrolytisches und chromotropisches Gleichgewicht zusammen, dann fänden die Indikatorbasen ihren Platz in einem um so tieferen Niveau, je stärker, die Indikatorsäuren dagegen, je

schwächer sie sind. Damit ist der Anschluss dieses Systems an die alte Auffassung gegeben.

Die Messung von Indikatorenempfindlichkeiten ist nun in umfassender Weise von Salessky, Fels, Friedenthal, Salm sowie Sörensen ausgeführt worden¹⁾. Man kennt jetzt für jede der für praktische Zwecke in Frage kommenden $[H^*]$ -Stufen einen oder mehrere brauchbare Indikatorenumschläge. Eine tabellarische Zusammenstellung ist in der obengenannten Monographie zu finden. Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir jetzt auch die Möglichkeit, die Eignung eines bestimmten Indikators für die Zwecke der Massanalyse nicht nur schätzungsweise zu beurteilen, wie das früher auf Grund der qualitativen Zuteilung zur Klasse der stärkeren, schwächeren oder ganz schwachen Indikatorsäuren bzw. -basen geschah — Affinitätskonstanten sind in geringer Zahl erst neuerdings gemessen worden —, sondern durch quantitative Rechnung ermitteln, wie sich ein Indikator bekannter Empfindlichkeit unter definierten Versuchsbedingungen in einem beliebigen Falle der Praxis verhalten wird.

Wir wollen zunächst dieser Frage näher treten.

Es gilt z. B. einen anschaulichen Begriff davon zu gewinnen, wie sich die bekanntesten Indikatoren der massanalytischen Praxis, Methylorange und Phenolphthalein, für die prinzipiell verschiedenen möglichen Fälle einfachster massanalytischer Aufgaben eignen. Wir wählen als Titriermittel stets eine starke Base, wie Natronlauge, und eine starke Säure, wie Salzsäure, und unterwerfen der Titration starke, mässig schwache und ganz schwache Säuren und anderseits Basen in der gleichen Stärkeabstufung. Wir denken uns die Titration in so grosser Verdünnung vorgenommen, dass wir sowohl Salzsäure und Natriumhydroxyd als auch die bei

1) Die Literatur findet sich in der genannten Monographie über den Stand der Indikatorenfrage.

unserem Prozesse entstehenden Neutralsalze als praktisch vollkommen gespalten ansehen dürfen, bei unseren Rechnungen auch von der bei der Titration eintretenden Volumänderung absehen können. Als Beispiele zur Acidimetrie nehmen wir Salzsäure, Essigsäure ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) und Phenol ($K = 1,3 \cdot 10^{-10}$), zur Alkalimetrie der Einfachheit halber Basen, die ungefähr gleiche Konstanten haben, wie die gewählten Säuren, nämlich Natriumhydroxyd (wie Salzsäure), Ammoniak (wie Essigsäure) und *p*-Chloranilin (wie Phenol). Wir können nun für jedes Stadium der Titration die zugehörige $H^{\bullet}$ -Konzentration berechnen. Sie ist bei der Acidimetrie der Salzsäure einfach gleich der Konzentration der noch unverbrauchten Säure, bei der Titration der Natronlauge gleich der Wasserkonstante dividiert durch die Konzentration der noch unverbrauchten Lauge (bei 25° also gleich $\frac{10^{-14}}{[OH^{\bullet}]}$) zu

setzen. Für die anderen Fälle ergibt sie sich aus der Spaltungsgleichung der Säuren: $[H^{\bullet}] \cdot [A'] = K \cdot [HA]$, in der $[HA]$ die Konzentration der ungespaltenen Säure, $[A']$ die ihres Anions bedeutet, und der Gleichung für die Basen $\frac{10^{-14} \cdot [Bs^{\bullet}]}{[H^{\bullet}]} = K \cdot [BsOH]$, wenn mit $BsOH$ die ungespaltene

Base, mit $Bs^{\bullet}$ ihr Kation bezeichnet wird, während K in in jedem Falle die individuelle Affinitätskonstante ist. Bei schwachen Säuren und Basen ist, sofern nicht eines der Ionen des Wassers stark überwiegt, natürlich die Hydrolyse der Neutralsalze in Rechnung zu stellen. Im übrigen sollen, wie oben erwähnt, die Neutralsalze als völlig gespalten gelten. Die folgende Tabelle 1 gibt die in dieser Weise für unsere sechs Fälle berechneten $H^{\bullet}$ -Konzentrationen im Zusammenhange mit dem Stande der Titration. In der ersten Spalte sind die verbrauchten ccm Titrierflüssigkeit (*n*-Natronlauge für die Säuren, *n*-Salzsäure für die Basen) eingetragen, während die Spalten 2 bis 7 die negativ gesetzten Briggschen Logarithmen der $H^{\bullet}$ -Konzentrationen enthalten. Die

Tabelle 1.

Titration von je 5 Millimolen einwertiger Säuren und Basen mit *n*-Natronlauge bzw. *n*-Salzsäure. Volum = 1000 ccm. Temp. 25°.

Zugesetzte ccm Titrier- flüssigkeit	- log [H ⁺]					
	Salzsäure	Essig- säure	Phenol	Natron- lauge	Am- moniak	<i>p</i> -Chlor- anilin
0,00	2,30	3,54	6,10	11,70	10,46	7,90
0,10	—	—	8,20	—	—	5,80
0,25	—	—	8,61	—	—	5,39
0,50	—	—	8,93	—	—	5,07
1,00	2,40	4,18	9,28	11,60	9,82	4,72
2,00	2,52	4,58	9,71	11,48	9,42	4,29
3,00	2,70	4,92	10,06	11,30	9,08	4,00
4,00	3,00	5,36	10,36	11,00	8,64	3,64
4,50	3,30	5,70	10,56	10,70	8,30	3,44
4,75	3,60	6,02	10,68	10,40	7,98	3,32
4,90	4,00	6,52	—	10,00	7,48	—
5,00	7,00	8,22	10,76	7,00	5,78	3,24
5,10	10,00	10,00	—	4,00	4,00	—
5,25	10,40	10,40	—	3,60	3,60	—
5,50	10,70	10,70	10,95	3,30	3,30	3,05
6,00	11,00	11,00	11,11	3,00	3,00	2,89
7,00	11,30	11,30	11,34	2,70	2,70	2,66
8,00	11,48	11,48	11,49	2,52	2,52	2,51
9,00	11,60	11,60	11,60	2,40	2,40	2,40
10,00	11,70	11,70	11,70	2,30	2,30	2,30

Logarithmen sind mit Rücksicht auf die weiter unten zu gebende graphische Darstellung gewählt worden, für die sich die Konzentrationen selbst wegen der ausserordentlichen Verschiebung ihrer Grössenordnung nicht eignen. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass für derartige Berechnungen zunächst nur einwertige Säuren und Basen in Betracht kommen können, da wir nur bei wenigen mehrwertigen über die Ionisationsverhältnisse der einzelnen Wertigkeits-

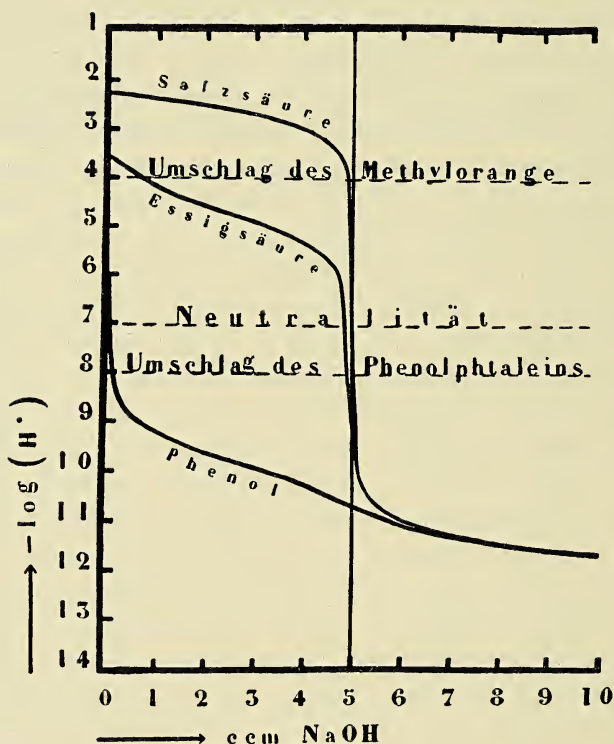
stufen genauer unterrichtet sind. Ein derartiges Beispiel, die Kohlensäure, wird weiter unten behandelt werden.

Viel anschaulicher wird die Abhängigkeit der H^+ -Konzentration bezw. ihres Logarithmus von dem Titrationszustande bei graphischer Darstellung. Die Werte der Tabelle 1 sind denn auch zur Konstruktion der in den Figuren 1 (für die Säuren) und 2 (für die Basen) wiedergegebenen Kurvenbilder benutzt worden. Solche Kurven können als „Titrationskurven“ (oder Neutralisationskurven) bezeichnet werden und stellen also die H^+ -Konzentration als Funktion der zugesetzten Menge Titrierflüssigkeit dar. Aehnliche Diagramme sind schon früher mitgeteilt worden, z. B. für die Abhängigkeit des Potentials einer Wasserstoffelektrode von dem Titrationszustande der Lösung, in der sie sich befindet. Ihr Potential ist ja eine logarithmische Funktion der H^+ -Konzentration in der Lösung¹⁾. Betrachten wir die Figur 1. Die Salzsäurekurve fällt anfangs langsam, dann immer rascher, in der Nähe der die Aequivalenz zwischen Säure und Base anzeigenden, im Abszissenwert 5 errichteten Senkrechten aber ganz rapide ab, um im alkalischen Gebiete dann allmählich wieder eine immer kleinere Neigung gegen die Abszissenachse anzunehmen. Bei der Essigsäure erkennen wir schon einen wesentlich abweichenden Verlauf, indem anfangs ein steilerer, dann wieder ein weniger steiler Abfall, endlich aber bei der Annäherung an die Aequivalenzgerade ebenfalls ein Uebergang zum jähen Absturze, wenn auch nicht in dem Masse wie bei der Salzsäure, zu sehen ist. Die „alkalischen“ Aeste beider Kurven fallen im wesentlichen zusammen. Sehr viel anders sieht die Kurve des Phenols aus. Hier liegt ganz am Anfange ein steiler Abfall, der jedoch bald in eine mässige Neigung übergeht; an Stelle des Absturzes beim Aequivalenzpunkte erkennen wir nur eine

1) W. Böttger, Z. f. physik. Chem. 24, 253 (1897) und neuerdings J. E. Enklaar, ebenda, 80, 617 (1912).

Figur 1.

Titration von 5 Millimolen Säure mit *n*-Natronlauge.
Volum = 1000 ccm. Temp. 25°.



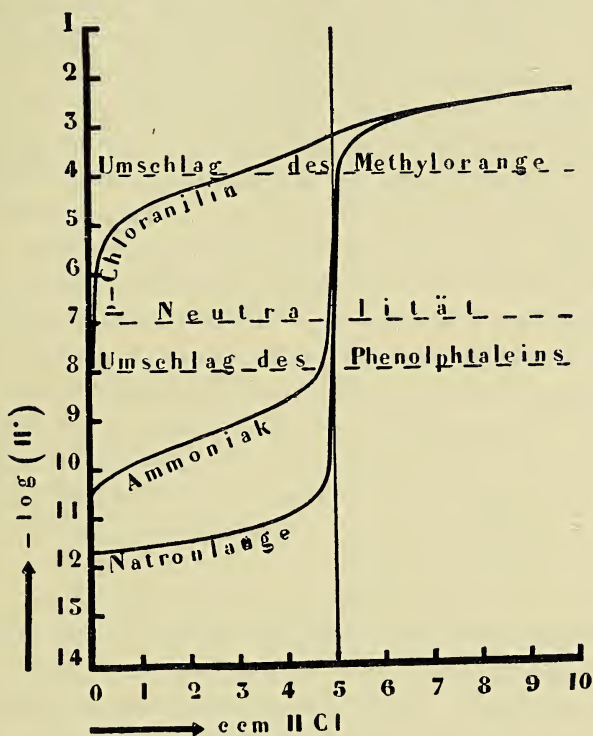
ganz geringe Vermehrung der Neigung. Der alkalische Ast fällt erst in seinem weiteren Verlaufe mit dem der beiden anderen Kurven zusammen.

Betrachten wir im Anschlusse hieran gleich die Figur 2, so finden wir ganz entsprechende Unterschiede. Das Diagramm ist überhaupt, auf den Kopf gestellt, genau das Spiegelbild der Figur 1. Das ist ja auch verständlich, da Basen von gleicher Stärke wie die vorher betrachteten Säuren gewählt wurden, und da die H^+ - und OH^- -Konzentrationen einander

Figur 2.

Titration von 5 Millimolen Base mit *n*-Salzsäure.

Volum = 1000 ccm. Temp. 25 °.



umgekehrt proportional sind. Die Verschiedenheit der Kurven findet sich hier im alkalischen Gebiet; die „sauren“ Aeste fallen bei der Natronlauge und dem Ammoniak fast schon von Anfang an zusammen, während der des *p*-Chloranilins sich erst weiterhin anschliesst.

Für die beabsichtigte quantitative Betrachtung brauchen wir nun noch die Indikatorenempfindlichkeiten. Die Umschlag-niveaus von Methylorange und von Phenolphthalein sind bei den H^+ -Konzentrationen 10^{-4} und 10^{-8} in beide Dia-

gramme eingezeichnet (gestrichelte Gerade). Ausserdem findet sich in beiden Figuren das Neutralitätsniveau bei $10^{-7} n H^+$. Wie man sieht, fallen Aequivalenz und Neutralität nicht überall zusammen. Genau trifft es nur bei Salzsäure und Natronlauge zu; bei Essigsäure und Ammoniak liegt der Aequivalenzpunkt schon im alkalischen bzw. im sauren Gebiet (Folgen der bekannten Hydrolyse der Acetate und der Ammoniumsalze). Beim Phenol verläuft sogar fast der ganze „saure“ Ast im alkalischen, beim *p*-Chloranilin fast der ganze „alkalische“ Ast im sauren Gebiet. Man müsste also eigentlich die betreffenden Kurvenäste als den des Säureüberschusses bzw. Basenüberschusses bezeichnen, und in diesem Sinne sollen jene abgekürzten Bezeichnungen auch angewandt werden, ohne Rücksicht auf den Charakter der tatsächlichen acidimetrischen Reaktion in den betreffenden Gebieten.

Was uns am meisten interessiert, ist nun die Frage, wo und wie die Titrationskurven die Umschlagpunkte durchschneiden. Denn daraus können wir alle Qualitäten der betreffenden Titration und auch die dabei vorliegenden quantitativen Verhältnisse ableiten.

Das Niveau des Methylorange geht in der Figur 1 durch die Salzsäurekurve nahe der Aequivalenzgeraden, durch die Essigsäurekurve schon nahe am Anfange und durch die des Phenols überhaupt nicht. Das bedeutet, dass sich Salzsäure mit Natronlauge und Methylorange als Indikator praktisch richtig titrieren lässt, Essigsäure dagegen, wenn der Umschlag brauchbar wäre (wovon gleich noch die Rede sein wird), jedenfalls mit einem Resultat, das erst mit einem grossen Umrechnungsfaktor multipliziert werden müsste, sodass man das Verfahren von vornherein als unpraktisch und relativ ungenau bezeichnen muss. Phenol mit Methylorange als Indikator zu titrieren, ist aber überhaupt unmöglich.

Das Niveau des Phenolphthaleins schneidet die Kurven der Salzsäure wie der Essigsäure nahe an der Aequivalenzgeraden, diese noch im sauren, jene schon im alkalischen

Ast. Für beide Fälle ergeben sich demnach, übereinstimmend mit der Erfahrung, richtige Resultate. Für die Phenolkurve gilt hier dasselbe, was oben beim Methylorange bezüglich der Essigsäurekurve gesagt wurde, nur noch in höherem Grade, da der Schnitt noch näher am Anfange erfolgt.

Das Kurvenbild gibt aber auch noch Aufschluss darüber, mit welcher Genauigkeit sich die brauchbaren Titrationen ausführen lassen, und welche Differenzen bei der Einstellung der betreffenden Säuren mit Hilfe des einen und mit Hilfe des anderen Indikators zu erwarten sind. Das Methylorange schlägt nach der Figur 1 um, wenn 0,1 ccm *n*-Lauge zu wenig, das Phenolphthalein, wenn etwa 0,03 ccm zu viel verbraucht sind. Das entspricht ja auch der bekannten Erfahrung, dass der Säuretiter bei der Einstellung mit Methylorange stets etwas niedriger ausfällt, als mit Phenolphthalein, und dass der letztere Wert der richtigere ist. Für die Essigsäure lässt sich bei Verwendung von Phenolphthalein ein Minderverbrauch von nur 0,013 ccm Lauge durch Interpolation aus dem Kurvenbilde entnehmen, d. h. die Titration ist fast theoretisch richtig.

In der Figur 2 liegt der Durchschnittspunkt des Methylorangeniveaus mit dem gemeinsamen sauren Aste der Kurven der Natronlauge und des Ammoniaks nahe an der Äquivalenzgeraden und zwar bei einem Mehrverbrauch von 0,1 ccm Säure. Beide Basen lassen sich also mit Methylorange sehr nahe richtig und mit dem gleichen Ergebnis titrieren (der alkalimetrische Titer fällt ein wenig zu hoch aus, was bekanntlich mit der Erfahrung stimmt). Für das *p*-Chloranilin gilt wieder in gewissem Grade die gleiche Ueberlegung, wie bei der Titration der Essigsäure mit Methylorange. Die Lage des Durchschnittspunktes mit dem Methylorangeniveau ist allerdings etwas günstiger; doch ist der Umschlag aus einem anderen Grunde (s. weiter unten) unbrauchbar.

Das Phenolphthaleinniveau schneidet die Ammoniakkurve an noch günstigerer Stelle (bei nur 0,25 ccm Minderverbrauch

an Säure), aber auch hier ist der Umschlag aus dem gleichen Grunde, wie eben (Unschärfe) mangelhaft. Die Natronlaugekurve schneidet das Phenolphthaleinniveau in günstiger Weise und an günstiger Stelle, bei einem Minderverbrauch an Säure von nur 0,03 ccm. Die Differenz bei der Einstellung mit Hilfe der beiden Indikatoren beträgt bei der Natronlauge für die Titration mit Salzsäure 0,13 ccm (genau wie oben bei der Einstellung der Salzsäure mit Natronlauge, was zu erwarten war). *p*-Chloranilin mit Phenolphthalein als Indikator zu titrieren, ist natürlich unmöglich.

Weiterhin geben die Kurvenbilder Aufschluss über die Qualitäten der Indikatorenumschläge. Es seien zunächst einige Grundbegriffe festgelegt. Man spricht in der Praxis von scharfen und unscharfen Umschlägen der Indikatoren. Die damit charakterisierten Phänomene können durch Eigenschaften des Indikators selbst oder durch die Eigenschaften der bei der Titration in Reaktion tretenden Substanzen bedingt sein. Scharf nennt man den bei einer Titration eintretenden Umschlag, wenn sich die entscheidende Farbänderung innerhalb eines engen Titrationsintervalls, unscharf oder verwaschen, wenn sie sich über ein weiteres Titrationsintervall hin vollzieht. Wären die Umschlagsniveaus der Indikatoren wirklich scharfe Grenzlinien, wie bei der Diskussion der Diagramme zunächst angenommen wurde, dann gäbe es nur scharfe Umschläge. Denn dann würde der Uebertritt der Titrationskurve über die Grenzlinie (auch bei geringer, wenn nur überhaupt vorhandener Neigung gegen die Abszissenachse) zwischen zwei unendlich nahen Abscissenwerten d. h. innerhalb eines unendlich engen Titrationsintervalls erfolgen. In Wirklichkeit sind jene Umschlagsniveaus aber Umschlagszonen von recht verschiedener, vielfach freilich ziemlich geringer Breite, je nach den individuellen Eigentümlichkeiten des Indikators. Das ist ja auch gar nicht anders möglich: denn der Farbumschlag ist doch die Folge einer Gleichgewichtsverschiebung, und diese kann nach dem

Massenwirkungsgesetze nur allmählich vor sich gehen. Die Farbstärke oder der Farbton irgend eines Indikators sind also stetige Funktionen der H^+ -Konzentration, und wenn wir überhaupt vom Auftreten oder Verschwinden von Farben oder Farbgemischkomponenten sowie vom Konstantwerden der Farbe sprechen können, so ist das lediglich in unserem Unvermögen begründet, Farbstärken für sich allein oder in Gemischen noch wahrzunehmen, wenn sie unter eine gewisse Intensität sinken, und ebenso Farbstärke- oder Farbtendifferenzen unterhalb eines gewissen Betrages noch zu erkennen. Ein Indikator zeigt einen „an sich scharfen“ Umschlag, wenn eine merkliche Farbänderung innerhalb eines engen $[H^+]$ -Intervalls erfolgt; andernfalls ist der Umschlag „an sich um so unschärfer“, je stärker sich die H^+ -Konzentration ändern muss, damit die Farbänderung erkennbar wird. Es ist wohl zweckmässig, für diese Eigenschaft eines Indikators eine besondere Bezeichnung einzuführen, und die Ausdrücke „scharf“ und „unscharf oder verwaschen“ lediglich zur Charakterisierung des Verhaltens eines Indikators bei einer bestimmten Titration zu benutzen. Natürlich besteht zwischen beiden Phänomenen insofern ein enger Zusammenhang, als in der Praxis die Schärfe des Indikatorumschlages an sich auch der Schärfe des Titrationsumschlages zugute kommt; gleichwohl liegen hier zwei prinzipiell verschiedene Momente vor. Es sollen darum hinfort die Umschläge der Indikatoren an sich durch die Ausdrücke *jäh* (oder *plötzlich*) und *flach* (oder *allmählich*) gekennzeichnet werden. Ein Umschlag ist *jäh*, wenn er (fürs Auge erkennbar) innerhalb eines engen, *flach*, wenn er über ein weiteres $[H^+]$ -Intervall hin erfolgt. *Unscharf* kann auch ein Indikator mit *jähem* Umschlage reagieren, wenn eben die Titrationskurve nur schwach geneigt verläuft, *scharf* auch ein Indikator mit *flachem* Umschlage, wenn die Titrationskurve in der kritischen Gegend steil ist. So ist z. B. Methylorange ein *flach* umschlagender Indikator, und doch lässt sich Salzsäure damit

scharf titrieren, anderseits gibt das jäh umschlagende Phenolphthalein bei der Ammoniaktitration ziemlich unscharfe Umschläge

Kehren wir nun zu unseren Figuren zurück. Nach dem Vorstehenden wird die Wahrscheinlichkeit eines scharfen Umschlages um so grösser sein, unter je grösserem Winkel die Titrationskurve das Umschlagsniveau schneidet. Bei kleinem Durchschnittswinkel wird man, auch wenn man den Charakter des Indikators nicht näher kennt, mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einen unscharfen Umschlag rechnen können. Betrachten wir die Diagramme von diesem Gesichtspunkte aus, so können wir sofort aus den Figuren ablesen, dass scharf sein werden die Umschläge:

mit Phenolphthalein bei der Salzsäure, der Essigsäure, der Natronlauge und dem Phenol (dass letzterer ungünstig liegt, ist wieder eine Sache für sich);

mit Methylorange bei der Salzsäure, der Natronlauge und dem Ammoniak.

Typisch unscharf sind die Umschläge der Essigsäure und des *p*-Chloranilins mit Methylorange.

Es ist klar, dass sich derartige Betrachtungen auch für jeden anderen Indikator anstellen lassen, dessen Empfindlichkeit bekannt ist. Man braucht nur sein Umschlagsniveau in das Diagramm einzutragen und kann aus der Figur sofort das Erforderliche ablesen. Auch kann man auf diese Weise unter mehreren in Betracht kommenden Indikatoren denjenigen aussuchen, dessen Umschlagsniveau die Titrationskurve unter den günstigsten Bedingungen schneidet. Ausser möglichster Nähe des Schnittpunktes an der Äquivalenzgeraden kommen also die soeben erörterten Qualitäten des Umschlages in Frage. Wir haben mithin nunmehr die Möglichkeit einer quantitativen Indikatorenauslese. Vorbedingung ist aber natürlich in jedem Falle die Kenntnis der Titrationskurve, und zu ihrer Konstruktion benutzt man die Affinitätskonstante der zu titrierenden Säure oder Base. Diese ist für sehr viele Stoffe gemessen, nötigenfalls übrigens leicht zu ermitteln.

Dass sich die Titrationskurve auch experimentell direkt ohne vorherige Bestimmung der Affinitätskonstante finden lässt (man kann umgekehrt dann aus der Kurve die Affinitätskonstante ableiten), sei noch besonders erwähnt. Man misst die H^+ -Konzentration mit Hilfe der *EMK* von Gasketten (s. die Fussnote auf S. 11). Das letztere Verfahren ist sogar das einzig rationelle bei mehrwertigen Stoffen, über deren Ionisationsverhältnisse noch nichts Genaueres bekannt ist. Ausnahmsweise lässt sich die Titrationskurve auch bei zweiwertigen Stoffen konstruieren; dann müssen aber die Konstanten der einzelnen Wertigkeitsstufen genügend genau gemessen sein, und das ist nur ganz vereinzelt der Fall. Weiter unten wird, wie schon erwähnt, ein derartiges Beispiel, das der Kohlensäure, behandelt werden.

Zu diskutieren ist noch der Einfluss der Verdünnung und der Temperatur.

Die Verdünnung kann in zweierlei Hinsicht variiert werden. Einmal kann man bei unverändertem Ausgangsvolum und gleicher Substanzmenge die Titrierflüssigkeit verschieden konzentriert wählen. Das kann im Falle stärkerer Verdünnung der letzteren zur Folge haben, dass während der Titration das Gesamtvolum nicht mehr hinreichend konstant bleibt, und seine Aenderung bei der Rechnung berücksichtigt werden muss. Davon abgesehen betrifft eine derartige Aenderung jedoch lediglich den Massstab der Abszisse. Behält man als Einheit das ccm bei, so werden die Kurven durch Verdünnung der Titrierflüssigkeit in der Richtung der Abszissenachse auseinandergezogen und erscheinen mithin flacher, durch Konzentrieren zusammengeschoben und scheinbar steiler. In Wirklichkeit bleibt die Schärfe der Titration unverändert, wenn man, was rationeller ist, die Abszissen in Äquivalenten des Titriermittels misst, nicht in Kubikzentimetern, deren Wert mit der Verdünnung veränderlich ist. Von praktischer Bedeutung ist die Anwendung stärkerer Verdünnung der Titrierflüssigkeit in Fällen mit sehr steilen

Titrationsskurven. Ihre Wirkung entspricht dann einfach einer Erhöhung der Ablesegenauigkeit.

Sodann aber kommt auch die Gesamtverdünnung in Frage, die sich zunächst nach dem Ausgangsvolum bzw. der angewandten Substanzmenge richtet. Hier haben wir einen prinzipiellen Einfluss auf den Verlauf der Titrationsskurve. Es ist leicht einzusehen, dass mit steigender Verdünnung alle Titrationsskurven schwächere Neigung erhalten müssen. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass man Substanzen mit schwach geneigten Kurven, bei denen also wegen der geringeren Stärke die mit der Verdünnung fortschreitende Hydrolyse eine Rolle spielt, in nicht zu grosser Verdünnung titrieren darf, während starke Elektrolyte das schon eher vertragen.

Dem Einfluss der Temperatur wird in der Praxis bereits Rechnung getragen. Er kann in verschiedener Richtung liegen und beruht einesteils auf der Aenderung der Affinitätskonstanten der angewandten Titriersubstanzen mit der Temperatur, woraus sich ein Steiler- oder ein Flacherwerden der Titrationsskurve ergeben kann (vor allem Berücksichtigung des sehr bedeutenden Fortschritts der Hydrolyse bei Temperaturerhöhung), andernteils auf der Verschiebung des Chromotropiegleichgewichtes der Indikatorsubstanzen. Letzteres kann zu einer Erhöhung oder zu einer Erniedrigung der Empfindlichkeit führen und würde in vielen Fällen sich rechnerisch in derselben Weise berücksichtigen lassen, wie eine entsprechende Aenderung der Affinitätskonstante des Indikators nach der älteren Auffassung. Eine derartige Farbgleichgewichtsverschiebung findet z. B. beim *p*-Nitrophenol statt, dessen schwach gelbe Farbe in rein wässriger Lösung sich beim Erhitzen bis zum Sieden merklich verstärkt, um beim Abkühlen wieder auf den alten Farbton zurückzugehen.

Als Beispiel einer zweibasischen Säure, deren Titration auch eine erhebliche praktische Bedeutung besitzt, möge die Kohlensäure besprochen werden, über deren Ionisationsverhältnisse wir jetzt genügend unterrichtet sind. Aus jüngster

Zeit verdanken wir insbesondere den Untersuchungen von Auerbach und Pick¹⁾ eine vortreffliche Aufklärung der hier in Frage kommenden Gleichgewichtsverhältnisse. Wir setzen die Affinitätskonstante für die erste Säurestufe $k_1 = 3 \cdot 10^{-7}$, für die zweite $k_2 = 6 \cdot 10^{-11}$ bei 25° (der Wert für k_1 gilt eigentlich für 18° , doch wurde angenommen, dass sein Temperaturkoeffizient, gleich dem von k_2 , klein ist). Unter Benutzung der ausführlichen Erörterungen von Auerbach und Pick erhält man dann für verschiedene Mischungen von Kohlensäure und Bicarbonat, Bicarbonat und Carbonat, Carbonat und Lauge, sowie für Lösungen der reinen Substanzen $H^\bullet$ -Konzentrationen, deren Logarithmen in der Tabelle 2 und zwar in der Spalte mit der Ueberschrift „ohne Bariumchlorid“ zusammengestellt sind.

Auf Einzelheiten der Berechnung kann hier nicht näher eingegangen werden. Die Rechnung ist teilweise sehr unbequem; in solchen Fällen wurde statt der zu einem bestimmten Mischungsverhältnis gehörigen $H^\bullet$ -Konzentration das zu einer bestimmten $H^\bullet$ -Konzentration gehörige Mischungsverhältnis ermittelt, was einfacher ist. Daraus erklärt sich die z. T. etwas auffallende Wahl der Werte in der ersten Spalte.

In der dritten Spalte finden sich Logarithmen von $H^\bullet$ -Konzentrationen, wie sie sich für $Ba^{\bullet\bullet}$ -haltige Lösungen berechnen. Bekanntlich titriert man die Gesamtkohlensäure (freie Säure + Bicarbonat) in der Weise, dass man mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt und den nicht als Bariumcarbonat gefällten Baryt mit Säure zurücktitriert, wobei Phenolphthalein als Indikator dient. Die Gegenwart des Bariumsalzes erniedrigt wegen der Schwerlöslichkeit des Bariumcarbonats die Konzentration des $CO_3^{\bullet\bullet}$ in der Lösung und damit auch die von der Hydrolyse des Carbonations herrührende OH' -Konzentration, die in rein wässerigen Lösungen von $BaCO_3$ eine intensive Rötung des Phenol-

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 38, 243 (1911).

Tabelle 2.

Titration von 5 Millimolen Kohlensäure mit *n*-Natronlauge
(ohne und mit Bariumchlorid). Volum = 500 ccm.
Temperatur 25 °.

ccm Natron- lauge	$-\log [H^{\bullet}]$	
	ohne Bariumchlorid	mit Bariumchlorid (10 Millimole)
0,00	4,26	—
0,50	5,57	—
1,00	5,92	—
2,00	6,35	—
3,00	6,70	—
4,00	7,13	—
4,50	7,48	—
4,75	7,99	—
5,00	8,40	—
5,27	9,00	—
5,80	9,50	—
6,93	10,00	—
8,00	—	6,23
8,29	10,50	—
9,00	—	6,58
9,27	10,80	—
9,50	—	6,93
10,00	11,05	8,90
10,10	—	10,30
10,25	—	10,70
10,50	—	11,00
11,00	11,42	11,30
12,00	11,64	11,60
13,00	11,80	11,78
14,00	11,91	11,90
15,00	12,01	12,00

phtaleins hervorruft. Dementsprechend muss die $H^{\bullet}$ -Konzentration in Gegenwart von $Ba^{\bullet\bullet}$ höher liegen als in $Ba^{\bullet\bullet}$ -freien Lösungen gleicher Konzentration und Zusammensetzung. Das geht aus der Tabelle 2 auch ganz deutlich hervor.

Die Berechnung der Werte der dritten Spalte erforderte die Kenntnis der Löslichkeit des Bariumcarbonats. Nach der Handbuchliteratur beträgt sie 0,025 g im Liter Wasser von Zimmertemperatur. Die Lösung ist also $1,3 \cdot 10^{-4} m-n$. Da aber die Konzentration des CO_3'' in dieser Lösung durch die Hydrolyse, wie sich aus dem Kohlensäuregleichgewichte ergibt, auf $0,435 \cdot 10^{-4} m-n$ herabgedrückt wird, ist das Löslichkeitsprodukt nicht $(1,3 \cdot 10^{-4})^2$, sondern nur $5,66 \cdot 10^{-9}$. Auf dieser Grundlage ist die Rechnung durchgeführt worden. Die vereinfachende Annahme, dass das Bariumsalz in der vorliegenden Verdünnung (0,01 bis 0,02 $m-n$) völlig gespalten sei, ist zwar nicht streng richtig und bringt darum einen Fehler ins Resultat; doch ist dieser ohne prinzipielle Bedeutung und kann die betreffende Titrationskurve nur um einen sehr geringen Betrag nach oben verschieben.

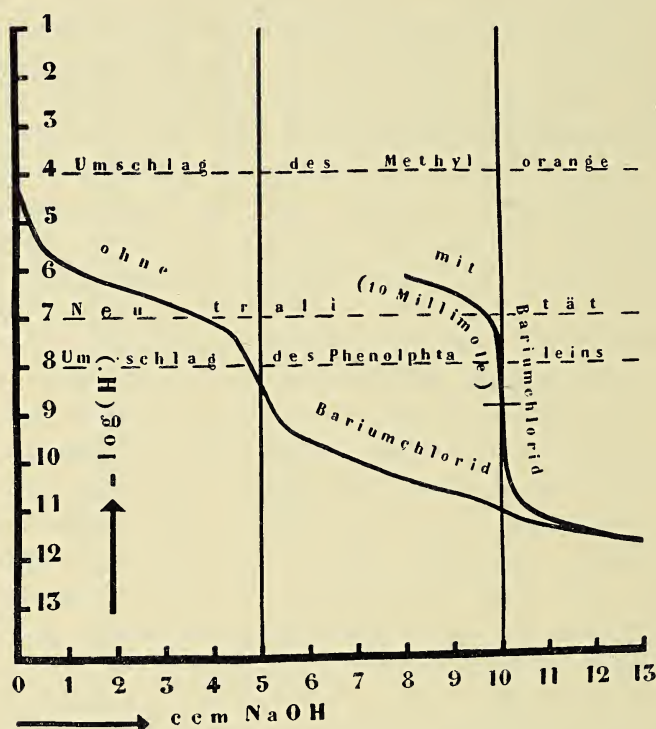
Zur Veranschaulichung der Sachlage benutzen wir wieder die graphische Darstellung. Dazu dient die Figur 3.

Das Diagramm zeigt zwei Kurven, eine längere, die für die bariumsalzfreie, und eine kürzere, die für die bariumsalzhaltige Lösung gilt. Bei 5 und bei 10 ccm Lauge sehen wir je eine Äquivalenzgerade. Die erste entspricht der Absättigung der ersten Säurestufe (Bicarbonat), die zweite derjenigen der zweiten Stufe (Carbonat).

Verfolgen wir zunächst den Verlauf der Titrationskurve bei Abwesenheit von Bariumchlorid. Die Kurve zeigt am Anfange den für schwächere Säuren charakteristischen relativ steilen Abfall, dem ein flacheres Stück folgt; in der Nähe der ersten Äquivalenzlinie ist der Abfall zum zweiten Male steiler, um dann zwischen der ersten und zweiten Äquivalenzlinie abermals einem schwach geneigten Kurvenstück Platz zu machen. Die Absättigung der zweiten Säurestufe gibt sich kaum andeutungsweise durch ein drittes steileres Stück beiderseits der zweiten Äquivalenzlinie zu erkennen. Endlich folgt dann der flache alkalische Ast jenseits 10 ccm Lauge. Für das Verhalten der Kohlensäure bei der direkten Titration

Figur 3.

Titration von 5 Millimolen Kohlensäure mit *n*-Natronlauge.
Volum = 500 ccm. Temp. 25°.



mit Natronlauge in bariumsalzfreier Lösung ergibt sich aus dem Kurvenbilde die Folgerung, dass auf eine Titrierbarkeit der zweiten Stufe überhaupt nicht zu rechnen ist. Dagegen lässt der relativ steile Kurventeil in der Nähe der ersten Äquivalenzgeraden die Titration der ersten Stufe als möglich erscheinen. Freilich liegt die Kurve für reines Bicarbonat (5 ccm Lauge) schon ein wenig unterhalb des Phenolphthaleinniveaus; jedoch würde das an sich die Titration nicht hindern. Man müsste nur nicht auf den ersten

erkennbaren Umschlag nach Rosa titrieren, sondern bis zu einer Normalfarbe, die der Lage des Durchschnittspunktes der Titrationskurve mit der ersten Äquivalenzlinie entspricht. Die Verhältnisse liegen hier sogar für die Benutzung einer Normalfarbe recht günstig, da jede beliebige Bicarbonatlösung innerhalb eines weiten Konzentrationsintervalls mit der gleichen Indikatormenge die gleiche Färbung, eben die gewünschte Normalfarbe, geben muss, wie aus den Untersuchungen von Auerbach und Pick hervorgeht. Auf diese Frage wird später noch einzugehen sein.

Wir wenden uns jetzt zur zweiten Kurve (Gegenwart von Bariumchlorid). Geht man von einem Punkte der vorher besprochenen Kurve, etwa dem mit der Abszisse 8 ccm, aus und fügt zu einem solchen Gemisch 10 Millimole Bariumchlorid, so schnellte die H^+ -Konzentration plötzlich um vier Zehnerpotenzen in die Höhe, indem sich die Konzentration des CO_2 in der Lösung verringert, während grössere Mengen freier Kohlensäure entstehen. Der weitere Verlauf der neuen Kurve weicht nun sehr wesentlich von dem der ersten Kurve ab. Anstelle des ganz verwaschenen Ueberganges bei Absättigung der zweiten Säurestufe, wie ihn die erste Kurve zeigt, sehen wir bei der zweiten einen ganz steilen Abfall, der durchaus an das Verhalten starker Säuren erinnert. Die Kurve schneidet die zweite Äquivalenzlinie allerdings ziemlich weit unterhalb des Phenolphthaleinniveaus (durch einen kurzen Strich parallel zur Abszissenachse angedeutet), jedoch geht sie durch das letztgenannte Niveau in so unmittelbarer Nachbarschaft der zweiten Äquivalenzlinie hindurch, dass sich daraus ohne weiteres die Titrierbarkeit der zweiten Stufe der Kohlensäure in Gegenwart von Bariumchlorid ergibt. Der Umschlag muss scharf sein, weil die Kurve hier sehr steil verläuft. Alles das stimmt ja auch vollkommen mit der praktischen Erfahrung überein. In der Praxis wird die H^+ -Konzentration bei der Titration allerdings in rückläufigem Sinne auf

unserer Kurve verschoben, indem man einen Ueberschuss von Barytwasser zusetzt und mit starker Säure zurücktitriert. Das ist aber kein prinzipieller Unterschied, und in der Tat haben denn auch besondere Versuche den Nachweis geliefert, dass man die zweite Stufe der Kohlensäure auch in der gewöhnlichen Weise direkt mit Natronlauge titrieren kann, wenn man nach Zusatz von Bariumchlorid einfach weitertitriert, bis eine bei fortgesetztem Rühren nicht mehr verschwindende Rosafärbung auftritt. Sehr charakteristisch ist dabei die plötzliche Entfärbung der vorher stark roten Lösung, sobald die Ausfällung des Bariumcarbonats einsetzt. Nach alledem sollte man also vom theoretischen Standpunkte aus erwarten, dass die Titration der Kohlensäure in der ersten wie in der zweiten Stufe sich ohne nennenswerte Schwierigkeiten durchführen liesse. Die indirekte Titration mit Baryt und Bariumchlorid ist ja auch eine in der Praxis viel gebrauchte Methode zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure. Auch die direkte Titration der ersten Stufe ist schon angewandt worden, wenn auch mit nicht voll befriedigendem Erfolge. Erst neuerdings haben Tillmans und Heublein¹⁾ nachgewiesen, dass sie in zweckmässiger Ausführung für die Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser sehr brauchbar ist. Dabei wird als Endpunkt die erste erkennbare Rotfärbung mit Phenolphthalein benutzt, was nach unserer Titrationskurve eigentlich nicht streng richtig sein sollte. Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen habe ich nun Versuche angestellt, die weniger auf die Bedürfnisse der Praxis Rücksicht nahmen, als zur Aufklärung gewisser Fehlerquellen dienen sollten, für die sich bei orientierenden Vorversuchen Andeutungen fanden. Um die Farbänderungen recht auffallend zu machen, wurde einmal mit relativ sehr grossen Indikatorkonzentrationen gearbeitet, andererseits wurden auch die Zusätze von Bariumsalzen nur so stark

1) Z. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel **24**, 429 (1912)

bemessen, dass zwar ein Abblassen, aber kein völliges Verschwinden der Farbe wässriger Bariumcarbonatlösung eintrat. Diese Massnahme hat zur Auffindung sehr eigenartiger Veränderungen bei Erdalkalicarbonaten geführt.

Es wurde also derart verfahren, dass Kohlensäurelösungen unter Zusatz von Phenolphthalein zunächst bis zur ersten erkennbaren Rosafärbung (Umschlag I), sodann bis zu einer Normalfärbung (Umschlag II) titriert wurden; die Normalfärbung lieferten Lösungen von Bicarbonat gleicher Konzentration (an Salz und an Indikator). Dann wurde nach Zusatz von Bariumchlorid in gemessener Konzentration weiter titriert, bis die bei Beginn der Fällung des Bariumcarbonats zunächst entfärbte Flüssigkeit die erste erkennbare Rosafärbung zeigte, die auch bei fortgesetztem Umrühren nicht verschwand (Umschlag III). Die so erhaltenen Werte wurden dann auch noch durch Ergebnisse der Rücktitration unter gleichen Konzentrationsverhältnissen kontrolliert.

Dabei zeigte sich nun die auffallende Erscheinung, dass schon bis zum Umschlag I (erst recht natürlich bis II) mehr als die Hälfte derjenigen Laugenmenge verbraucht wurde die zur Hervorbringung des Umschlags III erforderlich war, während sich die Mengen theoretisch natürlich wie 1 : 2 verhalten sollten. Das konnte darin seinen Grund haben, dass entweder für I (bezw. II) zuviel oder für III zu wenig Lauge gebraucht wurde. Die erstere Annahme ist recht unwahrscheinlich, denn ganz abgesehen von den neueren Untersuchungen, auf Grund deren wir die Titrationskurve der Kohlensäure konstruiert haben, ist ja schon in der grundlegenden Arbeit von F. W. Küster über die Titration carbonathaltiger Alkalilaugen¹⁾ der Nachweis geführt worden, dass auch reines Natriumbicarbonat Phenolphthalein in wässriger Lösung infolge von Hydrolyse merklich rötet. Wenn man also nur bis zur ersten erkennbaren Verfärbung

1) Z. f. anorg. Chem. 13, 127 (1897).

titriert, kann man höchstens zu wenig, niemals aber zu viel Lauge verbrauchen. Folglich muss der Fehler in der Titration der zweiten Stufe begründet liegen. Nach unserer Titrationskurve ist auch das nicht wahrscheinlich. In der Tat zeigte sich, dass der Fehler sich auch durch die Einführung einer Normalfärbung nicht ganz beseitigen liess, wenngleich eine gewisse Verbesserung des Ergebnisses, die auch das Kurvenbild vorhersehen lässt, zu bemerken war. Als Grund der immer noch verbleibenden Abweichungen in der angegebenen Richtung wurde schliesslich folgendes erkannt. Die zweite Titrationskurve (mit Bariumchlorid) ist ja unter Benutzung des in der Handbuchlitteratur enthaltenen Wertes für die Löslichkeit des Bariumcarbonats konstruiert worden. Wenn nun diese letztere unter den Bedingungen der Titration einen anderen Wert besitzt, muss sich damit auch die Titrationskurve verschieben, und es kann dann der Durchschnittspunkt mit dem Phenolphthaleinniveau weiter weg von der Aequivalenzlinie rücken. Das ist nun tatsächlich der Fall, und zwar ist die Löslichkeit nicht unwesentlich höher anzusetzen.

Die Zahlen der Tabelle 3 geben darüber Auskunft.

Die Versuche, deren Ergebnisse hier zusammengestellt sind, wurden folgendermassen ausgeführt. Eine gesättigte Lösung von Kohlendioxyd (Atmosphärendruck, Zimmertemperatur) wurde abpipettiert (überall 50 ccm). Hierbei ergaben sich je nach der bei dieser Operation angewandten Vorsicht schwankende Verluste an Kohlendioxyd. Die höchsten Werte wurden in leidlicher Uebereinstimmung erhalten, wenn die Lösung nicht aufgesaugt, sondern in die Pipette von unten eingedrückt, und die Entleerung unter einer Atmosphäre von Kohlendioxyd vorgenommen wurde. Doch kommt es bei diesen Versuchen ja nicht auf die Konstanz der Kohlensäurekonzentration an, sondern auf das Verhältnis der für die Absättigung der beiden Stufen verbrauchten Laugenmengen. Ausser der Art der Volumabmessung ist

Tabelle 3.

Titration beider Stufen der Kohlensäure mit Natronlauge (0,4826 n). (Verbrauchte ccm Lauge auf 50 ccm Kohlensäurelösung.)

Versuch Nr.	erste Stufe (ohne Bariumchlorid)		zweite Stufe (mit Bariumchlorid)			Zusatz ccm 0,5 <i>m-n</i> Ba Cl ₂
	I	II	III	IV	V	
		a		a		
1	4,10	4,21	—	8,04	—	10
2	3,63	3,79	7,10	7,19	7,12	10
3	3,83	3,97	7,53	7,56	7,54	10
4	3,85	3,97	—	7,63	7,65	10
5	3,84	4,00	—	7,63	7,61	10
				b		
6	4,02	4,16	—	8,05	—	5
		b				
7	—	3,99	—	7,85	—	5
8	—	3,90	—	7,69	—	5
9	—	3,97	—	7,84	—	5
				c		
10	3,94	4,03	—	8,01	—	5
11	3,88	3,96	—	7,85	—	5
12	3,92	4,00	—	7,89	—	5

für die gefundene Gesamtmenge von Bedeutung das Abdunsten von Kohlendioxyd während des Versuches selbst. Man verhindert das am besten in der Weise, dass man die Kohlensäurelösung in ein grösseres Volum Wasser einfliessen lässt, dem die Hauptmenge der bei der Titration voraussichtlich zu verbrauchenden Lauge (durch einen Vorversuch zu ermitteln) schon vorher zugefügt worden ist. Wenn so der grösste Teil der Säure vor der eigentlichen Titration

schon gebunden ist, schadet nachher auch nicht das in den letzten Phasen der Titration unentbehrliche Umrühren. Es wurden überall 150 ccm sorgfältig ausgekochtes Wasser angewandt, dem bis zu $\frac{9}{10}$ der Gesamtmenge der Lauge schon vorher zugefügt wurden. Als Indikator diente überall 1 ccm 1 %ige alkoholische Phenolphthaleinlösung. Bei einem Teil der Versuche wurden je 10 ccm, bei den andern je 5 ccm einer 0,5 *m*—*n*-Bariumchloridlösung zugesetzt, bevor die Titration der zweiten Stufe erfolgte. Die Spalte mit I enthält die Laugenmengen, die bis zum Auftreten der ersten erkennbaren Färbung bei der Titration der ersten Stufe erforderlich waren, II die Ergebnisse der Titration bis zur Normalfärbung. Diese wurde in verschiedener Weise hergestellt. Bei II a wurde reinstes käufliches Natriumbicarbonat (Kahlbaum) benutzt, bei II b ein besonders gereinigtes Präparat (s. weiter unten). Die Konzentration war in der Vergleichslösung dieselbe wie in der Versuchslösung. Die Spalte III bezieht sich auf den ersten erkennbaren Umschlag bei der Absättigung der zweiten Stufe in Gegenwart von Bariumsalz, während die Spalte IV die mit Vergleichslösung gewonnenen Ergebnisse enthält. Bei den Werten IV a diente als Vergleichslösung eine für reinstes käufliches Bariumcarbonat (Kahlbaum) gesättigte Lösung mit der gleichen Konzentration an überschüssigem Bariumchlorid und natürlich auch an Indikator, wie in der Versuchslösung. In IV b wurde durch Fällung von Natriumcarbonatlösung mit überschüssigem Bariumchlorid gewonnenes Bariumcarbonat benutzt, dessen Mutterlauge die gleiche Zusammensetzung hatte, wie die Versuchslösung am Ende der Titration. Bei IV c endlich war bei der Vergleichslösung nicht nur die Zusammensetzung der Mischung, sondern auch das Alter des Niederschlages ebenso gewählt, wie bei der Versuchslösung. Spalte V enthält noch einige Ergebnisse der Rücktitration überschüssiger Natronlauge mit Salzsäure bis zur Normalfärbung IV.

Vergleicht man die Spalten I bzw. II und IV a, so erkennt man ohne weiteres, dass bei IV die Normalfärbung a offenbar noch zu blass sein muss; denn das Zweifache des Wertes I, der sicherlich zu klein ist, ist überall grösser als IV a. Die Normalfärbung IV b ist schon richtiger, wie der Versuch 6 zeigt; denn hier ist der Wert IV fast genau das Doppelte vom Werte I. Es scheint also, dass frisch gefälltes Bariumcarbonat eine stärkere Färbung mit Phenolphthalein gibt, als ein altes käufliches Präparat unter genau den gleichen Bedingungen. Das ist ja auch nicht weiter wunderbar, sondern stimmt gut zu der ziemlich allgemeinen Erfahrung, dass frisch gefällte Niederschläge die Erscheinung des „Alterns“ zeigen. Hier hätten wir in der Färbung der Lösung mit Phenolphthalein direkt ein optisches Kriterium für den Alterungszustand der Niederschläge. Wenn die soeben gegebene Erklärung richtig ist, müssen die relativ höchsten Werte von IV bei der Titration auf eine mit möglichst jungen Präparaten hergestellte Normalfärbung gewonnen werden. Das ergibt tatsächlich die Betrachtung der Reihe IV c, deren Werte sämtlich grösser sind, als das Doppelte der zugehörigen Werte I. Wir haben also nunmehr, wenn wir die Normalfärbung IV c benutzen, das richtige Verhältnis, dass die Titration der ersten Stufe bis zur ersten erkennbaren Verfärbung etwas zu wenig ergibt, wenn wir die Hälfte des bis zur Erreichung der Färbung IV c verbrauchten Quantums Lauge als den richtigen Wert für jede der beiden Stufen gelten lassen. Wir dürfen also nicht die erste erkennbare Rosafärbung mit Phenolphthalein als Endreaktion bei der Absättigung der ersten Stufe nehmen, sondern müssen, wie oben schon begründet, bis zu einer Normalfärbung titrieren. Die Erreichung der in II a verwandten Färbung (mit reinstem käuflichem Bicarbonat) erfordert durchschnittlich ein Mehr von 0,14 ccm Lauge. Das ist offenbar nicht richtig. Es liess sich nämlich in dem käuflichen Bicarbonat eine recht beträchtliche, von Stelle zu

Stelle im Präparat stark wechselnde Verunreinigung mit Carbonat, dessen regelmässiges Vorkommen im Handelsbicarbonat ja bekannt ist, nachweisen. In einer Durchschnittsprobe wurden bei der Untersuchung nach der weiter unten genannten Methode 6,42 und 6,47 % Na_2CO_3 gefunden. Dass ein solches Präparat viel zu tiefe Farbtöne gibt, ist danach kein Wunder. Es wurde daraufhin die Darstellung eines möglichst carbonatfreien Bicarbonats versucht. Dabei wurden alle Operationen, die der Abspaltung von Kohlensäure günstig sind, vermieden, wie z. B. das Erwärmen mit Wasser. Es wurde darum das Salz nicht in warmem Wasser gelöst und unter Sättigung mit Kohlendioxyd durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht, sondern in der Kälte mit dauernd gesättigter Kohlensäurelösung lange Zeit digeriert. Nach raschem Absaugen auf einer Nutsche wurde das Salz mit kohlendioxydgesättigtem, trockenem Alkohol, endlich mit ebensolchem Aether gewaschen und so von Wasser befreit, schliesslich möglichst kurze Zeit zwischen Filtrierpapier gepresst und bis zur Staubtrockne geschüttelt. Ein solches Präparat enthielt im günstigsten Falle nur noch 0,56 % Na_2CO_3 . Ein Präparat mit 1,09 % Carbonat diente zu den Normalfärbungen II b. Die damit erhaltene Färbung, die doch höchstens noch zu intensiv sein kann, war auffallenderweise sehr viel blasser, als die Färbung einer Boratmischung nach Sörensen mit der $H^\bullet$ -Konzentration $10^{-8,4}$, die nach Sörensen wie nach Auerbach und Pick die gleiche $H^\bullet$ -Konzentration besitzt, wie eine verdünnte Bicarbonatlösung. Auch unsere Titrationskurve ist ja unter dieser Annahme gezeichnet. Da die für die Kurve gewählte Verdünnung fast genau mit der bei den obigen Versuchen vorliegenden übereinstimmt, müsste sich die Entfernung des Durchschnitts der Kurve mit dem Phenolphthaleinniveau von der Äquivalenzlinie direkt aus der Zeichnung auf unsere Versuche übertragen lassen. Dort beträgt der Abstand 0,25 ccm auf 5 ccm, hier 0,14 ccm auf rund 4 ccm für das

sehr unreine käufliche und nur 0,08 ccm um Mittel auf 4 ccm für das sehr viel reinere, aber immer noch nicht absolut carbonatfreie Präparat in der Reihe II b. Es liegt hier also ein gewisser Widerspruch vor. Es ist immerhin nicht ausgeschlossen, wenngleich angesichts der bei den citierten Arbeiten offenbar aufgewandten Sorgfalt nur als Vermutung auszusprechen, dass sowohl Sörensen als auch Auerbach und Pick doch nicht ganz reines Bicarbonat in Händen gehabt haben. Die gewöhnlich angewandte Prüfungsmethode mit Hilfe des alkalimetrischen Titors ist nicht ganz zuverlässig, weil ein Gehalt an Carbonat, der den Titer erhöhen würde, durch Feuchtigkeit z. T. oder ganz kompensiert werden kann. Sicherer ist die quantitative Gewichtsanalyse, die sich sehr leicht durchführen lässt und vortrefflich übereinstimmende Ergebnisse liefert. Man verfährt einfach so, dass man etwa 3 g Substanz im Schiffchen in einem Strome kohlendioxydfreier Luft erhitzt (Verbrennungsrohr, Schnittbrenner) und das entweichende Wasser und Kohlendioxyd in vorgelegten Chlorcalciumröhren bzw. Kaliapparaten auffängt und wägt. Schaltet man je zwei Chlorcalciumröhren und Kaliapparate hintereinander, so kann man einen ziemlich flotten Gasstrom erzeugen, ohne einen Verlust an Wasser oder an Kohlendioxyd befürchten zu müssen. Andererseits ist bei dieser Art der Erhitzung, wenn man nicht etwa bis zum Weichwerden des Glases geht, eine Zerlegung von Natriumcarbonat nicht zu bemerken. Bei der Wägung so umfangreicher Glasapparate sind kleine Gewichts-differenzen unbekannten Ursprunges nicht gut zu vermeiden. Sie waren stets negativ und sind mit „Verlust“ bezeichnet. Aus dem Gewichte des absorbierten Kohlendioxyds berechnet sich die in der Substanz ursprünglich vorhandene Menge von Bicarbonat. Ihr entspricht natürlich auch ein bestimmter Anteil an dem aufgefangenen Wasser. Der Rest des Wassers ist als „Feuchtigkeit“ bezeichnet und kann teils adsorbiert sein, teils als Krystallwasser zu dem vorhandenen Carbonat

gehören. Letzteres ergibt sich aus dem Ueberschusse des gefundenen Carbonats (Rückstand im Schiffchen), über die dem berechneten Bicarbonat entsprechende Menge Glührückstand. Zwei Analysen reinsten käuflichen Natriumbicarbonats lieferten die nachstehend angegebenen Analysenresultate, nach denen sich die Brauchbarkeit der Methode beurteilen lässt. Die Substanz war vorher sorgfältigst zerrieben und durchgemischt worden, was bei derartigen Präparaten von sehr ungleichmässiger Zusammensetzung doppelt nötig ist.

	I	II
Substanz	3,3606 g	2,8933 g
Glührückstand	<u>2,1706 „</u>	<u>1,8708 „</u>
Glühverlust	1,1900 g	1,0225 g
Kohlendioxyd	0,8114 g	0,6988 g
Wasser	0,3783 „	0,3230 „
Verlust	<u>0,0003 „</u>	<u>0,0007 „</u>
Summe	1,1900 g	1,0225 g
Zusammensetzung:		
Natriumbicarbonat	92,20 %	92,23 %
Natriumcarbonat	6,42 %	6,47 %
Feuchtigkeit	<u>1,37 %</u>	<u>1,28 %</u>
Summe	99,99 %	99,98 %

Legt man der Berechnung die Mittelwerte aus vorstehenden Bestimmungen mit 92,215 % $NaHCO_3$, 6,445 % Na_2CO_3 und 1,325 % Feuchtigkeit zu Grunde, so findet man, dass der alkalimetrische Titer dieses unreinen Bicarbonats gegenüber chemisch reinem Bicarbonat um 2,43 % zu gross ausfallen muss, während er bei demselben Verhältnis von Bicarbonat zu Carbonat, aber bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, um 3,82 % zu hoch sein würde. Die Feuchtigkeit hat also den alkalimetrischen Fehler fast zur Hälfte kompensiert.

In einem andern Falle wurde bei gereinigtem Bicarbonat eine Zusammensetzung von 98,38 % Bicarbonat, 1,09 %

Carbonat und 0,37 % Feuchtigkeit gefunden. Hier liegt der Titer nur um 0,12 % zu hoch, einen kaum mehr mit Sicherheit nachweisbaren Betrag, während der Fehler ohne die kompensierende Wirkung der Feuchtigkeit 0,65 % betragen würde. Daraus geht wohl mit aller Deutlichkeit hervor, dass in derartigen Fällen an Stelle der nicht eindeutigen alkalimetrischen Analyse die vollständige quantitative Gewichtsanalyse angewandt werden muss; denn nur so lassen sich geringe Verunreinigungen durch Carbonat, die für die acidimetrische Stufe der Lösungen eines solchen Präparates von Bedeutung sein können, sicher nachweisen.

Das zuletzt genannte Bicarbonatpräparat mit 1,09 % diene in den Versuchen der Reihe IIb (Tabelle 3) zur Herstellung der Normalfärbungen. Wir können die Ergebnisse der quantitativen Analyse nunmehr zur Beurteilung der Abweichungen zwischen den Werten II und den halben Werten IV benutzen. Der richtige Wert für die erste Stufe liegt ja zwischen I und II. Die Zusammensetzung unseres Präparates entspricht einem Bicarbonat, dem etwa 1 % Alkali mehr zugefügt wurde, als zur Absättigung der ersten Stufe der Kohlensäure erforderlich gewesen war. Das würden in unseren Falle, da im ganzen etwa 4 ccm Lauge gebraucht werden, 0,04 ccm sein. Diesen Betrag hätten wir also von den Werten der Spalte II abzuziehen. Wir erhalten dann die folgenden Zahlen, denen zum Vergleiche die halben Werte IV gegenübergestellt seien.

	korrigierter Wert II	halber Wert IV
Versuch 10	3,99	4,005
Versuch 11	3,92	3,925
Versuch 12	3,96	3,945

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung vorzüglich zu nennen, denn die nun noch bleibenden Differenzen liegen vollkommen innerhalb der Ablesefehler auch beim sorgfältigsten Arbeiten. Es liegt hierin der Beweis, dass das Prinzip der Normalfärbungen sowohl bei der Titration der

ersten als auch derjenigen der zweiten Säurestufe der Kohlensäure richtig ist. Es war schon oben darauf hingewiesen worden, dass man in der Praxis allerdings mit dem ersten erkennbaren Umschlage auskommt. Für die prinzipielle Behandlung der Frage ist es aber sicherlich von Wichtigkeit, dass der Grund auch kleiner Abweichungen klar erkannt wird, denn nur dann wird man sich Rechenschaft darüber geben können, in welchen Fällen man gewisse Vernachlässigungen eintreten lassen kann, und wie gross die möglichen Fehler dann werden. Auch das ist aber ein wichtiges Ziel quantitativer Indikatorenstudien.

Kehren wir noch einmal ganz kurz zur Figur 3 zurück. Nach Anbringung der Korrektur für unsere II-Werte reduziert sich das Titrationsintervall zwischen dem Durchschnittspunkt der Kurve mit dem Phenolphthaleinniveau und der Äquivalenzlinie auf nur 0,04 bis 0,05 ccm, sodass man tatsächlich keinen grossen Fehler begeht, wenn man, wie in der Praxis üblich, auf die erste erkennbare Verfärbung titriert. Umsomehr bleibt das in Geltung, was oben (S. 32 und 33) über die acidimetrische Stufe des Bicarbonats nach Sörensen und Auerbach und Pick gesagt wurde. Der bestehende Widerspruch bedarf noch der Aufklärung.

Es bleibt nun noch eine Erörterung der eigentümlichen Umwandlungerscheinungen am Bariumcarbonat übrig. Das Wesentliche des Vorganges besteht in einem Rückgange des Farbtons des Phenolphthaleins, wenn gesättigte Lösungen ohne oder mit Bariumsalzüberschuss längere Zeit stehen bleiben. Auch Lösungen von reinstem käuflichem Bariumcarbonat in reinem Wasser, die wegen ausgesprochen alkalischer Reaktion (etwa $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ n OH'}$) Phenolphthalein intensiv rot färben, blassen innerhalb einiger Tage ganz beträchtlich ab, desgleichen von vornherein viel blässere bariumsalzhaltige Lösungen, die solches Bariumcarbonat als Bodenkörper enthalten. Dass die mit frisch gefälltem Bariumcarbonat im Gleichgewichte stehenden Lösungen in besonders auffälligem Masse dieses

Phänomen zeigen, ist oben schon mitgeteilt worden. Zur Erklärung dieser Erscheinungen könnte man versucht sein, zunächst an eine Folge der bekannten Umwandlung des Phenolphthaleins in alkalischer Lösung zu denken, bei der die roten chinoiden Salze in farblose Salze der Carbinol-carbonsäurereihe übergehen. Und in der Tat scheint diese langsam verlaufende Umwandlung in Leukoverbindungen bei dem Ablassen der am stärksten alkalischen der hier in Frage kommenden Lösungen, der rein wässerigen des Bariumcarbonats, eine Rolle zu spielen; denn es tritt eine erneute Farbverstärkung auf, wenn man eine solche Lösung nach dem Ablassen mit neuem Phenolphthalein versetzt. Bei den von vornherein viel blasserer Lösungen mit überschüssigem Bariumsalz kann es sich aber nicht um diesen Prozess handeln, weil hier diese Wirkung frischen Phenolphthaleins nicht zu beobachten ist. Man könnte weiterhin an die Beimischung eines basischen Salzes oder des Hydroxyds zum Niederschlage denken, das zunächst eine höhere OH' -Konzentration in der Lösung bewirkt, um sich dann allmählich mit der Mutterlauge umzusetzen. Eine gewisse Stütze dieser Auffassung könnte man in dem Umstande erblicken, dass gerade dasjenige Erdalkalicarbonat, dem das am schwersten lösliche der drei stark basischen Hydroxyde entspricht, nämlich das Calciumcarbonat, diese Erscheinung am auffallendsten zeigt. Aber auch diese Erklärung ist nicht haltbar. Es müsste ja dann die Mutterlauge irgend eine freie Säure im Ueberschuss enthalten, die nicht sofort mit dem OH' bzw. dem Phenolphthaleinsalz reagiert. Das ist aber ausgeschlossen; denn abgesehen von den starken Säuren kommt hier nur Kohlensäure in Frage, die ja allerdings ein langsames Neutralisationsphänomen zeigt, wovon weiter unten noch die Rede sein wird, aber doch immer noch so rasch reagiert, dass eine derartig verlangsamte Reaktion unverständlich bleiben müsste. Es bleibt somit keine andere Erklärungsmöglichkeit, als eine Zustandsänderung des Boden-

körpers in dem Sinne, dass seine Löslichkeit allmählich abnimmt. Diese Deutung der Erscheinung steht in Uebereinstimmung mit der in zahlreichen Fällen, und gerade auch bei Erdalkalicarbonat, gemachten Erfahrung, dass frisch gefällte Niederschläge „altern“, d. h. grobkörniger und schwerlöslicher werden. Andererseits führt eine weitgetriebene Kornverkleinerung (anhaltendes Zerreiben) bei Pulvern zu einer messbaren Erhöhung der Löslichkeit. Wir hätten hier also einen Fall von Alterung, in dem sich die fortschreitende Löslichkeitsverringering in besonders anschaulicher Weise durch die Abnahme der Konzentration des Hydroxylions verrät, das mit dem Carbonation im Hydrolysengleichgewichte steht. Hand in Hand mit der Abnahme der OH' -Konzentration muss ja das Abblassen der Farbe gehen. Ja, es erscheint sogar möglich, auf kolorimetrischem Wege in derartigen Fällen (es kommen hier schwerlösliche Salze von schwachen Säuren mit starken Basen oder auch schwerlösliche Hydroxyde sowie gewisse Oxyde in Frage) den Prozess des Alterns quantitativ zu verfolgen, was durch die sonst übliche Methode der Leitfähigkeitsmessung häufig nicht möglich ist.

Aus alledem ist ersichtlich, dass bei der Titration der zweiten Stufe der Kohlensäure auf gleiches Alter des zur Erzeugung der Normalfarbe dienenden Bariumcarbonats und des bei der Titration entstehenden Niederschlages zu achten ist. Wir haben ja oben schon gesehen, welche Erfolge dieses Prinzip gehabt hat. Die Alterung des Bariumcarbonats schreitet ziemlich rasch fort, ist schon innerhalb einer Stunde wahrnehmbar und geht in ein bis zwei Tagen zu Ende.

Weiterhin wurde dann noch das Verhalten des Calciumcarbonats unter analogen Verhältnissen untersucht. Dieser Stoff besitzt ja ebenfalls eine praktisch-massanalytische Bedeutung, da auch Kalkwasser zur Absorption von Kohlendioxyd benutzt wird; ferner spielt seine Löslichkeit bei der

Titration der Kohlensäure in Wässern eine wichtige Rolle. Es wurde erwartet, dass Calciumchlorid als Fällungsmittel bei der Titration der zweiten Stufe der Kohlensäure ganz die gleichen Dienste leisten würde, wie Bariumchlorid. Die Löslichkeit des Carbonats beträgt nämlich (für Calcit gültig) 13 mg im Liter Wasser von Zimmertemperatur, ist also, in Normalitäten ausgedrückt, gerade so gross, wie die des Bariumcarbonats ($1,3 \cdot 10^{-4} m-n$). Da man auch die Stärke des Hydroxyds in beiden Fällen mit genügender Genauigkeit gleich setzen kann, desgleichen die Ionisationsverhältnisse der Salze, so sollten eigentlich alle Erscheinungen in beiden Fällen die gleichen sein. Das ist nun aber ganz und gar nicht der Fall. Vielmehr geben Calciumcarbonatfällungen unter identischen Bedingungen sehr viel stärkere Rotfärbungen mit Phenolphthalein als Bariumcarbonatniederschläge. Es besitzt also das zunächst ausfallende Calciumcarbonat eine noch viel grössere Löslichkeit, als frisch gefälltes Bariumcarbonat. Der Abfall der Löslichkeit, der Alterungsprozess, vollzieht sich beim Calciumcarbonat auch wesentlich langsamer; es dauert mehrere Tage, bis der Endzustand erreicht ist. Charakteristisch für dieses Salz ist ferner die Möglichkeit starker Uebersättigungen. So kann man bei vorsichtigem Vermischen ganz leicht eine für Natriumcarbonat 0,002, für Calciumchlorid 0,007 $m-n$ Lösung herstellen, die sich mit Phenolphthalein tiefrot färbt und stundenlang völlig klar bleibt, obwohl das Löslichkeitsprodukt um etwa das 3000fache überschritten ist. Allmählich trübt sie sich dann und entfärbt sich in dem Masse, wie die Ausscheidung des Calciumcarbonats fortschreitet. Dieses besteht, wie die mikroskopische Betrachtung ergibt, hierbei aus schön ausgebildeten Rhomboedern. Bei oberflächlicher Betrachtung könnten derartige Uebersättigungserscheinungen überhaupt als Ursache des beobachteten Phänomens der allmählichen Entfärbung unserer Lösungen angesehen werden. Dass das nicht möglich ist, ergibt die Beobachtung, dass

die Rotfärbung ja nicht beim Auftreten des Niederschlages sofort verschwindet, sondern ganz allmählich zurückgeht, auch wenn Mutterlauge und Bodenkörper durch anhaltendes Schütteln in inniger Berührung gehalten werden. Es muss also in jedem Augenblick ein Lösungsgleichgewicht bestehen, dessen Lage aber eine Funktion der Korngrösse ist und darum mit dieser eine allmähliche Aenderung erleidet. Man kann sich auch leicht davon überzeugen, dass in Gegenwart eines Bodenkörpers bestimmter Löslichkeit sich der zugehörige Gleichgewichtszustand recht schnell einstellt. Denn wenn man zu einer Lösung mit jungem Bodenkörper etwas gealterten Niederschlag hinzufügt und schüttelt, dann blasst die Farbe rasch bis zum Farbtone des Gleichgewichts mit Bodenkörper jenes höheren Alters ab.

Strontiumcarbonat, das sich von den beiden andern Erdalkalicarbonaten durch seine abweichende Löslichkeit unterscheidet (etwa 10 mg im Liter = etwa $7 \cdot 10^{-5}$ m—n) fällt auch hinsichtlich der Alterungserscheinungen aus der Reihe heraus. Das den Fortschritt der Alterung anzeigende Abblässen der Lösungen über frisch gefällten Niederschlägen vollzieht sich überraschend schnell, in weniger als einer Minute von Tiefrot bis nahezu Farblos, sodass man gerade Strontiumsalze als ideales Fällungsmittel bei der Titration der Kohlensäure betrachten muss.

Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Ferner erstreckt sich die Untersuchung auch auf andere schwerlösliche Niederschläge. Es konnte bereits festgestellt werden, dass das tertiäre Calciumphosphat ganz ähnliche Erscheinungen zeigt, auf denen vielleicht die z. T. unbefriedigenden Erfahrungen beruhen, die bei der Titration der Phosphorsäure mit Calciumsalzen als Fällungsmittel bisher gemacht worden sind. Es soll die Untersuchung unter Verwendung der Erfahrungen mit der Alterung derartiger Niederschläge auch auf weitere Fälle ausgedehnt werden, in denen eine Titration schwacher Säuren oder Basen ausführbar erscheint,

sobald ein geeignetes Fällungsmittel gefunden ist. Theoretisch besteht jedenfalls die Möglichkeit, ganz flach verlaufende, eine direkte Titration in gewöhnlicher Weise völlig ausschliessende Titrationskurven entsprechend dem Verfahren bei der Titration der zweiten Stufe der Kohlensäure mit Hilfe schwerlöslicher Niederschläge in Kurven vom Typus der starken Säuren oder Basen umzuwandeln. Dieses Prinzip verspricht die befriedigende Lösung zahlreicher massanalytischer Aufgaben.

Gelegentlich der Versuche über die Titrierbarkeit der ersten Stufe der Kohlensäure wurde eine sehr auffallende Eigentümlichkeit der Kohlensäure gefunden und studiert, die sonst noch an keiner anderen Säure beobachtet werden konnte: die langsame Neutralisation. Als diese Untersuchung im wesentlichen abgeschlossen war, berichtete über den gleichen Gegenstand Mac Bain¹⁾. Weiterhin zeigte sich dann, dass die beobachtete Erscheinung in der Praxis schon länger bekannt ist und auch berücksichtigt wird, ohne dass jedoch das daran Auffallende genügend gewürdigt worden wäre.

Versetzt man wässrige Lösungen von Kohlensäure mit Phenolphthalein und dann mit einer zur Absättigung der ersten Stufe nicht ausreichenden Menge von Lauge, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs tiefrot, blasst aber ziemlich rasch ab und wird schliesslich farblos. Das gleiche Spiel wiederholt sich mit jeder neuen Portion Lauge, solange noch nicht praktisch quantitative Bicarbonatbildung eingetreten ist. Da die gleiche Erscheinung mit den verschiedenartigsten Indikatoren beobachtet werden kann, sofern deren Umschlagsniveau nur günstig liegt, kann es sich nicht um eine individuelle Trägheit der Indikatorreaktion handeln. Das wird übrigens auch durch die weitere Feststellung aus-

1) Journ. Chem. Soc. London **101**, 814 (1912). Chem. Centralbl. **1912**, II, 450.

geschlossen, dass nur Kohlensäure diese Erscheinung zeigt, während andere schwache Säuren, wie Phenol oder Borsäure, momentan reagieren. Es liegt hier demnach eine besondere Eigentümlichkeit gerade der Kohlensäure vor. Man kann das Phänomen sehr schön demonstrieren, wenn man zu einer geeigneten Menge von Lauge eine angemessene Menge mit einem hierzu brauchbaren Indikator gefärbter Lösung von Kohlensäure rasch zugiesst. Dann schlägt der Indikator sofort in die „alkalische“ Farbe um, um nach einer bestimmten Zeit wieder die der sauren Reaktion entsprechende Farbe mehr oder weniger plötzlich anzunehmen.

Geeignete Mischungen sind z. B. je 50 ccm gesättigte Kohlensäurelösung, mit 100 ccm Wasser verdünnt und

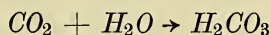
gefärbt mit:	Phenol- phtalein	Rosol- säure	Azo- lithmin	Coche- nille
zugewogen zu:	2 ccm	2 ccm	1 ccm	1 ccm
	etwa 0,5 n Natronlauge.			

Die Trägheit der Reaktion der Kohlensäure mit Lauge ist offenbar der Grund für die bei der Titration von Säuren mit Lauge und Phenolphthalein in nicht besonders kohlensäurefrei gemachten Lösungen regelmässig zu beobachtende Tatsache, dass die Umschlagsfärbung nach einiger Zeit wieder verschwindet. Bisher schob man diese Erscheinung auf die Einwirkung der Kohlensäure der Luft, die von der Oberfläche her das überschüssige Alkali verbrauchen sollte. Dass diese Erklärung falsch ist, ergibt sich einmal aus dem gleichzeitigen Verschwinden der Farbe durch die ganze Masse der Flüssigkeit, sodann aber auch daraus, dass nach Verbrauch einer gewissen weiteren Menge von Lauge die Farbe beständig wird. Die Kohlensäure der Luft ist freilich daran schuld, aber nicht die nach beendigter Titration sich in der Flüssigkeit auflösende, sondern die von vornherein in den angewandten Flüssigkeiten gelöst gewesene.

Das genannte Zeitphänomen ist in ausgesprochener Weise von der Temperatur abhängig und wird durch Ab-

kühlen weiter verlangsamt. So erforderte die völlige Entfärbung einer Mischung von 50 ccm gesättigter Kohlensäurelösung mit 200 ccm Wasser, 1 ccm 1 %iger Phenolphthaleinlösung und 20 Tropfen etwa halbnormaler Lauge bei 21° nur 5 Sekunden, bei 4° dagegen 15 Sekunden. Beschleunigend wirkt ein Gehalt der Flüssigkeit an Neutralsalz, wie z. B. Kochsalz. Es besteht also anscheinend ein Zusammenhang mit jener „Neutralsalzwirkung“, die sich in der Erhöhung der Stärke der Kohlensäure zeigt.

Dass gerade Kohlensäure ein derartiges Zeitphänomen aufweist, ist vielleicht darin begründet, dass bei der Neutralisation der Kohlensäure der als CO_2 gelöste Anteil sich erst hydratisieren muss, bevor er sich ionisieren kann, und dass die Reaktion



mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Die Vermutung, dass auch bei der schwefligen Säure, bei der ein analoges Gleichgewicht des Anhydrids mit Wasser und der ungespaltenen Säure besteht, ein derartiges Zeitphänomen auftreten könne, hat sich nicht bestätigt. Doch kann immerhin in diesem Falle das Gleichgewicht an sich schon sehr zu Gunsten des hydratisierten SO_2 liegen, sodass die Hydratation bei der Neutralisation eine untergeordnete Rolle spielt. Andererseits können recht gut bei äusserlich ganz ähnlichen Vorgängen sehr grosse Verschiedenheiten der individuellen Geschwindigkeitskonstanten vorhanden sein. Es lässt sich also das Fehlen einer Zeitreaktion bei der schwefligen Säure nicht als Argument gegen die Annahme verwenden, dass die Langsamkeit der Neutralisation der Kohlensäure auf der Langsamkeit der Hydratation des Kohlendioxyds beruhe.

Die in vorstehenden Beispielen zu quantitativen Ueberlegungen benutzten Ergebnisse der Messung von Indikatorempfindlichkeiten gestatten nunmehr die Lösung einer ganzen Reihe weiterer massanalytischer Probleme in Angriff zu nehmen, die eine auch vom praktischen Standpunkte aus

sehr willkommene Ausdehnung des Bereiches massanalytischer Bestimmungen darstellen.

Die hier in Betracht kommenden Fragen, deren Beantwortung teils jetzt schon möglich ist, teils bei weiterem systematischem Ausbau der quantitativen Indikatorenforschung in Aussicht steht, sind etwa die folgenden.

1. Ist die Titration einer gegebenen Säure oder Base möglich, mit welchen Indikatoren und mit welcher Genauigkeit? Welches sind die zweckmässigsten Versuchsbedingungen, welches der geeignetste Indikator?

Die Antwort auf diese Frage ist bei den oben besprochenen Beispielen bereits in einigen Fällen gegeben worden. Ihre allgemeine Beantwortung setzt die Kenntnis der Affinitätskonstante des betreffenden Stoffes sowie die Kenntnis der Indikatorenempfindlichkeit und der absoluten Qualität des Indikatorenumschlags voraus.

2. Welche Aussichten bestehen für die massanalytische Trennung zweier (eventuell mehrerer) Säuren bzw. Basen verschiedener Stärke?

Hier ergeben sich mehrere Unterfragen, nämlich:

- a) Gegeben sind bestimmte Substanzen bekannter Stärke.

Lassen sie sich trennen und mit welcher Genauigkeit? In welcher Beziehung steht letztere zur Wahl des Indikators? Welches sind überhaupt die günstigsten Bedingungen der Trennung?

- b) Verlangt wird eine bestimmte Genauigkeit der Trennung.

Welches müssen die Stärkeverhältnisse (absolut und relativ), der zu trennenden Substanzen sein, und in welcher Beziehung stehen sie zur Wahl des Indikators?

- c) Ein bestimmter Indikator soll benutzt werden.

In welcher Beziehung stehen die Stärkeverhältnisse der zu trennenden Substanzen zu der erreichbaren Genauigkeit der Trennung?

Für die Praxis ist zweifellos der Fall 2a der wichtigste, während die anderen Fragen mehr theoretisches Interesse besitzen. Es soll nun an einem speziellen Beispiele gezeigt werden, in welcher Weise derartige Fragen in Angriff genommen werden können, und wie die Resultate rechnerischer Behandlung zu den Ergebnissen des Versuches passen.

Aus besonderem Anlass hatte sich die Frage nach der Titrierbarkeit von Ameisensäure neben Phenol ergeben, und zwar war es wünschenswert, eine Methode zu finden, die gestattete, die Ameisensäure mit möglichst grosser Genauigkeit zu titrieren, ohne dass das Phenol dabei störte.

Die Benutzung der gebräuchlichsten Indikatoren, Methylorange und Phenolphthalein, musste von vornherein ausgeschlossen erscheinen. Die Ameisensäure ist ja eine schwache Säure, nur etwa zehnmal so stark wie Essigsäure, sodass ihre Titrationskurve nicht sehr viel anders aussehen kann, als die der Essigsäure (vgl. Fig. 1). Die Anwendung des Methylorange verbietet sich mithin aus denselben Gründen, wie bei dieser. Phenolphthalein würde sich allerdings bei geringen Mengen von Phenol neben grossen Mengen von Ameisensäure anwenden lassen, ohne dass wesentliche Fehler entstanden, nicht aber, wenn nur kleine Mengen von Ameisensäure neben mässigen Mengen oder gar neben grösserem Ueberschusse von Phenol zu bestimmen sind.

Zur Auffindung eines geeigneten Indikators kann man nun verschieden verfahren. Wir berechnen zunächst, welche H^+ -Konzentration vorhanden ist, wenn die zur Bindung nur der Ameisensäure erforderliche Menge Lauge zugesetzt wird, also diejenige Menge, die bei Abwesenheit des Phenols zur Titration gebraucht werden würde. Diese Rechnung ist freilich nur in einem Sonderfalle einfach, nämlich dann, wenn äquivalente Mengen der beiden Säuren vorhanden waren. Dann ergibt sich der gewünschte Wert aus dem Vertheilungsverhältnis der Base zwischen den beiden Säuren und den

Spaltungsgleichgewichten der Säuren. Wir führen die Rechnung für diesen Fall durch.

Wenn je ein Aequivalent der beiden Säuren mit einem Aequivalent Base versetzt werden, verteilt sich letztere auf die beiden Konkurrenten im Verhältnis $\sqrt{K_1} : \sqrt{K_2}$, wenn K_1 und K_2 die Affinitätskonstanten der beiden Säuren sind; dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Säuren schwach sind, und ihre Neutralsalze als völlig gespalten angesehen werden dürfen. Da nun in unserem Falle K_1 (Ameisensäure) $= 2,14 \cdot 10^{-4}$ und K_2 (Phenol) $= 1,3 \cdot 10^{-10}$ ist, so verhält sich die Menge des gebildeten Formiats zu der des Phenolats wie 1260 zu 1. Es bleibt also nur $\frac{1}{1260}$ oder 0,08 % der Ameisensäure frei, während der gleiche Prozentsatz des Phenols zu Phenolat umgewandelt wird. Daraus berechnet sich unter Berücksichtigung der Spaltungsgleichung jeder der beiden Säuren übereinstimmend für ein derartiges Gemisch eine $H^\bullet$ -Konzentration von $1,7 \cdot 10^{-7}$ n, unabhängig von der Verdünnung. Wenn man also einen Indikator wählt, der in diesem Niveau umschlägt, so wird man trotz der Gegenwart des Phenols die gleiche Menge von Lauge brauchen, wie für die Ameisensäure allein. Solche Indikatoren sind das *p*-Nitrophenol mit einem Umschlag zwischen 10^{-6} und 10^{-7} von hellgrünlich nach grüngelb und das Methylrot, das bei $10^{-6,4}$ aus einem rotstichigen Gelb in reines Gelb umschlägt. Nun gilt unsere Rechnung aber nur für den Fall äquivalenter Mengen der beiden Säuren. Sie lässt sich allerdings auch für beliebige Mengen durchführen, wird dann aber äusserst verwickelt. Auch würde dann für jedes Mischungsverhältnis eine andere $[H^\bullet]$ -Stufe herauskommen, was für die Praxis unerwünschte Komplikationen bedingen würde.

Man verfährt daher zweckmässig anders, und das ist die zweite Art der Lösung unserer Aufgabe. Man verlegt den Titrationsendpunkt in ein höheres $[H^\bullet]$ -Niveau und zwar so hoch, dass man über den $[H^\bullet]$ -Wert kommt, der einer

Lösung reinen Phenols von angemessener Konzentration entspricht. Das ist aber, wenn man als obere Konzentrationsgrenze für das Phenol etwa $0,1\ n$ ansetzt, $10^{-5,45}\ n\ H^\bullet$, während der höchste überhaupt mögliche Wert, für gesättigte, rund $\frac{3}{4}\ n$ Lösung, $10^{-5}\ n\ H^\bullet$ wäre. Damit kommt man aber auch an Stellen der Titrationskurve, die schon so schwach geneigt sind (einen Anhalt gibt wieder die sehr ähnliche Essigsäurekurve), dass auf einen scharfen Umschlag auch mit solchen Indikatoren nicht zu rechnen ist, die in diesem höheren $[H^\bullet]$ -Niveau ihr eigentliches Umschlagsgebiet haben. Es wäre daher prinzipiell falsch, sich auf einen bestimmten augenfälligen Umschlag verlassen zu wollen. Vielmehr ist das Gegebene hier die Anwendung einer Normalfärbung. Zu solcher benutzen wir ebenfalls einen der beiden oben genannten Indikatoren *p*-Nitrophenol und Methylrot. Schon eine rein wässrige Lösung davon erfüllt praktisch den Zweck als Normalfarblösung, wenn man die Indikatorkonzentration darin ebenso gross macht, wie in der Versuchslösung, und das gleiche Volum davon nimmt. Das mag auffallend erscheinen, ist jedoch leicht erklärlich, da beide Indikatoren nicht allzuschwache Säuren sind und daher selbst schon eine Erhöhung der $H^\bullet$ -Konzentration gegenüber dem reinen Wasser bewirken. Das *p*-Nitrophenol gibt z. B. bei einer Konstante von $7 \cdot 10^{-8}$, in einer Menge von 3 Tropfen der üblichen Lösung ($= 0,0035\ g$ Indikator) auf 200 ccm Wasser eine $H^\bullet$ -Konzentration von $10^{-5,53}\ n$, ist nur ganz schwach grünlich gefärbt und wird durch Zusatz von Phenol bis zur Konzentration von etwa $0,1\ n$ nicht merklich in seiner Färbung beeinflusst. Eine solche Lösung muss also als Normalfarblösung geeignet sein, was ja auch die Ergebnisse der weiter unten mitgeteilten Versuche bestätigen. Ebenso verhält es sich mit dem Methylrot. 15 Tropfen einer etwa $0,1\ %$ igen, schwach alkoholhaltigen wässrigen Lösung färben 200 ccm Wasser rötlichgelb, und diese Lösung zeigt mit der gleichen Phenolkonzentration, die beim *p*-Nitrophenol an-

gewandt wurde, ebenfalls keine merkliche Verfärbung. Auch diese Lösung wurde als Normale verwandt. Die Titration auf einen solchen Normalton lässt sich mit grosser Genauigkeit durchführen, gibt aber natürlich andere Werte, als der völligen Neutralisation der Ameisensäure entsprechen würde. Es ist ja auch leicht einzusehen, dass umsomehr Säure noch unverbraucht sein muss, in einem je höheren Niveau der Titrationsendpunkt liegt. Ist die Entfernung von der Äquivalenzlinie nicht zu gross, sodass die unvermeidlichen Versuchsfehler durch die Umrechnung nicht zu sehr vergrössert werden, so schadet diese unvollständige Neutralisation nichts, geradesowenig, wie z. B. die Einstellung einer starken Säure mit Methylorange an sich zu verwerfen ist, weil sie etwas abweichende Werte ergibt gegenüber der mit Phenolphthalein. Man muss nur in beiden Fällen die Differenz kennen und stets in Rechnung setzen. Etwas Anderes wäre es, wenn jener Minderverbrauch an Lauge sich mit der Konzentration der zu titrierenden Säure änderte. Das ist indes nicht der Fall, wie die Versuche beweisen und sich auch theoretisch ableiten lässt. Nach der Spaltungsgleichung irgend einer schwächeren Säure muss nämlich der Bruch

$$\frac{\text{Anionkonzentration}}{\text{Konz. der ungesp. Säure}} \text{ gleich dem Quotienten } \frac{H^+ \text{-Konz}}{K}$$
 sein, wenn K die Affinitätskonstante ist. Daraus geht bei konstantem $[H^+]$, solange das Anion praktisch nur vom Neutralsalz geliefert wird, die Unveränderlichkeit des Bruchteils, bis zu dem die Säure neutralisiert ist, hervor. Das bedeutet aber Konstanz der massanalytischen Einstellung bei allen Verdünnungen, wenn die Titration stets in dem gleichen Niveau abgebrochen wird. Man braucht dann nur noch die Einstellung unter diesen Bedingungen mit der gewöhnlichen (Phenolphthalein als Indikator) zu vergleichen und hat dann sofort den für jede Verdünnung gültigen Umrechnungsfaktor.

Die Tabelle 4 enthält eine Anzahl von Versuchsergebnissen, welche die Unveränderlichkeit des Titrationsresultats

Tabelle 4.

Ver- such Nr.	Volum ccm	Milli- mole Ameisen- säure	Milli- mole Phe- nol	Indikator, Art und Menge	ccm ca. 0,5 n Natronlauge	
					gef.	ber.
1	200	10	—	Phenolphthalein 1 ccm	23,70	
2	200	10	—	Phenolphthalein 3 Tropf.	23,72	
3	200	10	15	Phenolphthalein 1 ccm	24,05	
4	200	10	—	p-Nitrophenol 3 Tropfen	23,60	
5	200	10	15	p-Nitrophenol 3 Tropfen	23,58	
6	200	10	—	Methylrot 15 Tropfen	{ 23,59	
	"	"	15	" " "	{ 23,60	
7	200	10	15	Methylrot 15 Tropfen	{ 23,63	
	"	"	"	" " "	{ 23,62	
8	200	10	15	p-Nitrophenol 3 Tropfen	Mittel: { 22,59 } 22,60 { 22,61 }	
9	200	10	7,5	" 3 "	{ 22,59 } { 22,60 }	
10	200	5	15	" 3 "	11,31 11,31	{ 11,30 }
11	200	2	15	" 3 "	4,50 4,51	{ 4,52 }
12	165	5	—	Methylrot 15 Tropfen	Mittel { 11,95 } 11,94 { 11,93 }	
13	200	10	7,5	" 15 "	23,85 23,85	{ 23,88 }
14	190	10	3,8	" 15 "	23,89 23,88	{ 23,88 }
15	190	5	7,5	" 15 "	11,90 11,90	{ 11,94 }
16	190	6	7,5	" 15 "	14,26 14,28	{ 14,33 }
17	190	4	7,5	" 15 "	9,51	9,55
18	165	1	7,5	" 15 "	2,38 2,37	{ 2,39 }
19	175	1	15	" 15 "	2,40	2,39
20	90	8	7,5	Methylrot 5 Tropfen	18,99 19,00	{ 19,10 }
21	75	4	7,5	" 5 "	9,50	9,55
22	75	1	15	" 5 "	2,40	2,39

bei wechselnder Verdünnung und seine Unabhängigkeit von der Gegenwart von Phenol der angewandten Konzentration erkennen lässt.

Die in der zweiten Spalte angegebenen Volumina beziehen sich auf das Ende der Titration. Alle Flüssigkeiten waren kohlensäurefrei. Die Natronlauge war nach dem Küster'schen Verfahren aus Natrium dargestellt und durch Versetzen mit kleinen Mengen von Bariumchlorid, das weiterhin wieder mit etwas Natriumsulfat gefällt wurde, noch besonders von Carbonat befreit worden. Das Phenolphthalein wurde in 1 %iger alkoholischer Lösung, das *p*-Nitrophenol in einer Konzentration von 3,5 g auf 100 ccm Alkohol angewandt, das Methylrot als etwa 0,1 %ige alkoholhaltige wässrige Lösung. Die erste Abteilung der Tabelle zeigt, wie die Einstellung der Ameisensäure mit verschiedenen Indikatoren ausfällt. Beim *p*-Nitrophenol und beim Methylrot wurde dabei auf die Farbe der rein wässrigen Lösung des Indikators als Farbnorm eingestellt, beim Phenolphthalein auf den ersten sichtbaren Umschlag. Ferner ersieht man aus dieser Abteilung den Einfluss der Gegenwart von Phenol auf das Ergebnis der Einstellung. Wie erwartet, wird die Titration mit Phenolphthalein gestört, während bei Anwendung der beiden anderen Indikatoren kein merklicher Einfluss vorhanden ist. Die zweite und dritte Abteilung enthalten Versuche, aus denen die Konstanz der Einstellung für verschiedene Mengen von Ameisensäure auch bei Anwesenheit wechselnder Mengen von Phenol hervorgeht. Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus einer Grundtitration unter Berücksichtigung der jedesmal angewandten Menge Ameisensäure berechneten Werten ist fast überall sehr gut. Nur der Versuch 20 zeigt eine etwas grössere Abweichung, der vielleicht ein zufälliger Fehler zu Grunde liegt; denn gerade hier ist kein besonderer Grund für eine prinzipielle Abweichung vorhanden. Die meisten Werte sind sogar etwas kleiner, als berechnet, während eine

störende Wirkung des Phenols eine Vergrößerung bewirken müsste.

Man darf also behaupten, dass die Aufgabe der Titration der Ameisensäure in beliebiger Konzentration neben mässigen Mengen von Phenol (fast 0,1 *n* Lösung davon) gelöst ist, und dass sich die Methode der „quantitativen Indikatorenauslese“ in diesem Falle bewährt hat.

Eine ähnliche Aufgabe wäre die praktisch wichtige Titration starker Mineralsäuren in Essigsäure. Es wäre da die Frage zu beantworten, welche Mengen der verunreinigenden Substanz noch nachweisbar sind, und welcher Indikator die günstigsten Ergebnisse verspricht. Auch diese Aufgabe erscheint lösbar. Doch ist vorläufig noch zu wenig über die absolute Qualität der in diesem H^+ -Konzentrationsgebiete in Frage kommenden Indikatorenumschläge bekannt. Es müssen erst Versuche zur Festlegung engerer Säurezwischenstufen angestellt werden, ehe über die voraussichtliche Genauigkeit einer derartigen Titration sich etwas Sicheres aussagen lässt. Das Stärkeverhältnis der hier zu trennenden Substanzen ist nicht ungünstiger, als das im Falle Ameisensäure—Phenol vorliegende.

Aehnliches gilt für die Behandlung der weiteren oben skizzierten Aufgaben. Es ist notwendig, dass durch die für einzelne H^+ -Konzentrationsgebiete, namentlich von Sörensen, durchgeführte Zerlegung der Säurestufen in genügend kleine Zwischenstufen die Möglichkeit gegeben werde, die allmähliche Veränderung des Farbtons der Indikatoren als stetige Funktion der Verschiebung des $[H^+]$ -Niveaus festzulegen, und dass man jede solche Zwischenstufe in einfacher und doch präziser Weise herstellen und zur Gewinnung von Vergleichsfärbungen benutzen kann. Die nähere Betrachtung von Aufgaben der erwähnten Art zeigt nämlich, dass man in den seltensten Fällen mit einem einfachen „Umschlage“ auskommen wird. Viel ausgedehnter ist der Anwendungsbereich der „Vergleichsfärbungen“ (Normalfärbungen). Das Prinzip

der Einstellung auf eine gegebene, durch Rechnung zweckmässig auszusuchende Vergleichsfarbe verspricht eine grosse Zahl von massanalytischen Aufgaben ihrer Lösung zuzuführen, die der bisher in der Mehrzahl der Fälle angewandten, älteren Methode der Beobachtung eines eben erkennbaren bestimmten Umschlags unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten.

Für einen rationellen weiteren Ausbau der quantitativen Methoden der Auswahl und Verwendung von Indikatoren sind aber noch einige andere Gesichtspunkte von Wichtigkeit, deren allgemeinere Beachtung der Massanalyse nur zum Nutzen gereichen kann und geeignet ist, die Willkür und eine daraus resultierende gewisse Unsicherheit bei der Beurteilung von Farbtönen, die bis jetzt noch vorhanden ist, zu beschränken oder ganz auszuschalten. Auch von diesem Gesichtspunkte aus kann das Prinzip der Vergleichsfärbungen nur Gutes wirken.

Es sind vor allen Dingen Festsetzungen erforderlich über die in jedem Falle zu wählende Indikatorkonzentration und die bei der Beurteilung der Farbe zu durchblickende Schicht sowie über die Art der Beleuchtung und des Hintergrundes. Dazu kommt dann noch die Festlegung der Temperatur, von deren Einfluss oben schon die Rede war, und die Berücksichtigung von Fremdstoff-, insbesondere Neutralsalzwirkungen.

Die Indikatorkonzentration, um nur diesen Punkt hervorzuheben, besitzt nicht in allen Fällen die gleiche, stets aber erhebliche Bedeutung. Einfarbige und mehrfarbige Indikatoren werden sich in dieser Hinsicht verschieden verhalten. Halten wir daran fest, dass die Lage des Chromotropiegleichgewichts durch die $[H^+]$ -Stufe gegeben ist, so wird, falls der Indikator letztere nicht selbst beeinflusst, die Konzentration der heterochromen Indikatorsubstanz mit der Gesamtkonzentration des Indikators steigen müssen. Damit steigt aber beim einfarbigen Indikator auch die Sichtbarkeit der betreffenden

Färbung, sodass eine als „Umschlag“ zu deutende Färbung, die bei einer gewissen Indikatorkonzentration noch nicht zu sehen ist, sichtbar werden kann, wenn die Farbstärke durch Vermehrung der Indikatorkonzentration erhöht wird. Daher kann die Veränderung der Indikatorkonzentration einen bestimmten Umschlag in ganz verschiedenen $[H^+]$ -Niveaus erscheinen lassen. Das ist experimentell sehr einfach nachzuweisen. Wenn man z. B. je 10 ccm einer 0,1 *n* Lösung von käuflichem Natriumbicarbonat mit 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser verdünnt, und der Reihe nach mit 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ ccm einer 1 % igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung versetzt, so erkennt man deutlich die Abstufung der Farbindintensität, die in der letzten Lösung am geringsten ist. Nimmt man die Farbe der letzten Lösung als „Umschlagsfärbung“, so kann man diesen Umschlag durch die Anwendung der 16 fachen Indikatorkonzentration um fast eine halbe Säurestufe nach oben verschieben; denn wenn man zur Lösung mit 2 ccm Phenolphthalein 1,5 ccm gesättigter Kohlensäurelösung setzt, was einer Erhöhung der Stufe etwa um den genannten Betrag entspricht, so erhält man den viel blässeren, hier als Umschlagsfärbung genommenen Farbton der letzten Lösung.

Bei zweifarbigem Indikatoren herrschen andere Verhältnisse. Hier wird unter den gleichen Voraussetzungen durch Änderung der Indikatorkonzentration das Konzentrationsverhältnis der beiden Farbkomponenten und damit die Farbnuance nicht geändert werden. Trotzdem lehrt die Erfahrung, dass derartige Färbungen je nach der Konzentration verschieden aussehen können, was vermutlich physiologische Gründe hat und zwar mit der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges gegenüber verschiedenen Spektralbereichen zusammenhängt. So ist es bekannt, dass in manchen Fällen die Schärfe des Umschlages nur bei geringer Indikatorkonzentration gross ist, während bei höherer unscharfe Uebergänge entstehen (Methylorange).

Was die Bedeutung der Dicke der zu durchblickenden Flüssigkeitsschicht betrifft, so ist hier die Beziehung zur scheinbaren Farbstärke wohl ohne weiteres einleuchtend.

Die quantitative Indikatorenforschung steht noch im Anfange ihrer Entwicklung. Es ist zu hoffen, dass ihr weiterer Ausbau in der angedeuteten Richtung der Massanalyse zu mannigfachen Fortschritten verhelfen wird, indem er die Wege weist zu bewusster Auswahl der günstigsten Versuchsbedingungen und der geeignetsten Indikatoren.

Sodann sprach Herr F. Richarz über:

Neuberechnungen des mechanischen Wärmeäquivalentes auf Grund im hiesigen Institut ausgeführter Messungen.

Die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes nach dem zuerst von Julius Robert Mayer angegebenen Prinzip aus der Differenz der beiden spezifischen Wärmen der Gase ergibt bei ihrer Ausführung für verschiedene Gase nach den bisherigen experimentellen Werten eine ziemliche Abweichung. Es ergibt sich für Luft 423,8 *mkg*, Sauerstoff 423,5 *mkg*, Wasserstoff 423,1 *mkg*, Stickstoff 429,1 *mkg*¹⁾. Ich vermutete, dass diese Abweichungen verschwinden würden, wenn die Werte der spezifischen Wärme c_p und des Verhältnisses der spezifischen Wärmen α neu und besser bestimmt sowie die individuellen Verschiedenheiten der Ausdehnungscoefficienten berücksichtigt würden. Aus den Messungen der Herren Everts, Küster und Stoll im hiesigen Institut ergeben sich für Luft 427,8 bzw. 428,3 *mkg*, Sauerstoff 427,0 *mkg*, Stickstoff 426,77 *mkg*, mithin eine bessere Uebereinstimmung untereinander und mit dem Werte, den kürzlich die Deutsche Physikalische Gesellschaft als massgebend aus sämtlichen vorliegenden experimentellen Bestimmungen abgeleitet hat, nämlich $427,2 \text{ mkg} = 4,189 \times 10^7 \text{ Erg}$. Herr Escher hatte die Aufgabe, die spezifische Wärme des Wasserstoffs experimentell neu zu bestimmen. Aeltere Bestimmungen lagen nur vor von

1) Helmholtz, Vorles. VI., herausgeg. v. F. Richarz, p. 196.

Regnault, E. Wiedemann und Lussana. Diese würden den obigen Wert 423,1 *mkg* für das mechanische Wärmeäquivalent ergeben, welcher Wert von dem eben erwähnten der Deutschen Physikalischen Gesellschaft weit abweicht. Herr Escher hat sich bei seinen Bestimmungen einer Methode bedient, welche eine weitere Ausbildung derjenigen von E. Wiedemann darstellt. Dabei werden Mängel der Wiedemann'schen Anordnung vermieden; auch ist die Art der Berechnung der Versuche eine auf eindringenderer, kritischer Betrachtung des Temperaturverlaufes beruhende. Auf diese Art hat Herr Escher die Vorteile der Wiedemann'schen Anordnung ausgenutzt und zugleich mit ihr verbunden die Vorteile, die Regnaults Methode darbot. Der Wert, den Escher für die spezifische Wärme c_p des Wasserstoffes findet, ist 3,4219. Der hieraus berechnete Wert des mechanischen Wärmeäquivalentes ist $428,2 \text{ mkg} = 4,199 \times 10^7 \text{ Erg}$. Dieser Wert reiht sich also demjenigen aus den Versuchen mit anderen Gasen, die hier im Institut ausgeführt worden sind, gut an, sodass es vielleicht sogar möglich ist, die noch bestehenden Abweichungen in den bezüglichen Werten des mechanischen Wärmeäquivalentes, die selbstverständlich nicht real sein können, als nur durch Unsicherheiten in der Bestimmung anzusehen; sie könnten aber auch darauf beruhen, dass die Julius Robert Mayer'sche Ableitung die Gültigkeit des Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes voraussetzt, während genau genommen an deren Stelle die van der Waals'sche Zustandsgleichung zu treten hat.

Durch die Neubestimmung wird ferner eine Abweichung zum grössten Teil beseitigt, die der Wasserstoff darbot in Bezug auf den Wert seiner Molekularwärme. Diese sollte¹⁾ nach der für zweiatomige Gase erweiterten Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit 4,966 betragen. Nach den bisherigen Messungen der spezifischen Wärme des Wasser-

1) F. Richarz, Ztsch. f. anorg. Chemie, Bd. 58, pag. 356 ff., 1908.

stoffs hatte sich eine grosse Abweichung ergeben, welche um so verwunderlicher war, als doch Wasserstoff dem Zustande eines idealen Gases ziemlich nahekommend angesehen zu werden pflegt. Mit Eschers Wert der spezifischen Wärme ergibt sich als Molekularwärme des Wasserstoffs 4,916, also ein mit obiger Theorie gut übereinstimmender Wert.

Es möge noch erwähnt werden, dass Wasserstoff und Helium diejenigen Gase sind, welche der experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme die grössten Schwierigkeiten entgegensetzen. Erstens, wegen der Notwendigkeit, die Apparatur viel sorgfältiger zu dichten, zweitens, weil infolge der leichten Beweglichkeit des Gases eine Wärmeabgabe vom Heizgefäss an das Kalorimeter durch Vermittlung des Gases selbst unbeabsichtigt stattfindet, welche Fehlerquelle bei den anderen Gasen entfällt.

Am Schluss seiner Dissertation hat Herr Escher auf meine Veranlassung bereits angekündigt, dass er die von mir oben erwähnte Berechnung ohne Voraussetzung der idealen Gasgesetze, die bereits lange im Institut beabsichtigt war, ausführen werde; ich lege im Folgenden diese Berechnung vor.

Wilhelm Escher:

Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes aus den spezifischen Wärmen unter Zugrundelegung der van der Waals'schen Zustandsgleichung.

Zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes gehen wir aus von der für jeden homogenen Körper gültigen Beziehung¹⁾:

$$(1) \quad . \quad . \quad - J \cdot (c_p - c_v) \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)^2$$

In dieser Gleichung ist J das mechanische Wärmeäquivalent; c_p die spezifische Wärme des Körpers bei konstantem

1) Helmholtz, Vorlesungen über theoretische Physik, Band VI, Theorie der Wärme, herausgeg. von F. Richarz, Leipzig 1903, pag. 227, Gleichung 54.

Druck, c_v diejenige bei konstantem Volumen; ϑ die Temperatur des Körpers, absolut gemessen; $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ und $\frac{\partial v}{\partial p}$ sind die partiellen Differentialquotienten von v (Volumen) nach ϑ und p (Druck).

Wir wenden nun diese Beziehung (1) auf ein Gas an, dessen Zustand durch die van der Waals'sche Gleichung gegeben sein soll, die wir in der Form

$$(2) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \Re \cdot \vartheta$$

schreiben. Für $p=1$ und $\vartheta=273$ soll $v=1$ definiert sein; a, b und $\Re = \frac{(1+a)(1-b)}{273}$ haben ganz bestimmte individuelle

Werte für jedes Gas. — Die Werte von $\frac{\partial v}{\partial p}$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)^2$ der Gleichung (1) lassen sich alsdann aus (2) bestimmen:

$$p \cdot v + \frac{a}{v} - b \cdot p - \frac{ab}{v^2} - \Re \cdot \vartheta = 0$$

$$(3) \quad \frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{v - b}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

$$(4) \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{\Re}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

Durch Einsetzen von (3) und (4) in Gleichung (1) erhalten wir:

$$+ J \cdot (c_p - c_v) \cdot \left(\frac{v - b}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} \right) = \vartheta \cdot \frac{\Re^2}{\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)^2}$$

$$J \cdot (c_p - c_v) = \frac{\Re \cdot \vartheta}{v - b} \cdot \frac{\Re}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

Nach Gleichung (2) hat $\frac{\Re \cdot \vartheta}{v - b}$ den Wert $\left(p + \frac{a}{v^2} \right)$,

sodass

$$J \cdot (c_p - c_v) = \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot \frac{\Re}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

Da der Ausdehnungskoeffizient des betrachteten Gases (bei konstant gehaltenem Druck) durch die Beziehung

$$(5) \quad \alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

definiert ist, so wird

$$\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \alpha \cdot v_0;$$

mithin können wir nach (4) und (5) für

$$\frac{\Re}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} = \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \alpha \cdot v_0$$

setzen. Es wird also:

$$(6) \quad J \cdot (c_p - c_v) = \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot \alpha \cdot v_0$$

Führen wir nun noch den Wert für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ in Gleichung (6) ein so ergibt sich:

$$(7) \quad J = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \alpha \cdot v_0 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$$

Zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes müssen wir also nach der obigen Gleichung (7) die unabhängig voneinander bestimmten Werte für die spezifische Wärme c_p des Gases, für das Verhältnis κ der beiden spezifischen Wärmen und für den individuellen Ausdehnungskoeffizienten α des Gases (bei konstantem Druck) kennen, ferner muss uns der Wert der van der Waals'schen Konstante a für das betreffende Gas gegeben sein.

Am einfachsten gestaltet sich die Berechnung, wenn wir dieselbe im C.G.S.-System durchführen und als betrachtete

Gasmenge ein Grammmolekül wählen. Für die Werte der van der Waals'schen Konstanten ist nun als Druckeinheit die Atmosphäre und als Volumeinheit die sogenannte theoretische Normaleinheit angenommen, d. h. das Volumen, das die betr. Menge Stoff bei 0^0 und der Druckeinheit im idealen Gaszustande einnehmen würde; für ein Grammmolekül ist also die Volumeinheit gleich 22410 cm^3 , wenn die Atmosphäre Druckeinheit ist¹⁾. Wir haben bei den folgenden Berechnungen demnach zuerst

den Versuchsdruck p in Atmosphären auszudrücken;

das Anfangsvolumen v_0 haben wir als Volumen von einem Grammmolekül des betrachteten Gases bei 0^0 C. und dem Versuchsdruck p in theoretischen Normaleinheiten zu rechnen,

und als Volumen v das Volumen von einem Grammmolekül des betrachteten Gases bei der mittleren Versuchstemperatur, ebenfalls in theoretischen Normaleinheiten gerechnet,

zu setzen. Da wir nun im C.G.S.-System rechnen, so haben wir den erhaltenen Wert für den Ausdruck $\left[v_0 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2} \right) \right]$ unserer obigen Gleichung noch mit 22410^1) und mit 1013200 , dem Wert der Atmosphäre in absoluten Einheiten²⁾, zu multiplizieren.

I. Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes für atmosphärische Luft.

In unserer Gleichung

$$J = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot \alpha \cdot v_0 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$$

1) Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen; 3. Auflage, Berlin 1905, pag. 189.

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 10. Auflage, Leipzig, Teubner 1905, pag. 587.

setzen wir für α den Wert

$$\alpha = 1,4047$$

als Mittel aus den zuverlässigen, experimentell ermittelten α -Werten für Luft ¹⁾.

Der individuelle Ausdehnungskoeffizient der Luft hat den Wert ²⁾:

$$\alpha = 0,00367.$$

Für die spezifische Wärme der Luft habe ich für das Temperaturintervall von $+20$ bis $+50^\circ \text{C.}$ den Wert $0,23764$ ermittelt ³⁾; da wir unserer Berechnung als betrachtete Stoffmenge ein Grammmolekül zu Grunde legen, so ist für c_p in unserer obigen Gleichung der Wert

$$c_p = 0,23764 \cdot 28,95$$

zu setzen, wenn $M = 28,95$ das mittlere Molekulargewicht der Luft bedeutet.

Bei meiner c_p -Bestimmung für Luft betrug der mittlere Versuchsdruck $758,38 \text{ mm.}$ oder in Atmosphären ausgedrückt:

$$p = 0,9979.$$

Ein Grammmolekül Luft hat bei 0°C. und dem Normaldruck von einer Atmosphäre das Volumen $\frac{28,95}{0,001293} \text{ cm}^3$ ($0,001293$

$=$ Dichtigkeit der Luft) oder $\frac{28,95}{0,001293 \cdot 22410}$ theoretische

Normaleinheiten; bei dem mittleren Versuchsdruck p wird das Volumen eines Grammmoleküls Luft von 0°C. in theoretischen

Normaleinheiten alsdann $\frac{28,95}{0,001293 \cdot 22410 \cdot 0,9979} = 1,0012,$

sodass wir in unserer obigen Gleichung also

$$v_0 = 1,0012$$

zu setzen haben.

1) Everts, Inaug.-Dissertation, Marburg 1911, pag. 23.

2) Travers, experimentelle Untersuchungen von Gasen, Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1905, pag. 149.

3) W. Escher, Inaug.-Dissertation, Marburg 1911, p. 44.

Für die mittlere Versuchstemperatur von $t = 35^{\circ}\text{C}$. — der von mir ermittelte Wert der spezifischen Wärme ist der Mittelwert für das Temperaturintervall von $+20$ bis $+50^{\circ}\text{C}$. — besitzt ein Grammmolekül Luft bei dem mittleren Versuchsdruck p in theoretischen Normaleinheiten das Volumen

$v_0 \cdot (1 + \alpha t) = 1,0012 \cdot (1 + 0,00367 \cdot 35) = 1,1298$;
es ist also

$$v = 1,1298.$$

Der Wert der van der Waals'schen Konstante a berechnet sich für atmosphärische Luft entsprechend ihrem Prozentgehalt an Sauerstoff und Stickstoff aus den Olszewski'schen und Wroblewski'schen Angaben¹⁾ für $\alpha_{\text{Sauerstoff}}$ und $\alpha_{\text{Stickstoff}}$ zu:

$$a = 0,00268.$$

Setzen wir diese Werte für κ , α , c_p , p , v_0 , v und a in die obige Gleichung ein und berücksichtigen, dass wir, wie oben angegeben, um C.G.S.-Einheiten zu erhalten, noch mit 22410 und 1013200 multiplizieren müssen, so ergibt sich für J folgender Ausdruck:

$$J = \frac{1}{0,23764 \cdot 28,95} \cdot \frac{1,4047}{0,4047} \cdot 0,00367 \cdot 1,0012 \cdot \left(0,9979 + \frac{0,00268}{1,1298^2} \right) \cdot 22410 \cdot 1013$$

$$\underline{J = 4,209 \cdot 10^7 \text{ Erg.}}$$

In meiner Dissertation²⁾ hatte ich unter Benutzung meines c_p -Wertes für Luft mit Hilfe der dort abgeleiteten Gleichung, welche die Abweichungen vom idealen Zustand nur insofern berücksichtigt als der individuelle Ausdehnungskoeffizient des Gases in Rechnung gesetzt wird, das mechanische Wärmeäquivalent zu

$$J = 428,2 \text{ mkg} = 4,199 \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

berechnet; dieser Wert weicht von dem jetzt erhaltenen, obigen J -Werte nur um 2,4 pro Mille ab.

1) Landolt-Börnstein, l. c.

2) Dissertation, pag. 73.

Führen wir nun mit Hilfe unserer Gleichung

$$J = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \alpha \cdot v_0 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$$

eine Wärmeäquivalentberechnung unter Benutzung des von Scheel und Heuse¹⁾ für die spezifische Wärme der Luft bestimmten Wertes durch, so haben wir

$$c_p = 0,2408 \cdot 28,95$$

zu setzen.

Der mittlere Versuchsdruck beträgt bei Scheel und Heuse 760,3 mm oder in Atmosphären:

$$p = 1,0004.$$

Für v_0 haben wir alsdann den Wert $\frac{28,95}{0,001293 \cdot 22410 \cdot 1,0004}$
oder

$$v_0 = 0,9987$$

zu setzen; und v wird dann, da der c_p -Wert für die Temperatur von 20° C. bestimmt ist, gleich $0,9987 \cdot (1 + 0,00367 \cdot 20)$
oder

$$v = 1,072.$$

Wie vorhin ist wieder:

$$\kappa = 1,4047;$$

$$\alpha = 0,00367;$$

$$a = 0,00268.$$

Wir erhalten somit durch Einsetzen dieser Werte für c_p , κ , α , v_0 , p , v und a in die obige Gleichung für J den Ausdruck:

$$J = \frac{1}{0,2408 \cdot 28,95} \cdot \frac{1,4047}{0,4047} \cdot 0,00367 \cdot 0,9987 \cdot \left(1,0004 + \frac{0,00268}{1,072^2} \right) \cdot 22410 \cdot 1013200$$

$$\underline{J = 4,155 \cdot 10^7 \text{ Erg.}}$$

1) K. Scheel und W. Heuse, Annalen der Physik, 4. Folge, Band 37, 1912, pag. 93.

Der von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft angegebene Wert des mechanischen Wärmeäquivalentes¹⁾ ist:

$$J = 4,189 \cdot 10^7 \text{ Erg.}$$

Während also die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes unter Berücksichtigung der Abweichungen vom idealen Gaszustand bei Benutzung meines c_p -Wertes für Luft einen Wert ($4,209 \cdot 10^7$) liefert, der um 4,8 pro Mille grösser ist als der Wert der Deutschen Physikalischen Gesellschaft ergibt sich bei Benutzung des von Scheel und Heuse für Luft bestimmten c_p ein Wärmeäquivalentwert ($4,155 \cdot 10^7$), der um 8 pro Mille kleiner als derjenige der Deutschen Physikalischen Gesellschaft ist.

II. Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes für Wasserstoff.

Die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei konstantem Druck habe ich experimentell für das Temperaturintervall von $+20$ bis $+100^\circ \text{C.}$ zu 3,4219 bestimmt²⁾. Wir haben bei unserer Berechnung für c_p also den Wert

$$c_p = 3,4219 \cdot 2,016$$

zu setzen, wenn $M = 2,016$ das Molekulargewicht des Wasserstoffes ist.

Der mittlere Versuchsdruck betrug bei meiner c_p -Bestimmung 733,17 mm oder in Atmosphären ausgedrückt:

$$p = 0,9647.$$

Der individuelle Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffes hat den Wert³⁾:

$$\alpha = 0,003661.$$

Das Volumen von einem Grammmolekül Wasserstoff bei 0°C. und dem Normaldruck von einer Atmosphäre be-

1) Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 12, Nr. 11, pag. 476, 1910.

2) Dissertation, pag. 67.

3) Travers, l. c.

trägt $\frac{2,016}{0,001293 \cdot 0,0696} \text{ cm}^3$ ($0,001293 = \text{Dichtigkeit der Luft}$,
 $0,0696 = \text{Dichte des Wasserstoffes bezogen auf Luft}$
 $= 1$) oder in theoretischen Normaleinheiten gerechnet
 $\frac{2,016}{0,001293 \cdot 0,0696 \cdot 22410}$; bei dem mittleren Versuchs-
druck p wird das Volumen eines Grammmoleküls Wasser-
stoff von 0° C. in theoretischen Normaleinheiten alsdann
 $\frac{2,016}{0,001293 \cdot 0,0696 \cdot 22410 \cdot 0,9647} = 1,0362$ sein, sodass also
 $v_0 = 1,0362$
wird.

Für die mittlere Versuchstemperatur von $t = 60^\circ \text{ C.}$ —
der von mir ermittelte Wert der spezifischen Wärme ist der
Mittelwert für das Temperaturintervall von $+20$ bis $+100^\circ \text{ C.}$
— besitzt ein Grammmolekül Wasserstoff bei dem mittleren
Versuchsdruck p in theoretischen Normaleinheiten das Volumen
 $v_0 \cdot (1 + \alpha t) = 1,0362 \cdot (1 + 0,003661 \cdot 60) = 1,2638$;
es ist demnach

$$v = 1,2638.$$

Nach Olszewski¹⁾ besitzt die van der Waals'sche Kon-
stante a für Wasserstoff den Wert

$$a = 0,00042.$$

Den α -Wert des Wasserstoffs geben an

Röntgen²⁾ zu: 1,385,

Lummer und Pringsheim³⁾ zu: 1,408,

Travers⁴⁾ zu: 1,414.

Setzen wir das Mittel dieser drei Werte

$$\alpha = 1,402$$

1) Landolt-Börnstein, I. c., pag. 189.

2) Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl., 1906, Band III,
Wärme, pag. 225.

3) Landolt-Börnstein, I. c., pag. 407.

4) Travers, I. c., pag. 309.

sowie die obigen Werte für c_p , p , α , v_0 , v und a in die Gleichung

$$J = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{z}{z-1} \cdot \alpha \cdot v_0 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$$

ein und berücksichtigen wieder, dass wir, um C.G.S.-Einheiten zu erhalten, noch mit 22410 und 1013200 multiplizieren müssen, so erhalten wir für J den Ausdruck:

$$J = \frac{1}{3,4219 \cdot 2,016} \cdot \frac{1,402}{0,402} \cdot 0,003661 \cdot 1,0362 \cdot \left(0,9647 + \frac{0,00042}{1,2638^2} \right) \cdot 22410 \cdot 1013200$$

$$\underline{J = 4,202 \cdot 10^7 \text{ Erg.}}$$

Dieser Wert weicht von dem in meiner Dissertation¹⁾ mit Hilfe der dort angegebenen Gleichung berechneten Wärmeäquivalentwerte

$$J = 428,2 \text{ mkg} = 4,199 \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

nur um 0,7 pro Mille ab.

Von dem Werte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft²⁾

$$J = 4,189 \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

besitzt der unter Benutzung meines für Wasserstoff bestimmten c_p für das mechanische Wärmeäquivalent jetzt berechnete Wert $4,202 \cdot 10^7 \text{ Erg}$ eine Abweichung von allerdings nur 3,1 pro Mille.

Führen wir dieselbe Berechnung für den Wasserstoff durch und verwenden aber anstelle des Mittelwertes 1,402 für z die Extremwerte 1,385 bzw. 1,414, so ergibt sich J zu $4,334 \cdot 10^7 \text{ Erg}$, bzw. zu $4,115 \cdot 10^7 \text{ Erg}$, Werte, die um 5,3 Prozent differieren. Es ist also zunächst eine exakte experimentelle Neubestimmung des z -Wertes für Wasserstoff unumgänglich nötig, um nachzuprüfen, ob der in der obigen Rechnung benutzte Mittelwert für $z_{\text{Wasserstoff}}$ mit dem wirk-

1) Dissertation, pag. 74.

2) l. c.

lichen α -Wert übereinstimmt; vorher kann wegen der Unsicherheit in den α -Angaben für Wasserstoff eine Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes keinen Anspruch auf Genauigkeit und Sicherheit machen. Es ist eine solche Neubestimmung im hiesigen Institut in Angriff genommen.

III. Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes für Stickstoff.

H. Everts¹⁾ hat die spezifische Wärme des Stickstoffs bei konstantem Druck für das Temperaturintervall von $+24$ bis $+150^\circ \text{C}$. — mittlere Versuchstemperatur $+87^\circ$ — zu $0,2429$ bestimmt. In unserer Berechnung haben wir also

$$c_p = 0,2429 \cdot 28,02$$

zu setzen, wobei $28,02$ das Molekulargewicht des Stickstoffs bedeutet.

Für ein Grammmolekül Stickstoff ist bei 0°C . und dem Normaldruck von einer Atmosphäre das Volumen gleich

$$\frac{28,02}{0,001293 \cdot 0,967} \text{ cm}^3 \quad (0,001293 = \text{Dichtigkeit der Luft, } 0,967$$

= Dichte des Stickstoffs bezogen auf Luft = 1) oder in

$$\text{theoretischen Normaleinheiten gleich } \frac{28,02}{0,001293 \cdot 0,967 \cdot 22410}$$

= $1,0003$. Setzen wir den mittleren Versuchsdruck

$$p = 1 \text{ Atmosphäre,}$$

so wird also

$$v_0 = 1,0003.$$

Für die mittlere Versuchstemperatur von $t = +87^\circ \text{C}$. wird das Volumen von einem Grammmolekül Stickstoff alsdann $v_0 \cdot (1 + \alpha t) = 1,0003 \cdot (1 + 0,003668 \cdot 87) = 1,3191$ theoretische Normaleinheiten betragen, wenn

$$\alpha = 0,003668$$

der individuelle Ausdehnungskoeffizient des Stickstoffs ist²⁾.

1) Everts, l. c., pag. 36.

2) Travers, l. c., pag. 150.

Für unsere Berechnung wird demnach

$$v = 1,3191.$$

Die van der Waals'sche Konstante α besitzt für Stickstoff nach den Angaben von Wroblewski und Olszewski¹⁾ den Wert

$$\alpha = 0,00268,$$

und für κ setzen wir nach Travers²⁾

$$\kappa = 1,414.$$

Unter Benutzung dieser Daten für c_p , κ , α , v_0 , p , v und a erhalten wir mithin für J die Gleichung:

$$J = \frac{1}{0,2429 \cdot 28,02} \cdot \frac{1,414}{0,414} \cdot 0,003668 \cdot 1,0003 \cdot \left(1 + \frac{0,00268}{1,3191^2}\right) \cdot 22410 \cdot 1013200$$

$$\underline{J = 4,186 \cdot 10^7 \text{ Erg.}}$$

Mit diesem Resultat stimmt fast genau überein der Wert $J = 426,77 \text{ mkg} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ Erg}$, den Everts mit Hilfe der einfachsten von Herrn Prof. Richarz angegebenen Gleichung für das mechanische Wärmeäquivalent erhalten hatte³⁾, und von dem Werte $J = 4,189 \cdot 10^7 \text{ Erg}$ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft besitzt der berechnete Wärmeäquivalentwert die geringe Abweichung von 1 pro Mille.

Setzt man in der obigen Berechnung nicht nach Travers' Angaben $\kappa = 1,414$, sondern benutzt die übrigen bisher experimentell bestimmten κ -Werte (von Masson, Cazin, Buckendahl u. a.), die alle kleiner als 1,414 sind, so erhält man bedeutend zu hohe Werte für das mechanische Wärmeäquivalent; im Institut wird deshalb zur Zeit eine experimentelle Neubestimmung von $\kappa_{\text{Stickstoff}}$ vorgenommen.

1) Landolt-Börnstein, l. c., pag. 189.

2) Travers, l. c., pag. 309.

3) Everts, l. c., pag. 37.

IV. Berechnung des mechanischen Wärme-äquivalentes für Sauerstoff.

Für die spezifische Wärme des Sauerstoffes bei konstantem Druck hat O. Stoll¹⁾ den Wert 0,21731 für das Temperaturintervall von +18 bis +150° C. ermittelt; wir haben in unserer Berechnung demnach

$$c_p = 0,21731 \cdot 32,00$$

zu setzen. — Den α -Wert des Sauerstoffes hat K. H. Küster²⁾ auf akustischem Wege, mittels der Quincke'schen Resonanzmethode experimentell zu

$$\alpha = 1,402$$

bestimmt. — Der mittlere Versuchsdruck beträgt bei Stoll 769,5 mm oder

$$p = 1,0125$$

Atmosphären.

Das Volumen von einem Grammmolekül Sauerstoff ist bei 0° C. und dem Normaldruck von einer Atmosphäre gleich

$$\frac{32,00}{0,001293 \cdot 1,105} \text{ cm}^3 \quad (0,001293 = \text{Dichtigkeit der Luft, } 1,105 = \text{Dichte des Sauerstoffes bezogen auf Luft} = 1)$$

oder gleich $\frac{32,00}{0,001293 \cdot 1,105 \cdot 22410}$ theoretische Normal-einheiten; bei dem mittleren Versuchsdruck p wird das Volumen eines Grammmoleküls Sauerstoff von 0° C. alsdann

$$\frac{32,00}{0,001293 \cdot 1,105 \cdot 22410 \cdot 1,0125} = 0,9871 \text{ theoretische Normal-einheiten betragen, sodass wir mithin}$$

$$v_0 = 0,9871$$

zu setzen haben.

Da der c_p -Wert für das Temperaturintervall von +18 bis +150° C. bestimmt worden ist, die mittlere Versuchstemperatur also $t = 84^\circ$ beträgt, wird $v = v_0 \cdot (1 + \alpha t) = 0,9871 \cdot (1 + 0,0036743 \cdot 84)$ oder

$$v = 1,2917.$$

1) Stoll, Inaug.-Diss., Marburg 1911, pag. 31.

2) Küster, Inaug.-Diss., Marburg 1911, pag. 31.

Für α müssen wir, da keinerlei Angaben für den Wert des individuellen Ausdehnungskoeffizienten des Sauerstoffes vorliegen, den Spannungskoeffizienten¹⁾

$$\alpha = 0,0036743$$

zur Berechnung benutzen.

Nach den Angaben von Wroblewski und Olszewski²⁾ ist für Sauerstoff die van der Waals'sche Konstante

$$a = 0,00269.$$

Zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes erhalten wir unter Benutzung der obigen Daten demnach die Gleichung

$$J = \frac{1}{0,21731 \cdot 32,00} \cdot \frac{1,402}{0,402} \cdot 0,0036743 \cdot 0,9871 \cdot \left(1,0125 + \frac{0,00269}{1,2917^2} \right) \cdot 22410 \cdot 1013;$$

$$J = 4,188 \cdot 10^7 \text{ Erg.}$$

Stoll hatte das mechanische Wärmeäquivalent mit Hilfe der einfachsten von Herrn Prof. Richarz angegebenen Gleichung zu $J = 427,0 \text{ mkg} = 4,187 \cdot 10^7 \text{ Erg}$ berechnet³⁾; dieser Wert stimmt also fast vollkommen überein mit dem jetzt erhaltenen Resultat, welches von dem Werte $J = 4,189 \cdot 10^7 \text{ Erg}$ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft lediglich eine ganz geringe Abweichung aufweist.

Eine kleine Ungenauigkeit steckt in dieser Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes für Sauerstoff deshalb, weil wir anstelle des individuellen Ausdehnungskoeffizienten, welchen die der Berechnung zu Grunde liegende Ableitung fordert, den Spannungskoeffizienten verwenden mussten. Es soll deshalb auf Anregung von Herrn Prof. Richarz versucht werden, unter Benutzung der van der Waals'schen Zustandsgleichung noch eine andere Formel herzuleiten, die zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes aus der Differenz der beiden spezifischen Wärmen der Gase auch den Spannungskoeffizienten zu verwenden gestattet.

1) Winkelmann, l. c., pag. 121.

2) Landolt-Börnstein, l. c., p. 189.

3) Stoll, l. c., pag. 38.

In der Wahlsitzung wurde Herr Privatdozent Dr. E. Obst zum ausserordentlichen Mitgliede gewählt.

Sitzungsberichte

der

Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften

zu

MARBURG

Nr. 8

Dezember

1912

In der Sitzung vom 4. Dezember sprachen die Herren
A. Lohmann und Eduard Müller:

Ueber Physiologie der Bronchialmuskulatur.

Unsere Kenntnisse über die physiologische Funktion der Bronchialmuskulatur sind äusserst dürftig.

Als Arbeitshypothese diene uns die Vorstellung der physiologischen Zweckmässigkeit der Bronchialmuskulatur u. a. dergestalt, dass Kontraktionen dieser glatten Muskeln unter Verkürzung und Verengerung des Bronchialbaums mit Volumschwankungen der Lunge einhergehen und damit auch die bisher als rein passiv aufgefasste Expirationsphase der Atmung vielleicht aktiv unterstützen können. Wenn diese Vorstellung zutrifft, so müssen sich Volumschwankungen der Lunge durch Muskelkräfte, die in ihr gelegen sind, unter geeigneten Versuchsbedingungen nachweisen lassen. Die von uns eingeschlagenen Wege waren folgende:

Es wird bei Kaninchen die normale durch die willkürliche Muskulatur bedingte Atmung ausgeschaltet und untersucht, ob dann noch Volumschwankungen der Lunge vorhanden sind. Diese Ausschaltung gelingt 1. durch totales Curaresieren, 2. durch Abtrennung des Atemzentrums, 3.

durch Beobachtung der frisch ausgeschnittenen überlebenden Lunge.

Bei Curaresieren wurden zwei prinzipiell verschiedene Methoden angewandt: a) künstliche Atmung des tracheotomierten Tieres mit dem Atemapparat. Durch reichliche, künstliche Sauerstoffzufuhr wird hierbei das Blut so stark arterialisiert, dass einige Zeit die Atmung ausgeschaltet und durch direkte Verbindung der Luftröhre mit einem Volumschreiber eine etwaige Volumschwankung sichtbar gemacht werden kann. Ein Nachteil dieser Methode ist die rasch einsetzende Dyspnoe und die dadurch bedingte kurze Dauer des Einzelversuchs.

Es wurde deshalb auch Methode b) angewandt: das Tier wird curaresiert und tracheotomiert; in die Trachea wird unter stets gleichem Druck Sauerstoff insuffliert. Etwaige Volumschwankungen der Lunge müssen sich durch Veränderung des Zwerchfellstandes geltend machen. Schwankungen des letzteren werden durch den Rosenthal'schen Phrenographen registriert; hierbei ist der Einfluss etwaiger Volumschwankungen der Bauchhöhle auf den Zwerchfellstand zu berücksichtigen. Bei beiden Methoden (a, b) sahen wir rhythmische Volumschwankungen der Lunge. Sie sind von den durch die Herztätigkeit bedingten durch ihre grössere Periode leicht zu unterscheiden; sie sind jedoch nicht regelmässig vorhanden und nur gering. Es wurden weiterhin Mittel angewandt, die einerseits Kontraktionen, andererseits Lähmungen der Bronchialmuskulatur bewirken. Als Typus der ersteren Gruppe diente das Pilocarpin, der letzteren das Atropin. Durch Pilocarpin und ähnlich wirkende Substanzen trat kein andauernder Bronchospasmus ein, sondern eine verstärkte rhythmische Volumschwankung der Lunge. Atropin hingegen hob diese durch Pilocarpin erzielten oder schon spontan bestehenden Schwankungen vollkommen auf.

Um etwaige durch Curare gesetzte Fehlerquellen zu vermeiden, wurden Ausschaltungen des Atemzentrums durch Rückenmarks-

durchschneidungen vorgenommen. Es konnten wiederum durch intravenöse Pilocarpin-Injektionen rhythmische Volumschwankungen der Lungen hervorgerufen und durch Atropin beseitigt werden. Diese Volumschwankungen waren bei den Tieren mit Ausschaltung des Atemzentrums grösser als bei den curaresierten. Das totale Curaresieren scheint demgemäss die rhythmischen Volumschwankungen der Lunge zu verringern. Um auch nach Ausschaltung des Atemzentrums die oberhalb der Durchtrennungslinie liegenden Nerven, welche accessorische Atemmuskeln, z. B. die Gesichtsmuskulatur versorgen, zu eliminieren, wurden einige Tiere nach Unterbindung der grossen Gefässe decapitiert. Das Ergebnis blieb das gleiche.

Diese Versuche lassen u. a. auf das Vorkommen rhythmischer Volumschwankungen der Lunge durch intrapulmunär gelegene Muskulatur auch nach Abtrennung der nervösen Zentralorgane schliessen. Es lag deshalb nahe, die ausgeschaltete überlebende Lunge auf spontane Volumschwankungen zu untersuchen (Demonstration der Technik). Unter möglichster Vermeidung der Abkühlung wird die lebensfrische Lunge herausgeschnitten, sowie Herz und Oesophagus abgetrennt. Die Lunge kommt in einen oben luftdicht abgeschlossenes Glasgefäss derart, dass sie mit dem Trachealstumpf an einer nach aussen mündenden Kanüle aufgehängt wird. Diese Kanüle steht ebenso wie das Innere des Glasgefässes mit Marey'schen Kapseln in Verbindung. Volumschwankungen der Lunge müssen an beiden Schreibern in entgegengesetztem Sinne zum Ausdruck kommen. Durch Absaugen von Luft aus dem Glasgefäss kann die Lunge auf jeden beliebigen Blähungszustand gebracht werden (am besten auf die physiologische Spannung). — Der Apparat muss durch einen Thermostaten auf stets gleicher Temperatur gehalten und durch sorgfältigste Isolierung gegen Wärmeverluste geschützt werden. Es sind weiterhin Vorkehrungen getroffen, um eine künstliche Durchblutung und elektrische

Reizung der überlebenden Lunge, sowie die Ablesung etwaiger Aktionsströme zu ermöglichen.

Auch bei dieser Versuchsanordnung wurden rhythmische Volumschwankungen festgestellt. Da wir gelegentlich eigentümliche Schwankungen des Volumschreibers bei geschlossenem, leerem Glasgefäß sahen, so können wir zur Zeit noch kein abschliessendes Urteil darüber abgeben, ob die von uns beobachteten Volumschwankungen tatsächlich auf intrapulmonäre Muskelkräfte zurückzuführen sind. Bei dieser Technik ist es uns gelungen, auch die Lunge elektrisch zu reizen und eine wesentliche reaktive Volumverkleinerung zu registrieren.

Die ausgeschnittene Lunge zeigt bei der geschilderten Versuchsanordnung nur beschränkte Lebensdauer. Die Versuche sollen daher an der künstlich durchbluteten Lunge auch durch Zusatz von Medikamenten, die auf die glatte Muskulatur wirken, wiederholt und erweitert werden.

Gewisse Volumschwankungen des Lungengewebes könnten auch durch Wechsel der Blutgefäßweite bedingt sein. Rhythmische und von der Herztätigkeit zeitlich unabhängige Volumschwankungen durch die Blutgefäße sind jedoch kaum zu erwarten. Man muss bei dem anatomischen Bau des Bronchialbaums auch beachten, dass umgekehrt Veränderungen im Kontraktionszustand der Bronchialmuskulatur sekundär die Lungenzirkulation beeinflussen können.

Weiter sprachen die Herren A. Lohmann und Eduard Müller in der gleichen Sitzung:

Ueber die Ursachen des raschen Todes und der hochgradigen Lungenblähung beim anaphylaktischen Shok.

Es war unsere Absicht, im anaphylaktischen Shok beim Meerschweinchen den allgemein angenommenen Spasmus der Bronchialmuskulatur auszulösen und seine Rückwirkung auf das Lungenvolumen mit Hilfe der in unserer Mitteilung über die Physiologie der Bronchialmuskulatur geschilderten Versuchstechnik ¹⁾ zu prüfen. Einige durch Pferdeeiweiss sensibilisierte Tiere erhielten Trachealkanülen. Sie wurden dann zur Ausschaltung der willkürlichen Atemmuskulatur curaresiert, und der Gaswechsel in der Lunge durch anhaltende, unter stets gleichem Druck erfolgende Sauerstoffinsufflation aufrecht erhalten. Zur Auslösung des Shoks dienten intracardiale Einspritzungen von 5 Milligramm Pferdeeiweiss in 0,5 cbcm Flüssigkeit. Wir erzielten in keinem Fall eine typische Lungenblähung; auch die bekannten Krämpfe der willkürlichen Körpermuskulatur blieben infolge der Curarewirkung aus. Ob das Curare vor dem Shok tatsächlich schützt, können wir mit Bestimmtheit schon deshalb nicht entscheiden, weil auf der Höhe der Curarewirkung vor der Eiweisseinspritzung Schädigungen der Herztätigkeit beobachtet wurden.

Wir sahen deshalb von weiterer Curareanwendung ab und schalteten die gesamte willkürliche Atemmuskulatur dadurch aus, dass wir das Atemzentrum mit dem ganzen Kopf nach sorgfältiger Unterbindung der Gefässe abtrennten. Der

1) Sitzungsbericht der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften in Marburg, vom 4. 10. 1912.

Gaswechsel wurde auch hier durch eine zuvor eingelegte Trachealkanüle und durch Sauerstoffinsufflation aufrecht erhalten. Darauf wurden wiederum 5 Milligramm Pferdeeiweiss in das Herz injiziert (von einem erhaltenen Jugularisstumpf aus). Wir konnten keinerlei Wirkung der Injektion beobachten; es traten auch keine Krämpfe der willkürlichen Stammes- und Extremitätenmuskulatur ein; die hochgradige Lungenblähung fehlte gleichfalls; das Herz schlug kräftig weiter.

Die Befunde konnten insofern nicht überraschen, als von den beiden Faktoren, die für das Zustandekommen der hochgradigen Lungenblähung gewöhnlich verantwortlich gemacht werden (Spasmen der Bronchialmuskulatur und starke Inspirationsbewegungen des Thorax) der zweite bei unserer Versuchsanordnung ausgeschaltet wurde. Da jedoch das klinische Bild des akut tödlichen Shoks lebhaft an einen Erstickungszustand durch Glottiskrampf erinnert, wurde an die Möglichkeit gedacht, dass beim anaphylaktischen Shok für das Zustandekommen der typischen Lungenblähung und für den raschen Exitus ein Stimmritzenkrampf mitverantwortlich ist. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden die sensibilisierten Meerschweinchen unter Vermeidung von Blutverlusten kurz vor Auslösung des Shoks tracheotomiert und die Kanüle so versorgt, dass sie auch bei Krämpfen der Kopf- und Halsmuskulatur möglichst freiblieb. Das Pferdeeiweiss wurde dann direkt in das Herz eingespritzt. Es traten wie bei den Kontrolltieren die üblichen Shoksymptome ein („putzen“, „kauen“, Krämpfe der Körpermuskulatur, Harn- und Kotentleerung usw.). Dagegen blieben die schweren Atemstörungen mehr oder weniger aus oder behoben sich nach kurzer Zeit. Die Tiere überstanden ausnahmslos auch schwere Shoks. Sie starben erst in den nächsten Tagen; die Trachealkanülen waren dann durch Sekret verstopft. Die Sektion ergab, dass die charakteristische anaphylaktische Lungenblähung fehlte. Es konnten sogar

Tiere, die unter schweren Shoksymptomen fast verendet schienen, dadurch gerettet werden, dass eine schon vorher eingelegte T-förmige Trachealkanüle schleunigst direkt nach aussen wegsam gemacht wurde.

Bei allen Versuchen, bei denen die Wirkung der Trachealkanülen untersucht wurde, wurden gleichzeitig Kontrollversuche angestellt. Es wurden dazu Meerschweinchen verwandt, die am gleichen Tage, in der gleichen Weise, mit der gleichen Dosis des gleichen Materials wie die Versuchstiere sensibilisiert waren. Auch die den Shok auslösende Reinjektion wurde natürlich jedesmal mit der gleichen Dosis desselben Materials, wie bei den Versuchstieren intracardial vorgenommen. Die Kontrolltiere starben ausnahmslos innerhalb weniger Minuten und zeigten bei der Sektion typische Lungenblähung.

Diese Versuche beweisen wohl, dass der rasche anaphylaktische Tod, wie schon das klinische Bild erwarten lässt, in der Tat ein Erstickungstod ist und dass hierbei wohl ein Atemhindernis eine Rolle spielt, das oberhalb des Trachealschnitts gelegen ist, vermutlich also ein krampfhafter Glottisverschluss. Die Versuche lehren weiter, dass durch schleunigste Tracheotomie der tötliche Ausgang eines schon bestehenden schweren anaphylaktischen Shoks verhindert werden kann, und dass das Auftreten der typischen anaphylaktischen Lungenblähung durch das geschilderte höher gelegene Atemhindernis mitbedingt ist.

Wir bemerken noch, dass wir auch durch Urethannarkosen (subcutan 0,6 Gr.), durch Atropin und durch doppelseitige Vagusdurchschneidungen den rasch tötlichen Ausgang des Shoks und die typische Lungenblähung verhindern konnten. Die schützende Wirkung der Vagusausschaltung kann sich nach unseren Versuchen auch dadurch erklären, dass die motorischen Kehlkopfnerve gelähmt werden und damit ein zur Erstickung führender Stimmritzenkrampf unmöglich gemacht ist. Mit dieser Auffassung stimmt unsere

experimentelle Erfahrung überein, dass Durchschneidungen beider Recurrentes oder Ausschaltung der Stimmbänder durch Abbrennen mit glühenden Nadeln gleichfalls imstande sind, vor dem rasch tötlichen Ausgang und vor der typischen Lungenblähung trotz sonst schwerster Shoksymptome zu schützen. Leider konnten die zuletzt geschilderten Versuche wegen Mangels eines geeigneten Materials bis jetzt noch nicht systematisch mit den notwendigen Kontrollversuchen durchgeführt werden.

Am Schluss der Sitzung wurde die Auslösung des Shoks an einem tracheotomierten und einem Kontrolltiere vorgeführt.

Weiter hielt Herr C. Leibfried (als Gast) den Vortrag:

Neue Versuche über die in Luft durch Röntgenstrahlen erzeugten Nebelkerne.

F. Richarz¹⁾ hat durch seine Versuche über die Kondensation von Wasserdampf zuerst nachgewiesen, dass die durch die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf gewisse Gase erzeugten Ionen als Kondensationskerne dienen können. Seine Versuche wurden bestätigt durch C. T. R. Wilson²⁾, der die Kondensationsgrenze für Ionen bei etwa vierfacher Uebersättigung fand. Es wurde³⁾ auch später eine Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Kondensation von Wasserdampf beobachtet und zwar eine Nebelbildung, die schon unterhalb der oben genannten vierfachen Uebersättigung (Ionengrenze) auftrat. Es hatten sich bei diesen Versuchen wenige Tropfen bei etwa zweifacher Uebersättigung gezeigt.

Bei meinen Versuchen über die Kondensation von Wasserdampf fand ich unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen eine Kernbildung, die schon unter Umständen bei ganz geringen Uebersättigungen zu Kondensation Veranlassung geben kann. Die Resultate wurden nach der Entspannungsmethode mit der im Institut ausgebildeten Apparatur⁴⁾ gewonnen. Das Entspannungsgefäß konnte eventuell verschieden lange Zeit mit einer Intensivstrom-Röntgenröhre⁵⁾, die für Dauerbetrieb geeignet ist, bestrahlt werden. Schon zu Anfang der Ver-

1) F. Richarz, Ann. d. Physik, 59. 1896, S. 592.

2) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. 193. p. 289, 1899.

3) E. Barkow, Diss. S. 24. Marburg 1906. W. Bieber, Diss. S. 37. Marburg 1911.

4) W. Bieber, Diss. Marburg 1911.

5) von Gundelach-Gehlberg, Thüringen.

suche zeigte sich bei langer Bestrahlung des Expansionsgefäßes ein Nebel bereits bei kleinen Uebersättigungen. Die Veränderlichkeit dieser Erscheinung bei verschiedenen Versuchen legte die Vermutung nahe, dass die Grösse der zur Erzeugung des Nebels erforderlichen Entspannung von der Natur und vielleicht auch von der Dauer der Strahlung abhängig sei.

Um die Abhängigkeit von der Natur der Strahlen zu konstatieren wurden zwischen Röntgenröhre und Expansionsgefäß Schirme aus Zinkblech nacheinander von verschiedener Stärke eingeschaltet, um so die Härte der durchgelassenen Strahlen zu variieren¹⁾. Intensitätsschwankungen in der Belastung der Röhre wurden durch eine der Röhre parallel geschaltete Funkenstrecke möglichst vermieden. Zugleich konnte bei je einem Filter der Einfluss der Strahlungszeit festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus folgenden Tabellen zu ersehen.

I. Filter 0,46 mm		II. Filter 0,71 mm	
Strahl.-Zeit	Expansion	Strahl.-Zeit	Expansion
2 Min.	2 cm	2 Min.	um 8 cm
3 "	1,1 "	3 "	" 4 "
4 "	0,7 "	4 "	" 3 "

Die Tabellen zeigen, dass mit zunehmender Zeit die Kondensationsgrenze erniedrigt wird, und zwar bei dem dünneren Filter stärker als bei dem dickeren.

Zugleich ergibt sich aus den beiden Tabellen, dass die weichen Strahlen Kerne erzeugen, die bei einer kleineren Uebersättigung kondensieren, als die durch die härteren Strahlen gebildeten. Eine Fortsetzung der Versuche der Tabelle I mit wachsenden Bestrahlungszeiten

1) Röntgen, Wied. Ann. 64. 1898

III.
Filter 0,46 mm

Strahl.-Zeit	Expansion
2 Min.	2 cm
3 "	1,1 "
4 "	0,7 "
5 "	0,4 "
6 "	0,4 "
21 "	0,4 "
42 "	0,4 "

lässt erkennen, dass sich die Kondensationsgrenze mit zunehmender Bestrahlungsdauer einer unteren Grenze nähert, die bei der angegebenen Anordnung und Röntgenröhre selbst durch hohe Zeiten z. B. 42 Minuten ¹⁾ nicht mehr erniedrigt werden kann.

Vorstehende Versuche sind sämtlich ausgeführt in staubfreier mit Wasserdampf gesättigter Luft. Die schon oben erwähnten Versuche von E. Barkow und W. Bieber sind zum Teil in sorgfältig gereinigten Gasen angestellt worden. Dort hat sich immer nur eine untere Entspannungsgrenze um 8 cm Quecksilber ergeben. Es ist daher noch zu untersuchen, ob sich die obigen Resultate bei einer Wiederholung mit reinen Gasen, nicht atmosphärischer Luft, wiederfinden werden. Diese Untersuchung ist bereits in Angriff genommen. Ueber die Natur der hier sich zeigenden Kondensationskerne lässt sich noch nichts aussagen. Auch hierüber sollen Untersuchungen im hiesigen Physikalischen Institut angestellt werden.

1) Diese lange Bestrahlungszeit war selbst bei der Intensivstrom-Röntgenröhre nur mit Pausen von ca. 20 Minuten zwischen den sechs Einzelbestrahlungen von je 7 Minuten zu erreichen.

In der Wahlsitzung wurde Herr Professor Dr. Göppert zum ausserordentlichen Mitglied gewählt.

Ausser den im Vorstehenden abgedruckten Vorträgen wurden in den verschiedenen wissenschaftlichen Sitzungen noch folgende Vorträge gehalten:

In der Sitzung vom 10. Januar sprach Herr Wegener **Ueber Horizontalverschiebungen der Kontinente.**

Am 14. Februar hielt Herr Lorenz (als Gast) den Vortrag: **Phasenlehre und Metallographie.**

Am 8. Mai sprach Herr M. B. Schmidt: **Ueber den Eisenstoffwechsel.**

Am 10. Juli hielt Herr F. A. Schulze die Vorträge:
1) **Demonstration einer merkwürdigen neuen Nachwirkungerscheinung.** 2) **Dichte und Elastizitätsmodul einiger Edelmetall-Legierungen.**

Am 4. Dezember hielt Herr E. Obst den Vortrag: **Versuch einer Morphologie der grossen Ostafrikanischen Störungszone.**

Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften.

Band XIII.

1. Abteilung.

Kayser, E., Die Fauna des Dalmanitensandsteins von Kleinlinden bei Giessen. Mit 5 Lichtdrucktafeln. gr. 8°. 1896. 42 S. 3.—

2. Abteilung.

Stein, Josef, Die Regenverhältnisse von Marburg auf Grund 30 jähriger Beobachtungen an der meteorologischen Station daselbst. gr. 8°. 1898. S. 43—140. 2.80

3. Abteilung.

Marchand, F., Beiträge zur Kenntniss der Placentarbildung. Die Placenta des Kaninchens mit Bemerkungen über die Placenta der Katze. Mit 4 Doppeltafeln und 1 Textfigur. gr. 8°. 1898. S. 141—195. 4.—

4. Abteilung.

Lotz, H., Die Fauna des Massenkalks der Lindener Mark bei Giessen. Mit 4 Lichtdrucktafeln. gr. 8°. 1900. S. 197—236. 3.—

5. Abteilung.

Ueber die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle. Von *Fr. Heusler* und — unter Mitwirkung von *F. Richarz*, von *W. Starck* und *E. Haupt*. Mit 13 Figuren im Text, 8 Zahlentabellen und 3 Kurventafeln. gr. 8°. 1904. S. 237—300. 2.20

6. Abteilung.

Take, E., Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen *Heusler'scher* ferromagnetisierbarer Manganbronzen. (Mit 14 Zahlentabellen, 6 Figuren im Text und 7 Kurventafeln). gr. 8°. 1906. S. 301—404. 4.—

Verlangen Sie gefl. ausführliches Verzeichnis der früher erschienenen Bände 1—12 der Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften.