



THE LIBRARY
OF THE



CLASS T506

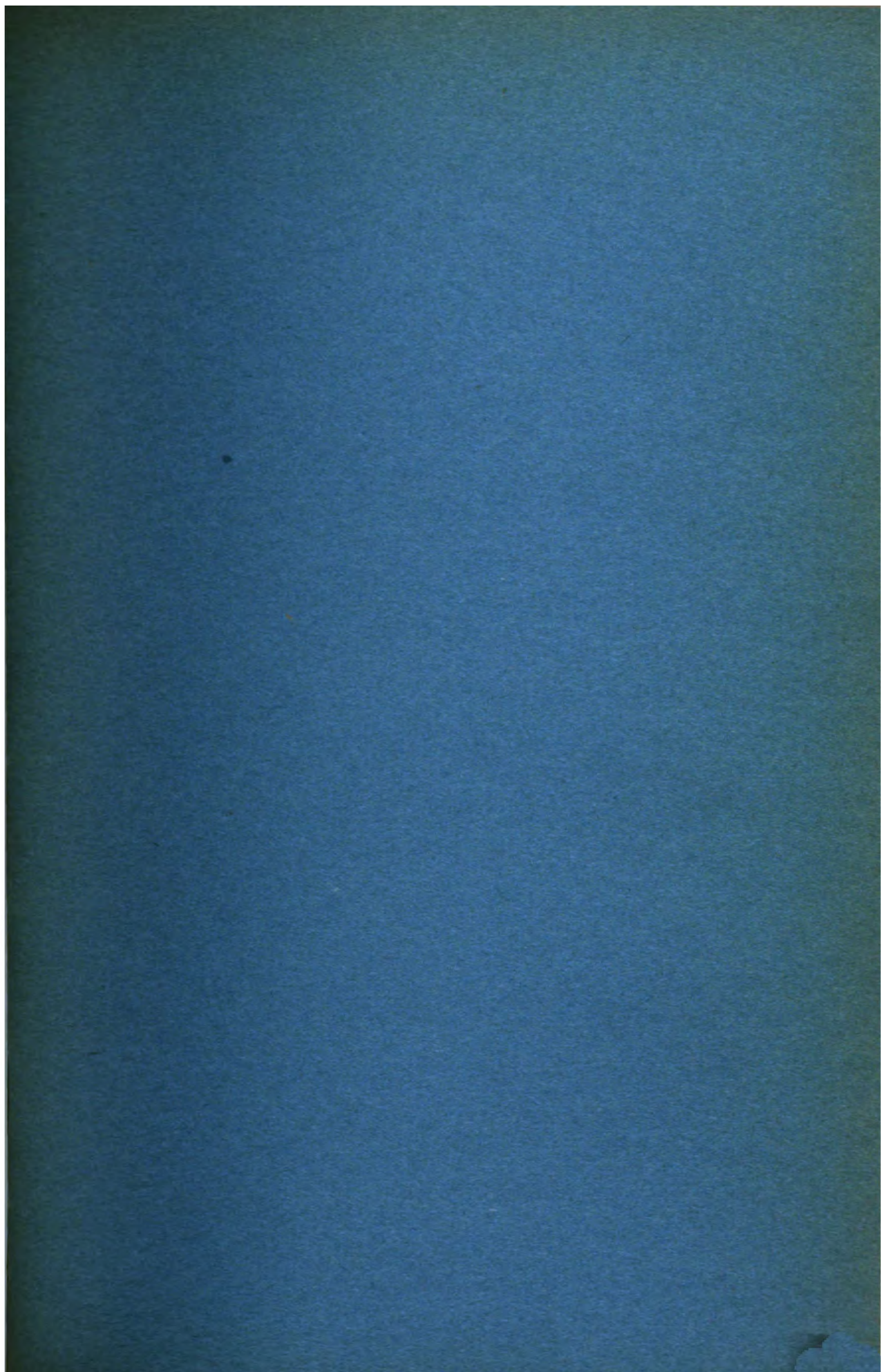
BOOK N257

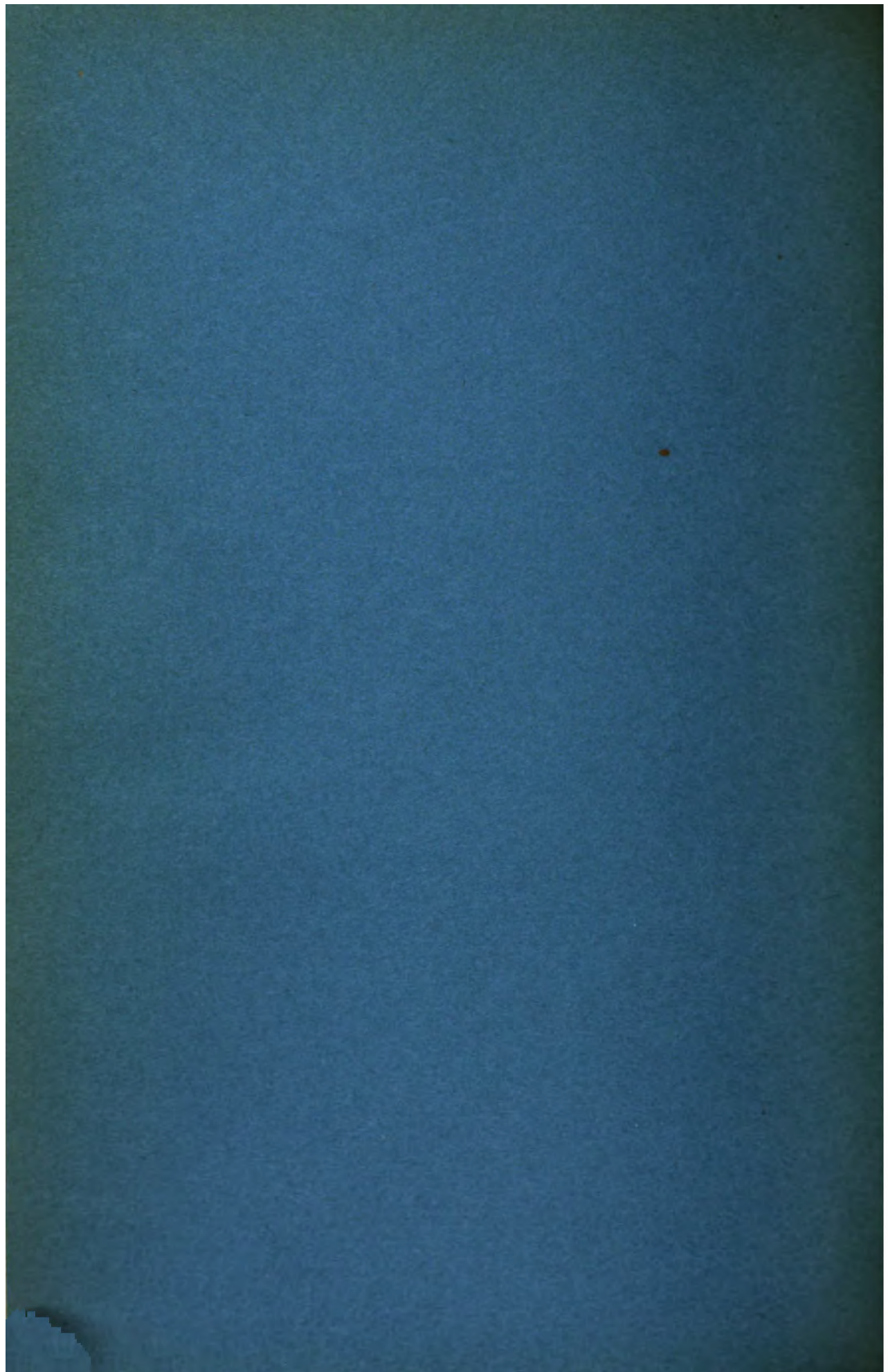
Die eigentümlichen Bewegungserscheinungen bei flüssigen Kristallen, welche durch direkte Umsetzung von chemischer Energie in mechanische entstehen¹ (wie die Bewegungen der Organismen), hätten ihren Grund ebenfalls in der Nullpunktsstrahlung des Äthers, ebenso wie die molekularen Richtkräfte, welche die Kristallstruktur bedingen.

Nernst selbst spricht sich über diese Punkte nicht aus und gibt auch seine Hypothese mit allem Vorbehalt. Ich glaube aber doch darauf hinweisen zu sollen, denn wenn auch die neuere Physik, wie aus dem Dargelegten hervorgeht, mit den alten Vorstellungen von dem Unterschied der wägbaren Massen und der Imponderabilien und den einfachen Vorstellungen über die Natur der Wärme gründlich aufgeräumt hat, so sind wir doch von einer völlig befriedigenden exakten Beschreibung der Naturvorgänge anscheinend noch sehr weit entfernt; es bedarf weiterer intensiver Forschungsarbeit, um klar festzustellen, welches die unveränderlichen Dinge sind, die wir als das wirklich Existierende zu messen und unseren Berechnungen zugrunde zu legen haben.

Auch andere Fragen harren der Lösung: Was wird aus der Strahlung, die von den Himmelskörpern ausgeht, breitet sie sich in die Unendlichkeit immer weiter aus oder existiert ein begrenzter Äther, an dessen Oberfläche sie reflektiert wird? Muß wirklich die Welt den Wärmetod erleiden oder gibt es Vorgänge, die verhindern, daß die Entropie dieses Maximum erreicht? Geht der radioaktive Zerfall der Atome immer weiter, und warum sind, wenn die Welt seit unendlicher Zeit besteht, nicht bereits alle Atome zerfallen? Bezüglich der letzteren Frage ist Nernst der Ansicht, daß sich mit der Zeit wahrscheinlich alle materiellen Atome in Ätheratome auflösen, daß es aber auch Vorgänge gibt, bei welchen sich aus Äther plötzlich wieder neue materielle Atome bilden, etwa so wie sich Arrhenius vorstellt, daß der Wärmetod der Welt durch Bildung neuer Himmelskörper verhindert werde, da entgegen dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Entropie unter Umständen auch von selbst kleiner werden könne. Vorläufig hat sich aber der zweite Hauptsatz stets als richtig erwiesen, es liegt kein Grund vor, daran zu zweifeln, und auch bezüglich der Rückbildung von Atomen fehlen uns jegliche Erfahrungen.

¹ O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48, 177, 1915.





Verhandlungen
des
Naturwissenschaftlichen
Vereins
IN KARLSRUHE

27. Band. 1917—1921

KARLSRUHE i. B.
Druck der G. Braunschen Hofbuchdruckerei
1922

Inhaltsverzeichnis.

Berichte.

	Seite
Bericht über die Tätigkeit des Naturw. Vereins vom 15. März 1916 bis 29. April 1921	1*
Rechnungsführung für die Jahre 1915—1921	24*
Bericht über den Betrieb der seismischen Stationen Durlach und Freiburg für die Zeit vom August 1914 bis März 1921	25*

Abhandlungen.

Die deutsche Siedelung Tovar in Venezuela etc. Von <i>Dr. W. Groos</i> und <i>Dr. Fr. Gautier</i>	1
Über Struktur, optisches und mechanisches Verhalten der als Myelinformen bezeichneten flüssigen Kristalle. Von <i>R. Schachenmaier</i>	9
Die Hypothese von Prout über das Urelement. Von <i>Max E. Lemberg</i> . . .	67
Erdölbitumen und Kohlebitumen, ein Vergleich. Von <i>Helmut W. Klever</i> . .	84



Bericht

über die

Tätigkeit des naturwissenschaftlichen Vereins

vom 16. März 1916 bis 29. Oktober 1920 erstattet vom Vorsitzenden Prof. Dr. O. Lehmann und vom 12. November 1920 bis 29. April 1921 vom derzeitigen 1. Schriftführer Prof. Dr. M. Auerbach.

Durch seine Erkrankung war unser sonst sehr pflichttreuer und gewissenhafter, nunmehr verstorbener Schriftführer Herr Professor Dr. Schultheiß verhindert, regelmäßige Aufzeichnungen über die Vereinstätigkeit in den letzten Jahren zu machen. Ich war bemüht, aus den Notizen, die sich in seinem Nachlaß fanden und solchen, die ich mir selbst gemacht hatte, den von den Satzungen geforderten Bericht über die Vereinstätigkeit zusammenzustellen und glaube, daß er im wesentlichen zutreffend sein wird.

1916.

Der letzte von Schultheiß selbst erstattete Bericht, welcher im 26. Bande der Verhandlungen abgedruckt ist, erstreckte sich noch auf die 786. Sitzung vom 14. Februar 1916, in welcher Herr Geheimrat Prof. Dr. O. Lummer, Direktor des physikalischen Instituts der Breslauer Universität auf Einladung seitens des Vereins über »Verflüssigung der Kohle« berichtet hat. Seitdem ist infolge des Krieges nicht nur beim naturwissenschaftlichen, sondern auch bei anderen Vereinen das Bedürfnis nach Abhaltung von Sitzungen immer mehr zurückgegangen, da die Zahl der Mitglieder, welche die Möglichkeit hatten, daran Teil zu nehmen oder Vorträge zu halten, sich immer mehr verminderte und die durch den Krieg geschaffene schwierige Lebenslage die ganze

Aufmerksamkeit und Kraft in Anspruch nahm. So sahen sich denn die verschiedenen verwandten wissenschaftlichen Vereine veranlaßt, sich näher zusammenzuschließen in der Art, daß gemeinsame Sitzungen veranstaltet wurden oder gegenseitige Einladungen erfolgten. Abweichend von der bisherigen Gepflogenheit werde ich deshalb im folgenden auch solche nicht von seiten des Vereinsvorstandes veranlaßten Sitzungen als eigentliche Vereinssitzungen numerieren, da sonst ein ganz unrichtiges Bild des Vereinslebens entstände. Die einladenden Vereine werden aber jeweils genannt werden.

787. Sitzung vom 16. März abends 8 Uhr auf Einladung des Oberrheinischen elektrotechnischen Vereins im Saale III der Brauerei Schrempp. Herr Dr.-Ing. Halbertsma von der Elektrizitätsgesellschaft m. b. H. Dr.-Ing. Schneider & Co. in Frankfurt a. M. hielt einen Vortrag über »Fehlerhafte elektrische Beleuchtungsanlagen«.

788. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zur »Erläuterung des Murgwerks« seitens der Herren Oberbaurat Hauger und Oberbauinspektor Schuler in Forbach am 31. Mai. Daran schloß sich eine Besichtigung der damals noch im Bau befindlichen Anlagen an, nämlich: 1. der Wehranlage für das Ausgleichsbecken bei Forbach, 2. der Tiefbauarbeiten für das Niederdruckwerk, 3. der Hochbauarbeiten für das Schalt- und Transformatorenhaus, 4. der Tiefbauarbeiten für das Krafthaus, 5. des Wasserschlosses, 6. des anschließenden Stollens. Ferner war noch Gelegenheit gegeben zur Besichtigung der Wehranlagen für das Sammelbecken bei Kirschbaumwasen.

789. Sitzung. gemeinsam mit der chemischen Gesellschaft am 23. Juni im kleinen Hörsaal des chemischen Instituts der Technischen Hochschule. Herr Dr. Walter Fraenkel aus Frankfurt a. M. hielt dabei einen Vortrag über »Metallische Verfestigung und Ersatz des Kupfers durch Zink«.

790. Sitzung am 19. Juli auf Einladung des Oberrh. Elektrotechnischen Vereins im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule zum Vortrag des Herrn Professor Richter über »Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen«.

791. Sitzung am 20. Juli im kleinen chemischen Auditorium der Technischen Hochschule. Der Vorsitzende O. Lehmann erstattete Bericht über die neueren Forschungen betreffs »Nullpunktsenergie und Gravitation«.

792. Sitzung am Montag den 20. November auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zum Vortrag des Herrn Geh. Hofrat Professor E. A. Brauer über »Graphische Ermittlung der Flugbahn von Geschossen« im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung.

793. Sitzung am Freitag den 24. November im großen Hörsaal für Physik in der Technischen Hochschule. Der Vorsitzende O. Lehmann berichtet über »Elektrisiermaschinen, insbesondere über Staudigls Influenzmaschine« mit zahlreichen Lichtbildern, Experimenten und Ausstellung historischer Maschinen.

794. Sitzung. Auf Samstag den 25. November wurde der Verein vom Oberrh. Elektrotechnischen Verein eingeladen zum Vortrag des Herrn Oberingenieur Büggeln in Stuttgart über »Die Teilnahme des Staates an der öffentlichen Elektrizitätsversorgung unter besonderer Berücksichtigung der jüngsten Vorgänge in Württemberg« im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

795. Sitzung. Zu Mittwoch den 6. Dezember lud uns der Badische Ingenieur- und Architektenverein ein zu einem Vortrag des Herrn Geheimrat Dr.-Ing. Baumeister über »Krieger-Heimstätten« im Konkordiasaal des Moninger-Restaurants.

796. Sitzung. Auf Montag den 11. Dezember wurden wir vom Karlsruher Bezirksverein deutscher Ingenieure eingeladen in das Schloßhotel zu einem Vortrag des Herrn Betriebsdirektors Dipl.-Ing. K. Eglinger über »Die technische und wirtschaftliche Entwicklung der Karlsruher Gaswerke (mit Vorführung von Lichtbildern).

1917.

797. Sitzung. Montag den 5. März sprach in gemeinsamer Sitzung des Naturwissenschaftlichen Vereins und des Badischen Architekten- und Ingenieurvereins im großen Hörsaal des chemi-

schen Instituts Herr Professor Dr. Sauer, Rektor der Technischen Hochschule in Stuttgart über »Die Mineralschätze Deutschlands und ihre Bedeutung für den Weltkrieg«.

798. Sitzung. Auf Montag den 12. März wurden wir vom Karlsruher Bezirksverein deutscher Ingenieure eingeladen zu einem Vortrag des Herrn Dr. Spethmann, Privatdozent an der Universität Berlin, über »Unsere Kriegsschauplätze« im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule.

799. Sitzung. Auf Montag den 16. April erhielten wir eine Einladung desselben Vereins zu einem Vortrag des Herrn Direktor Dr. Döderlein in der Arche im Restaurant Moninger über »Lehrbetriebe für Industriearbeiter«.

800. Sitzung. Auf Samstag den 28. April wurden wir vom Oberrh. Elektrotechnischen Verein eingeladen zu einem Vortrag des Herrn Oberingenieur Büggeln aus Stuttgart über »Die Gewinnung von Nebenerzeugnissen bei der Kohlenversorgung, ihre volkswirtschaftliche Bedeutung und ihre Bedeutung für die öffentliche Elektrizitätserzeugung« im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

801. Sitzung. Auf Montag den 7. Mai lud uns der Karlsruher Bezirksverein deutscher Ingenieure ein zu einem Vortrag des Herrn Dipl.-Ing. F. Zürn, Fabrikdirektor in Gelsenkirchen, über »Unwirtschaftliche industrielle Werke, insbesondere Maschinen-, Dampfkessel-Fabriken und Brückenbauanstalten«, mit Lichtbildervorführung im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule.

802. Sitzung. In unserer Sitzung vom 15. Juni im großen Hörsaal des chemischen Instituts sprach Herr Hofchauspieler Paul Paschen über »Wirkungsweise und Mißbrauch des menschlichen Stimmorgans«.

803. Sitzung, gemeinsam mit der Chemischen Gesellschaft am 13. Juli im großen Hörsaal des chemischen Instituts. Herr Privatdozent Dr. Fajans berichtete über »Neuere Forschungen über die Beziehungen zwischen chemischen Elementen«.

804. Sitzung. Freitag den 9. November fand im kleinen Hörsaal des physikalischen Instituts die Mitglieder-Hauptversammlung statt, in welcher der Schriftführer und der Rechner Bericht erstatteten und der bisherige Vorstand wiedergewählt wurde. Sodann erfolgten kleinere Mitteilungen.

805. Sitzung. Auf Mittwoch den 14. November wurden wir vom Badischen Architekten- und Ingenieurverein eingeladen zu einem Vortrag des Herrn Oberbaurat Rehbock im großen Hörsaal des chemischen Instituts über »Die Verwertung von Modellversuchen für Aufgaben des praktischen Wasserbaues«.

806. Sitzung. Freitag den 14. Dezember hielt der Vorsitzende O. Lehmann im großen Hörsaal des physikalischen Instituts einen Vortrag über »Die Arbeiten von Werner Siemens und der Weltkrieg« mit Lichtbildern.

1918.

807. Sitzung. Freitag den 1. Februar begannen die Sitzungen des neuen Jahres mit einem Vortrag des Vorsitzenden O. Lehmann über »Flüssige Kristalle und E. Haeckels Kristallseelen« mit Lichtbildern und kinematographischen Vorführungen im großen Hörsaal des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule.

808. Sitzung. Auf Montag den 13. Mai wurden wir vom Karlsruher Bezirksverein deutscher Ingenieure eingeladen zu einem Vortrag des Herrn Oberingenieurs Ferd. Katz in Mannheim über »Alte und neue Wege und Vorschläge für eine bessere Verwertung der Brennstoffe« im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule.

809. Sitzung. Montag den 10. Juni erhielten wir eine Einladung desselben Vereins zu einem Vortrag des Herrn Gewerbeinspektors Regierungsbaumeister Emele über den »Aufbau der badischen Industrie« mit zahlreichen Lichtbildern.

810. Sitzung. Auf Donnerstag den 25. Juni lud uns der Oberrh. Elektrotechnische Verein ein zu einem Vortrag des Herrn Baurat Landwehr im großen Hörsaal des elektrotechnischen

Instituts der Technischen Hochschule über »Das Murgwerk, einschließlich Elektrizitätsversorgung Badens«, sowie zu der am 27. Juli stattfindenden Besichtigung des Murgwerks speziell des Hoch- und Niederdruckwerkes und des Schalt- und Transformatorenhauses in Forbach, welche Anlagen damals besonderes Interesse boten, weil die Generatoren noch nicht eingekapselt und die Transformatoren noch nicht an Ort und Stelle aufgestellt waren.

811. Sitzung. Auf Montag den 7. Oktober wurden wir vom Karlsruher Bezirksverein deutscher Ingenieure eingeladen zu einem Vortrag des Herrn Gewerbeinspektors Regierungsbaumeister Emele im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule über »Die Gewerbeaufsicht und Schutzmaßnahmen für Arbeiter in gewerblichen Betrieben«.

812. Sitzung. Mitglieder-Hauptversammlung vom 6. Dezember im großen Hörsaal des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule. Der Vorsitzende O. Lehmann gedachte zunächst des Ablebens des Vereins-Schriftführers, des Herrn Professor Dr. Schultheiß, welcher am 10. Oktober 1918 im Alter von 58 Jahren infolge eines Krebsleidens im Krankenhaus hier gestorben ist. Er führte etwa folgendes aus: Zu Nürnberg geboren und als Mittelschullehrer ausgebildet war Schultheiß 1886 als wissenschaftlicher Assistent bei dem hiesigen Zentralbüro für Meteorologie und Hydrographie eingetreten. Im gleichen Jahre noch wurde er Mitglied des Naturwissenschaftlichen Vereins, dem er also 32 Jahre lang angehört hat. Seit 1890 hielt er auch meteorologische Vorlesungen an der Hochschule für die Forstabteilung. Im Jahre 1896 wurde ihm der Titel Professor erteilt, 1901 wurde er zum wissenschaftlichen Hilfsarbeiter bei der Oberdirektion des Wasser- und Straßenbaues und später zum Landesmeteorologen ernannt, auch durch Verleihung des Ritterkreuzes I. Klasse vom Zähringer Löwenorden ausgezeichnet. Seit 19 Jahren war ihm das arbeitsreiche Amt des Schriftführers unseres Vereins übertragen, zwei Jahre später auch das Amt des Herausgebers der Chronik und der Verhandlungen des Vereins und bald auch das des Bibliothekars. Seine außerordentlich gewissenhafte und emsige Tätigkeit im Interesse des Vereins, die oft ungemein

zeitraubend und anstrengend war, verdient größte Anerkennung. Dem habe ich auch im Namen des Vereins bei der Beerdigung im hiesigen Krematorium in einer Ansprache an die Trauerversammlung unter Niederlegung eines Kranzes Ausdruck verliehen.

Seit Schluß des gedruckten Berichtes in Band 26 (1916) hat der Verein ferner die folgenden Mitglieder durch Ableben verloren: v. Babo, Behm, Bürgin, Hafner, Kux, Molitor, Pezold, Riehm, Staudigl, Wagner, Ziegler. Ausgetreten sind die Herren: v. Bodman, Genter, Glockner, Mikuschka, Lautenschläger, Neumann, v. Racknitz, Rösch, Schmidt, Thoma. Eingetreten: Kistner und Näbauer. Demgemäß beträgt die Mitgliederzahl zur Zeit 196.

Die Vereins-Bibliothek wurde dem Beschlusse der Haupt-Mitgliederversammlung gemäß am 12. November 1918 der Bibliothek der Hochschule übergeben einschließlich der Vorräte an Berichtsheften und der auf den Leih- und Tauschverkehr sich beziehenden Aktenbände und Adressenlisten. Durch Schreiben vom 3. Dezember 1918 erklärte sich die Bibliotheksdirektion ausdrücklich bereit, auch den Schriftenverkehr des Vereins ganz zu übernehmen mit dem Vorbehalt, daß ihr gestattet sei, mit Rücksicht auf den bestehenden Mangel an Personal die Prüfung der Verzeichnisse auf spätere Zeit zu verschieben und nur nach und nach durchzuführen; ferner daß die Kosten für Porto und Packmaterial, sowie für Bezahlung einer Hilfskraft, die die Verteilung an die in Karlsruhe wohnenden Mitglieder besorgt, vom Verein getragen werden. Die Bücher verbleiben zunächst in dem Raum in der Technischen Hochschule, in welchem sie bisher verwahrt wurden, doch behält sich die Bibliotheks-Direktion hierin freie Entscheidung vor.

Betreffend den Betrieb der Erdbebenstationen des Naturwissenschaftlichen Vereins in Durlach und Freiburg i. B. habe ich, da der Vorstand derselben Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. Haid andauernd durch schwere Erkrankung gehindert war, sich desselben anzunehmen, den Direktor der Hauptstation für Erdbebenforschung in Straßburg Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hecker gebeten, die Instrumente insoweit zu demontieren, daß keine Beschädigung derselben eintreten könne. Dies ist auch in Durlach am 27. Juni 1917 in meinem Beisein unter Beihilfe des Institutsmechanikers Maisenhälder geschehen. Das Uhrwerk des Registrierapparats der Heckerschen Pendel wurde in das physikalische Institut ge-

bracht, um es gegen Verrosteten zu schützen. Herr Geh. Rat Hecker machte bezüglich der Freiburger Apparate den Vorschlag, dieselben nach Straßburg zu verbringen, wo er in seiner Werkstätte die veraltete Konstruktion kostenlos durch eine bessere, moderne ersetzen wolle, soweit es unter den durch den Krieg geschaffenen Verhältnissen möglich sei. Nachdem Herr Geh. Hofrat Haid in den Ruhestand versetzt und an seine Stelle Herr Prof. Dr. Näbauer getreten war, habe ich diesem anheimgegeben, sich in der Angelegenheit mit Herrn Hecker zu verständigen. Letzterer machte dabei den weiteren Vorschlag, künftig in der Durlacher Station nur Erdbeben zu registrieren, in der Freiburger dagegen die feineren Beobachtungen über Deformation der Erdrinde und den Einfluß von Sonne und Mond anstellen zu lassen, da hierfür sowohl die Apparate als der Aufstellungsort besser geeignet wären und sich zugleich eine Verminderung der Betriebskosten dadurch erzielen ließe. Ferner teilte er mit, die Hauptstation wäre bereit, im Interesse der Sache die Reduktion der Registrierungen und die Ableitung der Ergebnisse vorzunehmen, was nur von besonders Erfahrenen besorgt werden könne. Der Vereinsvorstand erklärte sich damit einverstanden, vorbehaltlich der Zustimmung der aus den Herren Näbauer (Vorsitzender), Engler, Lehmann und Schwarzmann bestehenden Erdbebenkommission.

An Geschenken erhielt der Verein von Frau Maria Gröner, philosophische Schriftstellerin in Milland bei Brixen in Südtirol zwei ihrer Schriften, nämlich:

1. Wie ist die Darstellung von Schopenhauers Leben, Charakter und Lehre durch Kuno Fischer im 9. Bande seiner Geschichte der neueren Philosophie zu beurteilen? (Gekrönte Preisschrift der Schopenhauer-Gesellschaft 1918.)

2. Rabindranath Tagore, Abhandlung im Archiv für systematische Philosophie von L. Stein, 1916.

Ferner zwei Bücher des philosophischen Schriftstellers G. Wagner in Achern, nämlich:

1. Hamlet und seine Gemütskrankheit, Heidelberg, Verlag G. Weiß 1899.

2. Enzyklopädisches Register zu Schopenhauers Werken, Karlsruhe, G. Braunsche Hofbuchdruckerei und Verlag 1909.

Ich habe den Dank des Vereins ausgesprochen und die Werke der Bibliothek der Technischen Hochschule für unsere Vereinsbibliothek überwiesen, wo sie eingesehen werden können.

Veranlassung zu dieser Schenkung gab eine andere Schenkung, nämlich ein Legat seitens des Verfassers der letztgenannten Werke, des Herrn Gustav Fr. Wagner, welcher am 1. November 1917 in Achern starb und dem Verein die Summe von 12000 Mark in badischen Staatspapieren vermachte mit der Bestimmung, daß alle drei bis vier Jahre aus den aufgelaufenen Zinsen entweder ein Reisestipendium verliehen oder eine wissenschaftliche Arbeit unterstützt oder eine Preisaufgabe gestellt werden soll. Frau Maria Gröner hat als Testamentsvollstreckerin die Papiere auf unser Konto an die Badische Bank überwiesen und der Verein hat die fällige Erbschaftssteuer, nämlich 5% Reichs- und 25% Landeszuschlagsteuer im Betrage von 667 Mark (nach vergeblichen Versuchen unter Vermittelung des Unterrichtsministeriums einen Nachlaß zu erhalten) bezahlt.

Bezüglich der Verwendung der ersten Zinsen der Wagnerstiftung, die hiernach am 1. November 1920 oder 1921 fällig sind, hat der Vorstand in seiner Sitzung vom 15. Juli 1918 auf meinen Antrag beschlossen, dieselben mir für Fortsetzung meiner Untersuchungen über flüssige Kristalle zur Verfügung zu stellen, wofür ich meinen Dank ausspreche.

Jedenfalls werden wir stets dem hochherzigen Stifter, der, wie ich erfuhr, zusammen mit Herrn Geh. Oberbaurat Engesser studierte und ein besonderer Freund Sr. Exzellenz des Herrn Steuereinspektors Seubert war, ein dankbares und ehrendes Gedenken bewahren, umsomehr als in der heutigen trostlosen Zeit, die infolge der Teuerung die Ausführung experimenteller Forschungsarbeiten fast unmöglich macht, solche Stiftungen zur Erhaltung der deutschen Wissenschaft hochwillkommen sind.

Es folgte nun der angekündigte Vortrag des Herrn Prof. Dr. Drews über »Schopenhauer als Naturphilosoph«.

1919.

813. Sitzung am 9. Februar im großen Hörsaal des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule. Herr Professor Dr. Otto Roller sprach über »Die Kinderehe im deutschen Mittelalter und deren Einfluß auf das Lebensalter der Bevölkerung«.

814. Sitzung auf Einladung seitens der »Vereinigung technischer Vereine« im großen Saal des Rathauses am 10. Februar. Herr Oberbaurat Dr. R. Fuchs sprach über »Die Stellung des Technikers in der öffentlichen Verwaltung«; daran anschließend die Herren Oberingenieur Büggeln aus Stuttgart, Tiefbauinspektor Bronner und Architekt Schneider.

815. Sitzung. Montag den 3. März im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure. Herr Oberingenieur Droescher berichtete über »Eindrücke aus den rumänischen Erdölfeldern«.

816. Sitzung auf Einladung desselben Vereins im gleichen Hörsaal brachte einen Vortrag des Herrn Obergewerbearztes Dr. Holtzmann über »Psychotechnik der gewerblichen Arbeit«.

Die Einladung des Oberrh. Elektrotechnischen Vereins auf Montag den 28. April in den Konkordiansaal des Moninger zu einem Vortrag des Herrn Wilhelm Briese über »Maschinenversicherung« konnte leider den meisten Mitgliedern nicht mehr rechtzeitig mitgeteilt werden.

817. Sitzung am 15. Mai auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts. Herr Oberingenieur Böhm berichtete über »Elektrotechnik an der Front«.

818. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure. Herr Dipl.-Ing. R. Eisenlohr hielt einen Lichtbildervortrag über »Der statische Aufbau der Flugzeuge« Donnerstag den 5. Juni, abends 8 Uhr, im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

819. Sitzung am 13. Juni gleichfalls auf Einladung desselben Vereins und im gleichen Hörsaal. Herr Professor Dr. Eberle hielt einen Vortrag über »Fortschritte in der Wärmeausnutzung der Dampferzeugung« mit Lichtbildervorführung.

820. Sitzung. Mitglieder-Hauptversammlung im großen Hörsaal des physikalischen Instituts der Technischen Hochschule am 11. Juli. Der Vorsitzende O. Lehmann gab bezüg-

lich der Mitgliederbewegung bekannt: Im verflossenen Vereinsjahr verlor der Verein durch Ableben die Mitglieder Henning, v. Göler, Föhlich und Schnebel. Ausgetreten sind die Herren Ludw. Klein, E. Schmidt, v. Babo und Scheele; eingetreten die Herren Friedr. Wolf und Biel. Zu Weihnachten 1918 feierte, wie der von Karlsruhe damals abwesende Vorsitzende erst nachträglich erfuhr, der stellvertretende Vorsitzende Herr Geheimrat Dr.-Ing. h. c. Professor Dr. Hans Bunte seinen 70. Geburtstag. Bei der Feier, welche sich nach den Berichten zu einer schönen Kundgebung der Verehrung, Dankbarkeit und Anerkennung für den Altmeister der chemischen Technologie und des Gasfaches gestaltete, konnte aus dem angegebenen Grunde der Vorsitzende leider nicht auch die Glückwünsche des Naturwissenschaftlichen Vereins zum Ausdruck bringen; er nahm deshalb Veranlassung, bei dieser Gelegenheit auszusprechen, wie sehr der Verein die Lebensarbeit des nun in den Ruhestand tretenden Jubilars schätzt, wie sehr er sich zu Dank verpflichtet fühlt für sein Interesse für den Verein und daß er ihm aufs herzlichste einen schönen Lebensabend wünscht.

Bezüglich der Bibliothek berichtete Herr Bibliotheksdirektor Schmidt: »Der Bestand der in den Besitz der Hauptbibliothek übergegangenen Bibliothek des Naturwissenschaftlichen Vereins wurde, soweit er nicht schon in den Bestand unserer Bibliothek eingearbeitet ist, von mir im Frühjahr d. J. gesichtet und die vorhandenen Schriften, soweit möglich, nach dem Sitze der Vereine geordnet, so daß eine rasche Auffindung gesichert ist. Das Einbinden und Einreihen abgeschlossener Serien wurde fortgesetzt und wird, wie ich hoffe, künftig in beschleunigterem Tempo vor sich gehen können, soweit es die Geschäfte der Hauptbibliothek und deren Personalstand erlauben. Seit Übernahme der Bibliothek des Naturwissenschaftlichen Vereins wurde eine große Anzahl von Bänden katalogisiert, gebunden und eingereiht. Die einzeln eingehenden Hefen werden auf Fortsetzungszetteln verzeichnet und deren rechtzeitiger Eingang von uns durch etwaige Reklamationen überwacht. Etwaige Dubletten werden mit den in unseren Beständen vorhandenen verglichen, ehe sie ausgeschieden werden. Vorläufig ist davon eine große Reihe zurückgestellt; ferner wurden einige Dubletten-Bände an die Landesbibliothek zur Vervollständigung ihrer Bestände abge-

geben. Neue Verluste wurden bis jetzt nicht festgestellt. Die bei früheren Benutzungen hervorgetretenen Mißstände werden durch die Neuaufrstellung wohl gehoben sein. Der Zugang der Schriften wird auch in einem besonderen Inventar gebucht«.

Bezüglich der Erdbebenstationen teilte deren Vorstand Herr Prof. Dr. Näbauer mit, daß die Heckerschen Horizontalpendel der Freiburger Warte anfangs Februar 1918 ausgebaut und nebst Zubehör an die Hauptstation in Straßburg geschickt wurden. Nachdem inzwischen Straßburg von den Franzosen besetzt wurde und eine Reklamation der Apparate durch Vermittlung der Waffenstillstandskommission ohne Erfolg war, dürfte wenig Hoffnung bestehen, dieselben zurückzuerhalten. Herr Näbauer wird nach Friedensschluß und Herstellung geordneter Beziehungen zu Frankreich weitere Schritte hierzu unternehmen.

Im Dezember 1918 fand eine Sitzung des auf Betreiben des Herrn Herzog, Chefredakteur der Badischen Presse, gebildeten »Rates geistiger Arbeiter« im Rathaus statt, zu welcher auch der Vorsitzende unseres Vereins eingeladen wurde.

Herr Professor Dr. A. Peppler hielt sodann einen Vortrag über »Stromlinien und Luftbahnen, ihre Bedeutung für Luftfahrt und Wettervorhersage«.

821. Sitzung. Vom Karlsruher Bezirksverein deutscher Ingenieure wurden wir eingeladen zum Vortrag von Frl. Dr. Siquet, Gewerbeinspektorin hier, über »Die Frau als gewerbliche Arbeiterin«, Donnerstag den 2. Oktober 1919, abends 8 Uhr, im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

822. Sitzung. Der Vorsitzende O. Lehmann eröffnete diese erste Sitzung des Wintersemesters am 7. November im geologischen Hörsaal der Technischen Hochschule mit einem kurzen Nachruf für den inzwischen verstorbenen Rechnungsführer des Vereins, Herrn Bankdirektor Gau. Dieser war seit 14 Jahren Mitglied des Vereins und seit Kriegsbeginn Mitglied des Vorstandes. Im Dienste der Rheinischen Kreditbank stand er seit 1885. Im Jahre 1914 wurde er als Direktor in deren Leitung berufen. Durch einen Herzschlag wurde er am 22. September 1919 nachts 11 Uhr, nachdem er zuvor noch einer Sitzung angewohnt hatte, plötzlich mitten aus seiner reichen Tätigkeit abberufen zur größten

Bestürzung seiner Familie, seiner Kollegen und unseres Vereins, der seiner großen Sorgfalt in der Geschäftsführung zu außerordentlichem Danke verpflichtet ist. Direktion und Beamte der Rheinischen Kreditbank, Filiale Karlsruhe, rühmen in einem öffentlichen Nachruf wie er in vorbildlicher Weise seine ganze schöpferische Kraft in den Dienst des Bankinstituts gestellt hat, und wie er durch seinen aufrichtigen und lauterer Charakter und seine persönliche Liebenswürdigkeit in den Herzen aller die ihn kannten, sich ein ehrendes Andenken erworben hatte. In ganz demselben Sinn äußerte sich der Vorsitzende des Vereins bei der Beerdigung, bei welcher er im Namen des Vereins einen Kranz niederlegte.

Außer Herrn Gau verlor der Verein seit seiner letzten Sitzung ein weiteres geschätztes Mitglied, Herrn Eduard Dolletscheck, der in früheren Jahren den Sitzungen häufig anwohnte und durch seine Projektionskunst die Interessen des Vereins förderte. Er war geboren den 29. April 1839 in Wehr als einziges Kind des staatlichen Eisenhüttenverwalters. Vorgebildet am Gymnasium in Konstanz besuchte er die Maschinenbauabteilung der hiesigen polytechnischen Schule und fand dann Anstellung als Münzkontrolleur in der Großh. Münze hier, als welcher er bei Einführung des neuen Münz-, Maß- und Gewichtsystems hervorragend tätig war. Vorübergehend war er auch Probeingenieur in der Metallpatronenfabrik. Auf dringenden Wunsch seines Schwiegervaters Simon Model trat er alsdann in dessen Geschäft als Kaufmann ein, beschäftigte sich aber in seiner freien Zeit mit allen möglichen feinmechanischen Arbeiten, wozu er sich eine vorzüglich ausgestattete Werkstatt einrichtete, z. B. mit der Konstruktion feiner Uhrwerke, Automaten, Rechenmaschinen usw. Ganz besonders aber widmete er sich der Ausgestaltung der Projektionskunst hinsichtlich der Verbesserung der Lichtquellen, der Apparate und der Lichtbilder. In die Kunst des Photographierens war er durch den bekannten Hofopernsänger Josef Staudigl eingeführt worden, über dessen intensive Tätigkeit auf diesem und anderen Gebieten schon früher bei dessen Ableben berichtet worden ist, da er ebenfalls langjähriges Mitglied unseres Vereins war. In selbstloser lebenswürdiger Weise stellte er sein Wissen und Können der Allgemeinheit zur Verfügung und bei den meisten früheren Lichtbildervorträgen war es gewöhnlich Dolletscheck, der mit eigenem

Apparat die Vorführungen besorgte. Von seinem Vater hatte er auch eine besondere Vorliebe für Musik geerbt. Er verstand fast sämtliche Blas- und Saiteninstrumente zu spielen und war Mitglied des Kuratoriums des Konservatoriums für Musik. Daß ihm bei so vielseitiger erfolgreicher Tätigkeit Anerkennung in reichlichem Maße in verschiedenen Formen zuteil wurde, ist natürlich, obschon er sie in seiner Bescheidenheit nicht suchte. In den letzten Jahren war seine Tätigkeit durch Krankheit stark beeinträchtigt, doch konnte er noch in vollkommener geistiger Frische seinen 80. Geburtstag feiern. Am 13. Juli beschäftigte er sich noch mit Reparatur einer Uhr, am 16. Juli entschlief er sanft, um nicht wieder zu erwachen.

Nunmehr hielt Herr Ingenieur Dr. Heinrich Franke einen Vortrag über »Vom Euphrat zum Bosporus, eine Reise durch verlorenes Land« unter Vorführung von 130 an Ort und Stelle selbsthergestellten Lichtbildern.

823. Sitzung. Vom Oberrh. Elektrotechnischen Verein wurden wir eingeladen zum Vortrag des Herrn Professor Dr. J. Teichmüller über »Die Raumwinkel- und Lichtstromkugel und ihre Anwendung beim Entwerfen von Beleuchtungsanlagen« am 24. Oktober 8 Uhr abends im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

824. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zum Vortrag des Herrn Regierungsrat Bucerius über »Einrichtung einer technologischen Sammlung beim Landesgewerbeamt« am 11. Dezember 8 Uhr im Klubzimmer des Friedrichshof.

825. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Geschichts- und Altertumsvereins zum Vortrag des Herrn Professor A. Kistner über »Luftfahrten in Alt-Karlsruhe« (mit Lichtbildern) am 17. Dezember 8 Uhr im Saal der »Vier Jahreszeiten«.

1920.

826. Sitzung am 23. Januar im geologischen Hörsaal der Technischen Hochschule. Der Vorsitzende O. Lehmann eröffnete diese erste Sitzung des neuen Jahres mit dem Hinweis auf den schmerzlichen Verlust, den der Verein erlitten hat. Durch

das Hinscheiden des Herrn Geheimerat Professor Dr. Haid, welcher dem Verein 37 Jahre hindurch als Mitglied, zeitweise auch als Vorstandsmitglied angehörte und sich nicht nur durch Vorträge aus seinem Fachgebiet verdient machte, sondern durch Einrichtung und Betrieb der Erdbebenstationen in Durlach und Freiburg sich ganz besondere Verdienste um die Forschungstätigkeit des Vereins erworben hat. Er war 1853 in Speyer geboren, wo er auch im 66ten Lebensjahre verstarb, heimgesucht von einer langwierigen Krankheit, die ihn seit 1917 an der Ausübung seines Berufes hinderte. Nach Ablegung der Staatsprüfung im Bauingenieurfach war er zunächst als Assistent und Privatdozent tätig, wurde dann 1882 als außerordentlicher Professor der Geodäsie an unsere Hochschule berufen und 1894 zum Ordinarius und Direktor des geodätischen Instituts ernannt. Im folgenden Jahre wurde er weiter Mitglied des Obereichungsamts und 1900 außerordentliches Mitglied der Oberdirektion des Wasser- und Straßenbaues. Zweimal, nämlich 1894/95 und 1901/02 bekleidete er das Amt des Rektors und längere Zeit war er amtlich in Griechenland mit Neuordnung der dortigen Grundbuchverhältnisse beschäftigt. Seine wissenschaftlichen Arbeiten bezogen sich außer auf Geodäsie auf Erforschung der Intensität der Schwerkraft mittels des Pendels, um auf diesem Wege Massendefekte im Innern der Erdkruste aufzufinden, auf die Änderungen der Richtung der Erdachse und zuletzt auf die Fortpflanzung von Erdbebenwellen, um auf diesem Wege nähere Auskunft über das Innere der Erde zu erhalten.

Herr Professor Dr. M. Henglein hielt sodann einen Vortrag über »Die Geologie der deutschen Kohlenlager« mit Lichtbildern.

827. Sitzung auf Einladung des Oberrh. Elektrotechnischen Vereins zum Vortrag des Herrn Professor Dr. H. Hausrath über »Die Elektronenröhren und ihre Verwendung in der Fernmeldetechnik« am 30. Januar 8 Uhr im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

828. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zum Vortrag des Herrn Dipl.-Ing. L. Zipperer über »Technische Durchbildung der starren Luftschiffe« am 2. Februar im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule.

829. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zum Vortrag des Herrn Professor Dr.-Ing. Schwaiger über »Hochspannungsisolatoren« am 19. Februar 8 Uhr im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

830. Sitzung auf Einladung desselben Vereins zum Vortrag des Herrn Maschineninspektor Th. Haas über »Technische Leistungen der Eisenbahnruppen im Weltkriege« mit Lichtbildern am 4. März 8 Uhr im großen Hörsaal des chemisch-technischen Instituts der Technischen Hochschule.

831. Sitzung auf Einladung desselben Vereins zum Vortrag des Herrn Oberingenieur Sieber über »Neuerungen an Kältemaschinen« mit Lichtbildern am 26. März 8 Uhr im gleichen Hörsaal.

832. Sitzung auf Einladung desselben Vereins zum Vortrag des Herrn Gewerbeinspektor Emele über »Die technische Messe in Leipzig« am 15. April 8 Uhr ebenfalls im gleichen Hörsaal.

833. Sitzung auf Einladung des Oberrh. Elektrotechnischen Vereins zum Vortrag des Herrn Dipl.-Ing. E. Besag »Über den neuesten Stand der Überstromschutzfrage in Überlandanlagen« mit Vorführung von Apparaten, Modellen und Bildern am 30. April 8 Uhr im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule.

834. Sitzung auf Einladung des Badischen Architekten- und Ingenieurvereins zum Vortrag des Herrn Dr.-Ing. Gaber über »Wiederaufbau unseres Wirtschaftslebens durch Selbsthilfe« vom 3. Mai 8 Uhr im Hörsaal für Geologie der Technischen Hochschule.

835. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zum Vortrag des Herrn Oberbauinspektor Schuler über »Murgwerk, erster Ausbau und Betrieb« mit Lichtbildern am 6. Mai 8 Uhr im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule. Daran anschließend fand am Samstag den 8. Mai eine Besichtigung des Murgwerks unter Führung der Herrn Oberbauinspektor Schuler und Professor Eberle statt.

836. Sitzung am 18. Juni im geologischen Hörsaal der Technischen Hochschule 8 Uhr abends. Der Vorsitzende O. Lehmann brachte zunächst den schweren Verlust in Erinnerung, den der Verein seit seiner letzten Sitzung durch den Tod seines Ehrenmitgliedes des Wirklichen Geheimen Rates Dr. Ernst Wagner erlitten hat. Er führte etwa folgendes aus: Die älteren Mitglieder unseres Vereins werden in guter Erinnerung haben, wie häufig der Verstorbene an unseren Sitzungen teilnahm und mit welchem Interesse er sich bei wissenschaftlichen Diskussionen beteiligte. Er war am 5. April 1832 als Sohn des Stadtpfarrers und Direktors der Kgl. württembergischen Taubstummen- und Blindenanstalt in Schwäbisch-Gmünd, Hermann Wagner, geboren. Nachdem er das Stuttgarter Gymnasium besucht hatte, bezog er die Universität Tübingen zum Studium der Theologie, Philologie und der Naturwissenschaften. Im Jahre 1858 erwarb er sich den Dr. phil. mit Auszeichnung, den die Universität Tübingen im Jahre 1906 erneuerte. Von 1857 bis 1860 wirkte er als Lehrer am theologischen Seminar in Schönthal und begab sich sodann zur Erweiterung seiner pädagogischen Kenntnisse nach England, wo er als Hauslehrer eines Ministers wirkte und die Einrichtung der englischen Schulen studierte. Die Ergebnisse dieser Studien stellte er dar in den Schriften: »Das Volksschulwesen in England« 1864 und »Tom Brown's Schuljahre« 1867. Von 1864 bis 1875 war er als Leiter der Friedrichs-Prinzenschule tätig und als Erzieher des Erbgroßherzogs bis zu dessen Volljährigkeit. Sodann wurde er als ordentliches Mitglied in den Oberschulrat berufen mit dem Titel Geh. Hofrat und zugleich zum Konservator der vaterländischen Altertümer ernannt. 1882 wurde er auch Konservator der Baudenkmale und im folgenden Jahre Mitglied der Badischen historischen Kommission. 1911 erfolgte seine Ernennung zum Direktor der vereinigten Sammlungen. Unter seinen zahlreichen Schriften sind besonders zu erwähnen: »Hügelgräber und Urnenfriedhöfe in Baden mit besonderer Berücksichtigung ihrer Tongefäße« und »Fundstücke und Funde aus vorgeschichtlicher römischer und alemannisch-fränkischer Zeit in Baden«. 39 Jahre hindurch war er das eifrigste Mitglied des von ihm gegründeten blühenden Karlsruher Geschichts- und Altertumsvereins, Jahrzehnte lang war er ferner Mitglied des Verwaltungsrats des Germanischen Nationalmuseums in Nürnberg und des Römisch-Germanischen Zentralmuseums in Mainz.

Die Vielseitigkeit seiner Tätigkeit beeinträchtigte nicht im mindesten die Heiterkeit seines Wesens und seine Liebenswürdigkeit im Verkehr. Gestützt durch ein ausgezeichnetes Gedächtnis, durch Geschick in Behandlung der Menschen, durch Schlagfertigkeit und Veranlagung für Witz und Scherz, wußte er in allen Lagen sich zurechtzufinden und zahlreiche Freunde und Verehrer zu gewinnen. Er machte den Eindruck einer durchaus harmonischen Erscheinung und zählte zu den hervorragendsten und angesehensten Karlsruher Persönlichkeiten. Ein Schlaganfall am 7. März kurz vor seinem 89. Geburtstag machte seiner reichen Tätigkeit ein rasches Ende, obschon er bis zuletzt seine Rüstigkeit und Geistesfrische bewahrt hatte.

Hierauf hielt Herr Professor Dr. M. Auerbach einen Vortrag über »Die neue Anstalt für Bodenseeforschung der Stadt Konstanz«.

837. Sitzung auf Einladung des Oberrh. Elektrotechnischen Vereins zum Vortrag des Herrn Obermaschineninspektors Beutler über »Das Fernsprechselbstanschlußamt der Eisenbahngeneraldirektion« am Mittwoch den 30. Juni abends 8 Uhr im großen Hörsaal des elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule. Daran anschließend fand am Donnerstag den 1. Juli nachmittags 3 Uhr eine Besichtigung dieser Anlage unter Führung des Herrn Beutler statt.

838. Sitzung. Haupt-Mitgliederversammlung im großen Hörsaal der Maschinenbauabteilung der Technischen Hochschule am 9. Juli 8 Uhr abends. Der Vorsitzende O. Lehmann berichtete bezüglich der Mitgliederbewegung: Durch Ableben verlor der Verein im verflossenen Vereinsjahr die Herren E. Dölletscheck, E. Gau, E. Diemer, M. Haid, E. Wagner; ausgetreten sind die Herren E. Rebmann, K. Fajans, K. Ens, E. Kohler, H. W. Clauß, L. Graebener, v. Babo, v. Bezold, H. Hausrath, M. Helbig, K. Scholtz, W. Steinkopf; eingetreten sind die Herren A. Peppler, K. Schmidt, H. Cramer, Lauterborn, W. Schachenmeier, M. Läger, H. Rott, H. Franke, E. Ungerer, W. Gaede. Zum Vorstand wurden weiter zugezogen die Herren Auerbach (Schriftführer), Cramer, Mayer und Ungerer. An Stelle des verstorbenen Herrn Gau hat Herr Bankdirektor Galette die Rechnungsführung des Vereins übernommen.

Bezüglich des Standes der Bibliothek berichtet Herr Bibliotheksdirektor Dr. Schmidt: Das Katalogisieren, Binden und Einreihen der Werke des Naturwissenschaftlichen Vereins wurde auch im verflossenen Jahre in befriedigender Weise fortgesetzt. Von den der Bibliothek vom Ministerium für Einband des Bücherbestandes des Vereins zur Verfügung gestellten außerordentlichen Zuschüssen zum Bibliotheksaversum wurden bis zum März d. J. verbraucht:

Der Rest aus dem Jahre 1917	M.	288.14
Der im Juli 1918 verwilligte Zuschuß	»	1000.—
	Summe M.	<u>1288.14</u>

Außerdem wurden noch Mark 81.66 aus dem Aversum der Bibliothek verausgabt. Im abgelaufenen Berichtsjahre wurden etwa 50 Bände von Dozenten und Assistenten unserer Hochschule benutzt. Neue Verluste wurden nicht festgestellt.

Bezüglich der Erdbebenstationen wurde durch Erlaß des Ministeriums des Kultus und Unterrichts vom 16. Februar 1920 Nr. A 2286 mitgeteilt: »Von den im Staatsvoranschlag für 1918/19 unter III Titel IV A, § 12 Ziffer 20 vorgesehenen Mitteln für die Erdbebenforschung ist zur Bestreitung der Kosten des Betriebs der beiden Erdbebenstationen für Rechnung des Naturwissenschaftlichen Vereins in Karlsruhe der Betrag von 2000 M. an die Verrechnung der Technischen Hochschule zur Verfügung des Herrn Prof. Dr. Näbauer zu zahlen und unter R. A. II U. A. 164, Ziffer 20 (Erdbebenforschung) zu buchen.« Weiter wird mitgeteilt: »Wir genehmigen die Anweisung der beantragten einmaligen Vergütungen von je 250 M. an die Geometer Merkel und Herrmann für ihre Mitwirkung bei der Wiedereinrichtung der Station Durlach sowie die Verwilligung einer monatlichen Vergütung von 50 M. an den Assistenten des geodätischen Instituts Geometer Merkel für die Bedienung der Station Durlach mit Wirkung vom 1. Januar d. J. ab auf den oben bewilligten Zuschuß.« Die Übernahme der auf 950 M. veranschlagten Kosten der elektrischen Beleuchtungsanlage in der Station Durlach auf obigen Zuschuß wird ebenfalls genehmigt. ... Im Staatsvoranschlag für 1920 haben wir für die Erdbebenforschung den Betrag von 3000 M. vorgesehen.

Bezüglich des Drucks des 27. Bandes der Verhandlungen des Vereins wurde beschlossen, dem Antrage des Vorstandes

gemäß außer der bereits gesetzten kleinen Abhandlung des Herrn Geh. Oberregierungsrats Dr. Groos, »Die deutsche Siedlung Tovar in Venezuela« auch die Abhandlung des Herrn Professors Dr. Schachenmeier, welche er als Habilitationsschrift einreichte, aufzunehmen, vorbehaltlich Regelung des Kostenpunkts.

Hierauf hielt Herr Professor F. Schmidt einen Vortrag über »Farbenphotographie« mit Lichtbildern.

839. Sitzung auf Einladung der Karlsruher chemischen Gesellschaft am Freitag den 16. Juli im großen Hörsaal des chemischen Instituts, 5—7 Uhr und Fortsetzung 8¹/₂ Uhr abends. Herr Professor Dr. Trautz aus Heidelberg hielt einen Vortrag über »Das Wesen der chemischen Reaktion«.

840. Sitzung auf Einladung des Karlsruher Bezirksvereins deutscher Ingenieure zum Lichtbildervortrag des Herrn Direktors Seitz über »Die maschinellen Einrichtungen des Karlsruher Rheinhafens« am Donnerstag den 21. Oktober abends 8 Uhr im großen Maschinenbausaal der Technischen Hochschule mit nachfolgender Besichtigung des Karlsruher Rheinhafens am Samstag den 23. Oktober 2¹/₂ Uhr.

841. Sitzung. Außerordentliche Hauptmitgliederversammlung am Freitag den 29. Oktober abends 8¹/₂ Uhr im geologischen Hörsaal der Technischen Hochschule. Tagesordnung: Neuwahl des Vorstandes. Der Vorsitzende O. Lehmann erstattete folgenden Bericht:

Satzungsgemäß ist alle zwei Jahre eine Neuwahl des Vorstandes vorzunehmen, und nach der Vorschrift für eingetragene Vereine muß die Neuwahl des Vorsitzenden dem hiesigen Amtsgericht zur Eintragung in das Vereinsregister alsbald mitgeteilt werden. Da die letzte Wahl vor 1¹/₂ Jahren stattgefunden hat, hätten wir zur Vornahme der Neuwahl noch ¹/₂ Jahr Zeit, bis gegen Schluß des Sommersemesters. Ich habe aber den Vorstand gebeten, die Wahl schon auf heute anzuberaumen, da ich mich außerstande fühle, das Amt des Vorsitzenden, welches ich seit nunmehr 10 Jahren inne habe, weiterhin beizubehalten.

Bei Besprechung der Angelegenheit im Vorstand wurde bezüglich dieser Wahl betont, man sollte von der bisherigen Gepflogenheit einen Hochschullehrer zu wählen — die bisherigen

Vorsitzenden waren: Eisenlohr, Grashof, Wiener, Engler, Lehmann — abgehen, in Anbetracht, daß diese nur etwa ein Viertel der ganzen Mitgliederzahl ausmachen (allerdings einen weit größeren Bruchteil der Vortragenden) auch aus dem anderen Grunde, weil sich die Hochschullehrer mit steigender Entwicklung der Wissenschaft immer mehr spezialisieren, während wünschenswert ist, die Leitung des Vereins in eine Hand zu legen, die mit den verschiedensten Kreisen Fühlung hat, um Vortragende aus diesen heranzuziehen und eine gleichmäßige Tätigkeit des Vereins auf allen Gebieten der Naturwissenschaften in Fluß zu bringen. In solcher Hinsicht kämen vor allem Herren von der Mittelschule in Betracht und schon bei meiner Wahl mag dieser Gesichtspunkt wesentlich mitgewirkt haben, da ich in früherer Zeit 7 Jahre als Lehrer einer Mittelschule beschäftigt gewesen war in gleicher Weise auf den Gebieten der Mathematik und Physik wie auf den der Chemie und Biologie, Geologie und Geographie. So kam der Vorstand zu dem Beschlusse, Ihnen vorzuschlagen, als neuen Vorsitzenden Herrn Direktor Rob. Burger am Humboldt-Real-Gymnasium zu wählen, welcher seit langen Jahren in Karlsruhe tätig und eifriges Mitglied unseres Vereins ist. Eine Vergrößerung des Vorstandes ist durch seine Wahl nicht bedingt, da gleichzeitig Herr Prof. Dr. Pepler, welcher zu sehr durch die Einrichtung des neuen meteorologischen Instituts in Anspruch genommen ist, auf seinen Wunsch ausscheidet.

Da keine Gegenvorschläge gemacht wurden, erfolgte die Wahl des Herrn Direktor Burger einstimmig durch Akklamation und der bisherige Vorsitzende führte ihn sofort in sein Amt ein.

Die Neuwahl des Vorstandes führte zur Wiederwahl der bisherigen Mitglieder und folgender Verteilung der Ämter:

1. Vorsitzender Direktor Robert Burger. 2. Vorsitzender Geh. Hofrat Professor Dr. L. Klein. 1. Schriftführer Professor Dr. M. Auerbach. 2. Schriftführer Augenarzt Dr. R. Spuler. Rechner Bankdirektor A. Galette. Geh. Rat Professor Dr. H. Bunte. Direktor Professor Dr. H. Cramer. Geh. Hofrat Dr. Doll. Wirkl. Geh. Rat Dr. C. Engler. Geh. Rat Professor Dr. O. Lehmann. Direktor Professor Dr. P. Mayer. Professor Dr. W. Paulcke. Privatdozent Dr. E. Ungerer.

Hierauf hielt Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. L. Klein einen Vortrag über »Giftpilze, Pilzgifte und Pilzvergiftungen«

unter Vorführung zahlreicher Lichtbilder, direkt nach der Natur photographierter Pilze möglichst naturgetreu koloriert.

842. Sitzung, Freitag, 12. November, abends 8¹/₂ Uhr im »Krokodil«. Vortrag von Herrn Prof. Paul Mayer: »Einsteins Relativitätslehre I. Längen- und Zeitmessung nach Newton und Einstein«.

843. Sitzung, Freitag, 26. November, abends 8 Uhr im »Krokodil«. Vortrag von Herrn Prof. Paul Mayer: »Einsteins Relativitätslehre II. Physikalische Grundlagen und Folgerungen des Einstein-Prinzips«.

844. Sitzung, Freitag, 10. Dezember, abends 8¹/₂ Uhr im Hörsaal des chemisch-technischen Instituts der Technischen Hochschule. Vortrag von Prof. Dr. Eitner: »Über die Veredelung von Kohle«.

1921.

845. Sitzung, Freitag, 21. Januar, abends 8¹/₂ Uhr im »Krokodil«. Vortrag von Prof. Dr. Göhringer: »Geologisch-historische Entwicklung der Donau und des Neckars«.

846. Sitzung, Freitag, 4. Februar, abends 8¹/₂ Uhr im »Krokodil«. Vortrag von Prof. Dr. Auerbach: »Hydrographisches und Biologisches aus dem Bodensee«.

847. Sitzung, Freitag, 18. Februar, abends 8¹/₂ Uhr im »Krokodil«. Referat von Prof. Dr. Henglein: »Über die Wünschelrute« mit anschließender Aussprache.

848. Sitzung, Freitag, 4. März, abends 8¹/₂ Uhr im »Krokodil«. Vortrag von Herrn Dr. Frentzen: »Der Keuper Badens und seine fossile Flora«.

849. Sitzung, Freitag, 29. April, abends 8 Uhr im »Krokodil«.

Ordentliche Hauptversammlung.

Anwesend 29 Mitglieder, 8 Gäste.

Nach Verlesen des Protokolls der letzten außerordentlichen Hauptversammlung, desjenigen der 848. Sitzung und der Vorstandssitzung vom 5. November 1920 durch den 1. Schriftführer und nach Genehmigung derselben, tritt der 1. Vorsitzende in die Tagesordnung ein.

Es erfolgt zunächst der Jahresbericht, aus dem hervorgeht, daß seit der letzten außerordentlichen Hauptversammlung 9 Sitzungen mit 9 Vorträgen und eine außerordentliche Hauptversammlung und 3 Vorstandssitzungen abgehalten wurden.

Der Stand der Mitglieder beträgt am 29. April 1921 in Karlsruhe 175, Auswärtige 19.

Im Laufe des Jahres 1920 starben 2 Mitglieder: Medizinalrat Gustav Döll und Geheimer Oberforstrat Xaver Siefert, zu deren Ehrung und Andenken sich die Anwesenden von ihren Sitzen erhoben.

Ausgetreten sind 11 Mitglieder, dafür wurden 24 neu aufgenommen, so daß ein Zuwachs von 11 Mitgliedern zu verzeichnen ist.

Hierauf wurden die Berichte über die Erdbebenwarten und den Stand der Kasse verlesen. (Im Anschluß an unsere Mitteilungen geben wir als Anhang je einen Bericht über die »Rechnungsführung für die Jahre 1915—1921« und »Über den Betrieb der seismischen Stationen Durlach und Freiburg für die Zeit von August 1914 bis März 1921.)

Die Kasse wurde von Herrn Dr. Spuler geprüft und richtig gefunden, darauf wird dem Kassier Entlastung erteilt.

Der Vorschlag, den Mitgliederbeitrag von 6 Mark auf 12 Mark zu erhöhen, wird einstimmig angenommen; ebenso der Vorschlag, die jetzt fertig vorliegenden Bogen der »Verhandlungen« abzuschließen und zu veröffentlichen.

Auf Antrag des Vorstandes werden die Herren: Geheimer Rat Professor Dr. Bunte und Geheimer Rat Professor Dr. Lehmann einstimmig zu Ehrenmitgliedern ernannt.

Nach Schluß des geschäftlichen Teils ergreift der 1. Vorsitzende das Wort zu seinem Vortrag: »Schulfragen von heute«.

Rechnungsführung für die Jahre 1915—1921.

Einnahmen:

Kassenvorrat	M.	5 656.75
Mitgliederbeiträge 1915/21	»	5 524.40
Beiträge des Ministeriums des Kultus und des Unterrichts für 1916/20	»	1 500.—
Beiträge zu den Kosten des Vortrags des Herrn Geh. Rat Lummer 1915/17	»	185.—
Anteil des Herrn Dr. Schachenmeier an den Druckkosten des Bandes der »Verhandlungen«	»	699.10
Verkaufte Drucksachen usw. 1915/17	»	51.25
Verloste Wertpapiere 1915/21	»	6 297.50
Zinsen aus Wertpapieren 1915/21	»	6 968.85
Zinsen aus Konto-Korrent 1915/21	»	616.82
		M. 27 499.67

Ausgaben:

Drucksachen, Gebühren, Porti 1915/21	M.	2 442.91
Verhandlung. u. Sonderdrucke 1915/21	»	3 378.51
Gekaufte Wertpapiere 1915/21	»	12 795.90
Vortragskosten 1915/18	»	455.50
Kriegsspenden 1915/18	»	300.—
Erbschaftssteuer für das Vermächtnis des Herrn Gustav Wagner, Achern	»	667.—
Gekaufter Vervielfältigungsapparat	»	393.85
		M. 20 433.67
Kassenrest am 9. April 1921	M.	7 066.—
Das Vermögen beträgt am 9. April 1921:		
in Wertpapieren	M.	32 686.20
in bar	»	7 066.—
		M. 39 752.20
Das Vermögen betrug am 10. Dezember 1915	»	24 001.80
mithin Zunahme	M.	15 750.40

Der verstorbene Herr Gustav Wagner in Achern wandte dem Verein ein Vermächtnis in festverzinslichen Wertpapieren im Betrage von M. 12 000 zu. Infolgedessen hat sich das Vereinsvermögen erhöht.

Bericht

über den Betrieb der seismischen Stationen Durlach und Freiburg
für die Zeit von August 1914 bis März 1921.

Gleich zu Beginn des Krieges entstanden durch die Heranziehung des Bedienungspersonals zum Heeresdienste Unregelmäßigkeiten im Betriebe der Station Durlach, die späterhin teilweise wieder behoben werden konnten. Für die Jahre 1914—1916 liegen daher nur lückenhafte Registrierungen der Heckerschen Horizontalpendel vor. Im Jahre 1917 veranlaßte der Naturwissenschaftliche Verein zu Karlsruhe den vollständigen Abbau der unterirdischen Station, da es infolge Personenmangels und der bestehenden örtlichen Schwierigkeiten nicht möglich war, die Pendel dauernd und befriedigend in Tätigkeit zu halten und befürchtet werden mußte, daß die Instrumente bei weiterem Verbleib in dem sehr feuchten unterirdischen Raum ohne die nötige Aufsicht notleiden würden.

Die im Sommer 1914 in Durlach aufgestellten großen Mainkaschen bifilaren Kegelpendel lieferten gleichfalls nur bis Ende 1916 Aufzeichnungen, die teilweise durch die besonderen Zeitverhältnisse unterbrochen sind, aber auch für mehrere Beben gute Ergebnisse zeigten. Von Januar 1917 ab mußten auch diese Apparate ganz außer Betrieb gesetzt werden. Nach Kriegsende wurde zunächst für die Zeitübermittlung das Telephon wieder eingeführt und die Uhr einer gründlichen Reinigung und Reparatur unterzogen. Seit Ende 1919 sind die Instrumente wieder dauernd in Tätigkeit. Die große Feuchtigkeit der Station und die ungeschützte Aufstellung der Pendel bereitet aber einer ununterbrochenen, zuverlässigen Registrierung Schwierigkeiten. Aus finanziellen Gründen war es bis jetzt noch nicht möglich zur Beseitigung dieser Mißstände die Grube, in welcher die Apparate aufgestellt sind, durch einen gut isolierenden Verschlag

von der Umgebung abzuschließen. Das kleine Mainkasche Pendel im Keller des Aulabaues der Technischen Hochschule Karlsruhe, welches während des Krieges ebenfalls zeitweise ganz still lag, wurde sofort nach Kriegsende wieder in Gang gesetzt und ist seitdem fast ununterbrochen mit gutem Erfolg in Betrieb. Der gesamte Zeitdienst (auch mit der Sternwarte Heidelberg) wurde nach Vornahme kleinerer Reparaturen im Frühjahr 1919 wieder aufgenommen. Die in Durlach aufgestellte Uhr wird wie früher allwöchentlich mit der Normaluhr des Geodätischen Instituts in Karlsruhe auf telegraphischem Wege verglichen.

Die seismische Station Freiburg war fast ohne Unterbrechung bis August 1915 in Betrieb und lieferte ein gutes Beobachtungsmaterial. Von genanntem Zeitpunkte ab mußte die Station vollständig still gelegt werden, da der mit der Besorgung der Station beauftragte Beamte zum Heeresdienst herangezogen wurde und ein geeigneter Ersatz nicht zu beschaffen war. Im Jahre 1917 machte die Kaiserliche Hauptstation für Erdbebenforschung in Straßburg dem Naturwissenschaftlichen Verein zu Karlsruhe den Vorschlag, die Heckerschen Pendel der Station Freiburg gegen eine neuere bessere Konstruktion umzutauschen. Da hiermit der Naturwissenschaftliche Verein einverstanden war, wurden im Februar 1918 die Instrumente abgebaut und nach Straßburg geschickt.

Infolge der Ereignisse im Jahre 1918 kam es nicht zu der versprochenen Gegenleistung, und die Freiburger Pendel mußten in Straßburg zurückgelassen werden. Die zur Wiedererlangung der Instrumente unternommenen Schritte sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Sollte es nicht möglich sein, die Apparate wieder zu erhalten, so ist beabsichtigt, die früher in Durlach befindlichen Horizontalpendel in Freiburg aufzustellen, da sich hier der Beobachtungsraum in jeder Hinsicht als günstig erwiesen hat.

Die deutsche Siedlung Tovar in Venezuela als Stützpunkt für botanische, meteorologische und klima- tologische Forschungen und Beobachtungen.

Von **Dr. W. Groos** und **Dr. Fr. Gautier**.

Der Weltkrieg hat unsere Verbindungen mit Übersee bis jetzt abgeschnitten oder doch wenigstens stark beschnitten; er hat uns dagegen wieder Beziehungen mit Deutschen draußen gebracht, welche die Föhlung mit Heimat und Vaterland allmählich verloren hatten und hier beinahe verschollen waren. — Unvergessen soll allen Volksgenossen über den Grenzen bleiben, was sie in diesen schweren Tagen für unser Volk getan und noch tun: Viele Tausende im waffenfähigen Alter, gleichviel, ob noch im Besitz deutscher Staatsangehörigkeit oder nicht mehr, trieb es unter den unglaublichsten Schwierigkeiten und Gefahren heim zur Verteidigung des teuren deutschen Bodens, und viele Millionen steuerten die Deutschen draußen, die jenes nicht konnten, für unsere Kriegshilfe und zur Aufklärung der öffentlichen Meinung in den am Kriege nicht selbst beteiligten Ländern. — Erst die Zukunft wird uns voll zeigen, wie weit- und tiefgehend unser Ringen gegen eine Welt in Waffen unter der Asche glimmendes Feuer deutscher Vaterlandslicbe wieder angefacht hat. — Ein Beispiel hier für viele! aus einem Lande, in dem Deutsche nur in kleiner Zahl, dauernd nur in einer ganz abseits im Urwald gelegenen bescheidenen Siedlung wohnen: die nur 12—1500 Deutschen in Venezuela haben bis jetzt für das Vaterland über eine Viertelmillion Mark aufgebracht, darunter die geldarmen paar hundert Bauern der Kolonie Tovar rund 800 Mark neben außerordentlichen Opfern für das Deutschtum der eigenen Gemeinde. — Für dieses in der alten Heimat mich einsetzend, habe ich mich der Erfahrung erfreuen dürfen, daß selbst ein so kleiner

Splitter unseres Volkstums neben der allgemeinen seine besondere Bedeutung für uns haben kann, hier eine wissenschaftliche, und hierin seinerseits eine weitere Stütze zu seiner Erhaltung finden wird, wenn wir daheim dazu mithelfen.

Die Siedlung ist 1843 auf einem von dem Venezolaner Tovar-Ponte zur Verfügung gestellten Landstrich von einigen 70 Auswandererfamilien (mit rund 400 Köpfen) aus dem badischen Breisgau gegründet worden, die ein aus dortiger Gegend stammender Kupferstecher des venezolanischen Kartographen, Oberst Codazzi erworben hatte. — an den Quellen des Rio Tuy in beinahe 2000 m Meereshöhe, in einem Hochtal am Südhang des Küstengebirges, gegen 100 km westlich von der Hauptstadt Carácas und 70 km nördlich von der Stadt La Victoria, an welcher jetzt die von der Diskontogesellschaft in Berlin erbaute Eisenbahn Carácas—Valencia vorbeiführt. Für die Breisgauer Bauern war die Lage der Siedlung eine ungünstige, ungeeignet wegen des feuchten Klimas sowohl für den Weinbau, wie für den Weizen und selbst für Kartoffeln. Am meisten lohnt nun der Anbau von Kaffee und Kakao, eine Haupteinnahmequelle für Venezuela. Es hat viel Schweiß und Opfer, auch von Menschenleben gekostet, bis die Siedlung, welche viele schon bald wieder verlassen hatten, sich allmählich zu einem auskömmlichen Dasein emporgearbeitet hat, mit nicht viel mehr Einwohnern, als zur Zeit der Gründung. Die ganz vereinsamte deutsche Gemeinde hat aber nicht nur Heimattreue gehalten in Wahrung ihrer alemannischen Sitte und Mundart, sondern auch, obwohl des alten Staatsbürgerrechts verlustig, sich echt deutschen Geistes erwiesen, gerade im jetzigen Weltkrieg durch die bei ihren Verhältnissen nicht hoch genug anzuerkennende Sammlung für das deutsche Rote Kreuz und durch Errichtung einer deutschen Schule, die ihr bis dahin gefehlt hatte. Schon früher war auf eine solche als Hauptmittel zur Erhaltung des Deutschtums hingewiesen worden, von einem deutschen Naturwissenschaftler, dem Konservator des Botanischen Museums, Prof. Dr. Goebel in München, wie zuvor von den Vertretern des Deutschen Reiches in Carácas — wobei ersterer einen deutschen Lehrer gewünscht hatte, der auch einigermaßen naturwissenschaftlich geschult sei. Was damals den Bemühungen der badischen Unterrichtsverwaltung und des Landesverbandes Baden des Vereins für das Deutschtum im

Ausland nicht gelungen war — der Lehrer muß alemannisch und auch spanisch verstehen —, heute ist es gerade durch den Weltkrieg Tatsache geworden: Lehrer Eugen Galler von der deutschen Schule in Carácas, Oberelsässer und selbst alemannisch sprechend, übernimmt die neue deutsche Schule in Tovar, durch welche die allmählich aussterbende Kenntnis der hochdeutschen Gemeinsprache den Nachkommen der Auswanderer wieder vermittelt werden wird, und wenn auch vielleicht nicht naturwissenschaftlich gerade besonders geschult, wird er und der von den Engländern aus Trinidad ausgewiesene Pfarrer Busert, ein Rheinländer, für botanische Bezüge und Forschungen, vielleicht auch für sonstige wissenschaftliche Beobachtungen doch wenigstens den Anknüpfungspunkt bieten, welchen ein im allgemeinen gebildeter Mann für solche und ähnliche Zwecke geben kann.

Dr. Goebel, welcher 1890/91 eine wissenschaftliche Reise durch Venezuela und Britisch-Guayana gemacht und u. a. auch für den Botanischen Garten und das Botanische Museum in Karlsruhe tropische Pflanzen und Sämereien, von Tovar im besondern seltene Farne mitgebracht hatte, hat in einem Beibericht auf letzteres besonders abgehoben:

»Tovar liegt an einem für Vermehrung naturwissenschaftlicher Sammlungen außerordentlich günstig gelegenen Punkte der venezolanischen Küstenkordillere. Die botanischen Gärten und Sammlungen können von dort aus mit geringen Kosten sehr bereichert werden. Unterzeichneter hat auf seinen Reisen in Indien, Java, Südamerika, Australien, Neuseeland kaum einen anderen Ort kennen gelernt, der für einen naturwissenschaftlichen Sammler so günstige Aussichten bietet, wie Tovar.«

Zu der Frage aber, ob diese deutsche Siedlung nicht als von vornherein wegen des Klimas und der Lage unter den Tropen verfehlt und deshalb als aussichtslos für alle Zeit betrachtet werden müsse, gibt der nachstehende, auf Ersuchen mir entgegenkommend erstattete Bericht eines Fachmannes, Dr. Gautier — auch eines Landsmannes der Tovarer — den Nichtfachmann überraschende und den Deutschen erfreuende Aufschlüsse.

Dr. W. Groos-Karlsruhe.

Die Lage der Kolonie Tovar an den oberen Hängen eines Hochtals unmittelbar unter der Nordkette des Karibischen Gebirges¹, wo sich dasselbe zu Höhen von 2000--2500 m empor-türmt, hat schon frühe die Aufmerksamkeit von Meteorologen auf sich gezogen, zumal Höhenstationen in weiterer Umgebung nicht vorhanden waren. Zwar ist die Lage der Beobachtungsstelle dort nicht genau bekannt und nur nach barometrischen Messungen eine ungefähre Höhe zwischen 1900 und 2050 m festzustellen², auch sind die Beobachtungen etwas dürftig, da sie wenigen und dazu älteren Jahrgängen entstammen, doch sind die meisten Angaben — nach dem Urteil von Fachmännern — vertrauens-würdig. Bereits 1844 fanden wissenschaftliche Aufzeichnungen statt³, 1854 und 1855 und fortlaufend von 1856--58 beobachtete der Amerikaner Fendler, der sich zu Studienzwecken mehrere Jahre in der Kolonie aufhielt; neuere Daten finden sich in Hann's Klimatologie.

Auf Grund dieser Beobachtungen nimmt Hann eine jähr-liche Mittelwärme von 14,4° C für Tovar an, von der sich auch die monatlichen Mittelwerte nur wenig entfernen (Januar 12,7°, April und September 15,1°). Die tägliche Temperaturschwankung ist im Jahresdurchschnitt folgende:

	Jahresmittel	April	Januar
Morgens 7 ^h	13,5°	14,6°	11,2°
Mittags 2 ^h	17,3°	18,5°	16,3°
Abends 9 ^h	12,5	14,1°	11,2°

¹ Fendler beschreibt sie in dem Annual Report of the board of Regents of the Smithsonian Institution for the year 1857, Washington: "The colony is surrounded by mountains ridges, crowned by several peaks (S. 180).

² Nach Fendler 6500 engl. Fuß, nach Kuntze, Tharand, Met. Zeitschrift, Jahrg. 1894, S. 150ff. 1914 m. nach Hann, Handb. d. Klimatologie, 2040 m. Geogr.-Breite: 10° 20', westl. Länge 07° 20'.

³ Bolétin de la Colonia Tovar, S. 41—42, wahrscheinlich von einem Deutschen.

Dieselbe entspricht etwa der eines bald mehr kühlen, bald mehr schwülen Maitages unserer oberrheinischen Tiefebene, wie überhaupt die Witterung in der Kolonie mit der eines etwas feuchten, verregneten Maimonats in Deutschland am besten zu vergleichen wäre.

Für die bedeutende Höhenlage (Gipfelage) der Kolonie ist das Klima auffallend kühl; der Ort an der Grenze der sogenannten *tierra templada* »des gemäßigten Landes« und der *tierra fria*, »des kalten Landes«, gelegen, ist im Vergleich mit Beobachtungsstationen wie Quezaltenango¹ in Guatemala und Bogotá in Bolivien entschieden unternormal warm. Die genannten Orte haben etwa die gleiche Mitteltemperatur, liegen aber je 300 und 600 m höher. Für einen unter den Tropen gelegenen Ort bedeutet aber dieser Wärmemangel, sobald es sich um eine Ansiedlung von Europäern handelt, eher einen Vorzug.

Um uns ein Bild des Witterungsverlaufs innerhalb eines klimatischen Jahres vorzuführen, tun wir am besten, den Schilderungen Humboldt's, der sozusagen als erster neuzeitlicher Gelehrter die benachbarten Gegenden bereist hat, zu folgen.

Zur Zeit unseres deutschen Winters herrscht in Tovar die trockene Jahreszeit mit vielen heiteren Tagen, die nur zur Mittagszeit stärkere Bewölkung und zeitweisen Niederschlag aufweisen. Die Regenmenge ist meistens gering, die Zahl der Tage mit Regenfall erreicht nur selten die Hälfte derjenigen in der Regenzeit. Bis in den März hinein bleibt der Charakter der Witterung so ziemlich derselbe, die mittlere Wärme nimmt langsam etwas zu, die Morgen sind meist frisch (selten unter 10°)², die Mittage mäßig warm (Maximum ca. 25°). Mit der zunehmenden Jahreszeit beschreibt aber die Sonne steilere und immer steilere Bögen und erreicht schließlich um Mitte April den Zenitstand. Damit ist in den Tropen der Beginn der Regenzeit angekündigt. Allmählich wird das vordem so klare Himmelsblau gedämpfter, eine Dunstschicht scheint die oberen Lufträume zu erfüllen, ein stärkeres nächtliches Flimmern der Sterne deutet auf zunehmende Feuchtigkeit in diesen Sphären. Immer mächtigere Wolkenmassen türmen sich

¹ E. Lottermoser: Die Ergebnisse der Temperaturbeobachtungen in Salvador und Süd-Guatemala. Hamburg 1909.

² Nur einmal, Winter 1855/56, wurde in Tovar, nach Fendler, Reif beobachtet.

an den südlichen Gebirgsketten auf, lagern in den benachbarten Hochtälern, bis endlich meist um die Wende von April zu Mai unter gelegentlichen Gewittererscheinungen die ersten schweren Tropenregen der nassen Jahreshälfte niedergehen. Aber die nun kommende Jahreszeit stellt durchaus nicht eine fortdauernde Regenperiode dar; vielmehr treten des öfters klare Morgen und Abende, auch völlig regenfreie Abschnitte auf, und etwa um die Mitte des Sommers stellt sich als sog. *veranito di San Juan* eine Reihe von schöneren Tagen ein, die allerdings keine regelmäßige Erscheinung ist. Im September und Oktober steigert sich nach dem abermaligen Zenitstande der Sonne die Niederschlagstätigkeit wieder, bis dann im November, in manchen Jahren auch erst auf Jahresschluß, die kürzere schöne Periode ihren Anfang nimmt.

Wie Hettner¹ ausführt, ist das Klima in den nördlichen Ausläufern der Kordilleren auch noch gekennzeichnet durch den Wechsel von Tal- und Bergwinden, von denen erstere die feuchte Luft des Tieflands in höhere Schichten bringen und damit die Kondensation der großen in ihr enthaltenen Mengen Wasserdampfes herbeiführen. Auf diese Weise kommt es zu örtlicher Wolkenbildung, Nebeln und Niederschlägen, die meist in der Form von Rieselregen *Paramitos*² fallen, im Tieflande aber fast fehlen. Die schon an und für sich bedeutenden Niederschlagsmengen werden hierdurch noch erhöht. Nach Fendler ist die Zahl der Tage mit Niederschlag (Ergebnisse von 2 Jahren) in ihrer Verteilung auf die trockene und nasse Jahreszeit folgende:

	Regenmenge ³ in mm	Regentage	Feuchtigkeit in %	Gewitter im Monat	Bewölkung in Zehnteln der Himmelsfläche
Trockenzeit . November—April	850	67	70	1	5,0
Regenzeit . . . Mai—Oktober	1040	119	88	3	7,2

Summe: 186 Regentage im Jahr.

¹ Hettner, Die Kordillere von Bogotá, in Petermanns Mitteilg. 1892. Sonderblatt Nr. 104.

² Hettner, S. 72.

³ Beobachtungen von 1844, Boletín de la Colonia Tovar, Nr. 5, vom 1. Januar 1845, S. 41—42.

Die Menge des Niederschlags ebenso wie seine Verteilung über das Jahr wechselt übrigens außerordentlich; während einige Reisende die trockene Jahreszeit von Anfang November bis Ende April zählen, rechnet Fendler noch die Monate November und Dezember zur Regenzeit. Außerordentliche Regenmengen und eine Ausdehnung der Regenperiode über fast die ganze trockene Zeit beobachtete Sievers auf seinen Reisen in den Jahren 1892—93¹.

Entsprechend der Häufigkeit von Niederschlägen und Nebeln ist auch die durchschnittliche Größe der Bewölkung eine recht bedeutende; auf ziemlich klare Morgen folgen meist neblige oder trübe Mittage, während es gegen Abend wieder aufhellt². Die beigegebene Tabelle zeigt den täglichen Verlauf der Bewölkung und des Niederschlags:

	Bewölkung in Zehnteln der Himmelsfläche		Dauer des Regensfalls in Stunden im Jahr:
Morgens 7 ^h	5,4	14	von 7—8 ^h morgens
Mittags 2 ^h	8,2	60	von 2—3 ^h mittags
Abends 9 ^h	4,4	4	von 9—10 ^h abends

Im Vergleich mit den benachbarten Gebieten ist die Gewitterhäufigkeit eine geringe³.

Von einiger Bedeutung sind unter den übrigen klimatischen Faktoren nur noch die Winde, die in der Kolonie höchstens in mäßiger Stärke auftreten und vielfach lokalen Charakter tragen (Berg- und Talwinde).

Im allgemeinen steht die Gegend ebenso wie die angrenzenden Landesteile unter dem ständigen Einfluß der östlichen Passatströmung. Ost- und Südostwinde herrschen vor; um die Zeit des Eintritts der Regen im April und Mai sind gelegentlich

¹ Sievers »Zweite Reise in Venezuela« in den Jahren 1892—93. Mitteil. d. Geogr. Ges. in Hamburg 1896.

² Fendler beobachtete im Laufe eines Jahres nur einen einzigen völlig klaren Mittag gegen 135 ganz trübe; dagegen waren wieder 88 Abende vollständig klar (S. 216).

³ Siehe Tabelle auf S. 6.

auch südliche Luftströmungen häufiger, während im Winter ab und zu auch schwächere, mit den mexikanischen »Nortes« zusammenhängende Nordwinde wahrgenommen werden. Allerdings sind sie ungleich jenen, welche als Boten des nordamerikanischen Winters dort so verrufen sind, nur von einer angenehmen Abkühlung begleitet¹.

Dr. Fr. Gautier.

¹ Einer der besten Kenner des Landes, Codazzi, erwähnt sie bereits in seinem »Resumen de la Geografia de Venezuela«. Paris 1841, S. 363.

Über Struktur, optisches und mechanisches Verhalten der als Myelinformen bezeichneten flüssigen Kristalle

sowie über Plastizität im allgemeinen.

Von **R. Schachenmeier.**

Die Physik betrachtet die Materie entweder als Kontinuum oder als Zusammenlagerung von Molekülen; letztere einerseits in regelloser Anordnung (amorphe Körper), andererseits zu Raumgitterstruktur (Kristalle). Auch im Falle der Annahme dieser Molekulartheorie konnte bisher für die Rechnung ein chemisch einheitlicher Stoff als kontinuierlich behandelt werden, denn man nahm an, chemische Homogenität (gleiche Beschaffenheit aller Moleküle) bedinge notwendig auch physikalische Homogenität, alle Punkte müßten einander gleichwertig sein und ebenso alle parallelen Richtungen, gleichgültig ob der Körper amorph oder kristallisiert ist. Nach O. Lehmanns Entdeckung der Existenz chemisch homogener flüssiger Kristalle¹⁾ trifft dies nicht zu. Beispielsweise ist bei einer Säule von Ammoniumoleatmonohydrat, welche sich in einer Kapillarröhre befindet, eine Achse ausgezeichnet, und nur Punkte von konachsialen Zylinderflächen sowie der Achse parallele Richtungen auf diesen sind gleichwertig. Trotz der Beweglichkeit der Moleküle ist diese Anordnung derselben eine stabile; man kann die Flüssigkeit in Strömung versetzen, ohne die durch die Interferenzstreifen zwischen gekreuzten Nicols sich kundgebende Struktur zu stören²⁾. Das Gesetz der Molekularkräfte muß also ein

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 462, 1889. Flüssige Kristalle, Lpz., Engelmann, 1904. Die neue Welt der flüssigen Kristalle, Lpz., Akad. Verlagsges. 1911. Prometheus 25, 2 u. 20, 1913. Comptes rendus 158, 389, 1914. Die Lehre von den flüssigen Kristallen, Wiesbaden 1918. Physik. Zeitschr. 19, 73, 1918.

²⁾ Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, S. 17. Ann. d. Phys. 56, 321, 57, 244, 1918.

derartiges sein, daß es stabile Gleichgewichte dieser Art ermöglicht; und die O. Lehmannsche Annahme, die Moleküle üben außer den bekannten Zentralkräften, welche bei nicht kristallinen Flüssigkeiten allein in Erscheinung treten, auch gegenseitige Richtkräfte aus wie astatische Magnetsysteme¹⁾, dürfte bei exakter mathematischer Durcharbeitung wohl den Nachweis der Möglichkeit jener Gleichgewichte erbringen können. Vom Standpunkte der Annahme, die Materie sei kontinuierlich, ist dagegen die fragliche Verteilung der Werte der Eigenschaften nicht verständlich.

Die Existenz flüssiger Kristalle erscheint somit als Beweis für die Molekularstruktur der Materie und läßt zugleich erkennen, daß die besonders für technische Zwecke nützliche vereinfachende Annahme der Kontinuität im allgemeinen nicht zulässig ist, daß jede exakte physikalische Theorie die Körper als Molekularaggregate betrachten muß, soweit nicht der Beweis erbracht werden kann, daß die einfachere Annahme zu gleichem Ergebnis führt.

Man hat früher auch umgekehrt geschlossen, ein physikalisch homogener Körper müsse notwendig chemisch homogen sein und war so gezwungen anzunehmen, die Moleküle eines Kristalls seien alle gleichartig, Einmischung einer fremden Substanz sei nur in die Moleküle selbst möglich, also nur im Fall des Isomorphismus, so daß auch die geänderten Moleküle alle gleichartig beschaffen wären. Im Gegensatz hierzu führten O. Lehmanns Beobachtungen über Mischkristalle nicht isomorpher Stoffe (sogen. anormale Mischkristalle) zu dem Ergebnis, daß Zwischenlagerung fremder Moleküle zu einem Aggregat möglich ist, welches hinsichtlich der physikalischen Homogenität einer physikalischen Lösung vergleichbar ist. Bei flüssigen Kristallen sind solche Mischungen in besonders hohem Maße möglich. So kann sich z. B. das flüssig-kristallinische Ammonium-

¹⁾ O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **10**, 553, 1909. Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, S. 347. Verhandl. d. D. phys. Ges. **16**, 443, 1914.

oleatmonohydrat in beliebigem Verhältnis mischen mit den chemisch ganz anders beschaffenen flüssig-kristallinen Modifikationen von Lecithin, Phrenosin, Kerasin usw.¹⁾, auffallenderweise auch mit der wasserreicheren Verbindung des Ammoniumoleats, die kurz als Ammoniumoleatdihydrat bezeichnet werden soll, obschon bis jetzt eine chemische Analyse des Wassergehalts nicht vorliegt. Diese Beimischung, welche in beschränktem Maße möglich ist, bewirkt Störung der physikalischen Homogenität durch Gruppierung der Moleküle um eine Achse, wie sie sonst durch den Einfluß der Glaswände einer Kapillare hervorgebracht wird, d. h. Entstehung von Myelinformen²⁾, welche also flüssige Mischkristalle sind.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, näher zu prüfen, ob die von O. Lehmann angenommene Struktur der Myelinformen wirklich die tatsächlich beobachteten Erscheinungen ergibt und zwar einerseits auf dem Gebiet des optischen, andererseits dem des mechanischen Verhaltens, und welche Folgerungen sich daraus ergeben hinsichtlich der Plastizität im allgemeinen.

In Teil I, A wird zunächst der Verlauf des ordentlichen, dann der des außerordentlichen Strahles in einem Myelinkristall konstruiert und angegeben, welche Erscheinungen im Mikroskop durch diesen Strahlengang bedingt sind. Es wird eine Formel aufgestellt, welche gestattet, durch mikroskopische Ausmessung der Lichtverteilung bei Myelinformen den Brechungsindex des ordentlichen Strahles zu bestimmen. Die Messungen ergeben einen quantitativen Zusammenhang desselben mit dem Mischungsverhältnis der beiden Hydrate des Ammoniumoleats. Um dieses in einfacher Weise bestimmen zu können, wird in B eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, den Wassergehalt einer Myelinform aus einer Messung der inneren Reibung des wasserhaltigen

¹⁾ O. Lehmann, *Ann. d. Phys.* **43**, 123, 1914.

²⁾ Derselbe, *Heidelb. Sitzungsber.* 1913, Nr. 13, S. 17. *Physik. Zeitschr.* **19**, 18, 1918. *Ann. d. Phys.* **57**, 246, 1918.

Ammoniumoleats zu finden, da sich diese mit dem Wassergehalt in auffälliger Weise ändert.

Die Untersuchungen von O. Lehmann haben zu der Auffassung geführt, daß nicht nur fremdartige Stoffe, wie es zwei verschiedenartige Hydrate des Ammoniumoleats sind, Mischkristalle miteinander bilden können, daß man vielmehr annehmen muß, auch verschiedene polymorphe Modifikationen oder sogenannte Aggregatzustände desselben Stoffes könnten Mischkristalle miteinander bilden, dies sei sogar die Regel in der Nähe eines Umwandlungspunktes, welcher aufzufassen sei als Sättigungspunkt der Lösung der einen Modifikation in der andern. In diesem Fall ist das Mischungsverhältnis nicht beliebig wählbar sondern durch die Gesetze des chemischen Gleichgewichts bestimmt. Beispielsweise findet nach seiner Auffassung beim Erwärmen von Eis bis zum Schmelzpunkt in steigendem Maße eine Dissoziation von Eismolekülen in Wassermoleküle statt, wie sich durch die auffallende Plastizität in der Nähe des Schmelzpunktes kundgibt. Letzterer ist der Sättigungspunkt der Lösung von Wasser in Eis, so wie umgekehrt der Erstarungspunkt der Sättigungspunkt der Lösung von Eis in Wasser ist. Kühlt man die Myelinformen des Ammoniumoleats unter -4° ab, so entsteht eine zähere Modifikation unter plötzlicher Geradestreckung der Myelinformen. Beim Wiedererwärmen findet bei derselben Temperatur Rückumwandlung statt, wobei die Form wieder die frühere wird. Auch in diesem Fall ist die zähere Modifikation in der Mischung der beiden Hydrate mit sinkender Temperatur in steigendem Maße gelöst anzunehmen, wie sich durch die Erhöhung der inneren Reibung kundgibt, bis bei -4° der Sättigungspunkt erreicht wird¹⁾.

Ganz wie in anderen Fällen ist anzunehmen, daß ein derartiges inneres Gleichgewicht nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch den Druck bestimmt werde. An Stelle von -4° wird man bei höherem Druck eine der

¹⁾ O. Lehmann, Ann. d. Phys. 43, 112, 1914.

Volumenveränderung bei der Umwandlungstemperatur entsprechende andere Umwandlungstemperatur finden¹⁾). Weiter folgt aus O. Lehmanns Versuchen aber auch eine Abhängigkeit des inneren Gleichgewichts von Schubspannungen (einseitigem Druck²⁾). Direkt nachgewiesen ist bis jetzt allerdings nur, daß Störung des inneren Gleichgewichts durch Temperaturänderung Schubspannungen hervorrufen kann, welche Umsetzung von chemischer Energie in mechanische Arbeit bedingen³⁾. Doch ist der Vorgang augenscheinlich reversibel, so daß Änderung der Schubspannungen Änderung des chemischen Gleichgewichts bedingen muß. Demgemäß wird in Teil II untersucht, in welcher Weise in der Nähe des Umwandlungspunktes mit molekularen Umsetzungen verbundene Plastizität möglich ist. Im Anschluß hieran wird die ohne Störung der Beschaffenheit der Moleküle verlaufende Plastizität betrachtet, bei welcher von der gegenseitigen Konfiguration der Molekeln abhängige »verborgene Koordinaten« des Gitters mitspielen. Plastizität amorpher und quasiisotroper Stoffe, plastische Deformationen von einfachen Kristallindividuen, die ohne Störung des Raumgitters (Gleitflächen usw.) und solche, die mit Störung desselben verlaufen, lassen sich unter diesen Gesichtspunkten behandeln.

I. Die Optik der Myelinformen.

A. Verhalten der Myelinformen in polarisiertem und natürlichem Licht.

§ 1. Nach O. Lehmanns Ergebnissen⁴⁾ ist das optische Verhalten der zylindrischen myelinartigen flüssigen Kristalle ein solches, wie wenn sie aus molekularen Plättchen zu-

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr., 1, 97, 1877.

2) Ann. d. Phys. 50, 555, 1916.

3) Derselbe, Wied. Ann. 25, 173, 1885. Ann. d. Phys. 21, 381, 1906.
Die neue Welt d. flüss. Krist.

4) Derselbe, Sitzungsbericht d. Heidelb. Akad. 1813, Nr. 13.

sammengesetzt wären, die überall der Oberfläche also auch der Längsachse parallel sind, so daß die optische Achse allenthalben radial zur Längsachse gerichtet ist, da im Falle der Aggregation der Plättchen zu normalen Kristallen die optische Achse senkrecht zur Plättchenebene angenommen werden muß.

Man könnte sich somit einen zylindrischen Myelinkristall in optischer Hinsicht vorstellen als ein Aggregat flacher Keile aus optisch einachsiger Substanz, die mit ihren Schneiden in der Zylinderachse zusammenstoßen und kristallographisch so orientiert sind, daß die optische Achse jedes Keils radial gerichtet ist.

Im Falle kugelförmiger Myelinformen, bei denen die Längsachse auf einen Punkt reduziert ist, sind die Plättchenmoleküle ebenfalls der Oberfläche parallel also die optischen Achsen identisch mit den Kugelradien. Im Querschnitt ist somit im Falle zylindrischer wie kugeligter Myelinkristalle die Anordnung der optischen Achsen dieselbe, nämlich die der Kreisradien, und das vollständige Bild entsteht daraus durch Verschieben entlang der Längsachse bzw. durch Rotieren um einen Durchmesser.

Läßt man paralleles Licht einfallen und beobachtet das durchgehende, indem man es ins Mikroskop eintreten läßt, so tritt infolge der beschriebenen Struktur bereits in natürlichem Licht eine eigenartige Schattierung auf, die man aus dem in einem Querschnitt allein verlaufenden Vorgang ableiten kann. Zu dem Zweck überdeckt man die Erscheinung für Licht, welches parallel dem Querschnitt polarisiert ist, mit der, welche sich zeigt bei solchem, dessen Polarisations ebene zum Querschnitt senkrecht steht, insofern man sich das natürliche Licht aus zwei derart beschaffenen Komponenten zusammengesetzt denken kann.

§ 2. Läßt man parallel der Einfallsebene (d. h. parallel dem Querschnitt) polarisiertes Licht einfallen, so verhalten sich die gebrochenen Strahlen als ordentliche.

Ist das umgebende Medium Wasser, so verhält sich der Myelinkristall genau so wie eine Zylinderlinse. Das ein-

fallende parallele Strahlenbündel muß also nach Passieren der Myelinform die Erscheinung der sphärischen Aberration zeigen, d. h. die Strahlen hüllen eine kaustische Fläche ein, auf welcher die Helligkeit am größten ist. Um zu untersuchen, welche Erscheinungen die ins Mikroskop eintretenden Strahlen erzeugen, ist zu beachten, daß das Mikroskop ähnliche Abbildung von Objekten durch weitgeöffnete Bündel vermittelt und für ein aplanatisches Punktpaar korrigiert ist. Nur solche Strahlenbündel werden nach Passieren des Mikroskops wieder in einem Punkt, dem Bildpunkt, vereinigt, welche selbst von den Punkten eines unendlich kleinen Flächenelements ausgehen, das im aplanatischen Punkt senkrecht zur Mikroskop-Achse steht. Nun wird dieses Flächenelement durchsetzt von den von der Kaustik herkommenden Strahlen. Die Dimensionen dieses Querschnitts der Kaustik sind kleiner als der Durchmesser der Myelinform selbst, und dieser (rund $\frac{1}{100} - \frac{1}{10}$ mm) ist gewiß klein gegen die Eintrittspupille des Mikroskops. Die Bedingung, daß es sich um sehr kleine Flächenelemente handelt, ist somit erfüllt. Da die Richtung der das Flächenelement durchsetzenden Strahlen stetig wechselt, so ist jeder Punkt desselben Ausgangspunkt eines unendlich schmalen Strahlenbündels, welches nach Passieren des Mikroskops wieder in einem Punkt vereinigt wird, also den betreffenden Punkt des Flächenelements abbildet. Somit wird der Querschnitt der Kaustik ähnlich abgebildet d. h. genau so, als wäre die Kaustik auf einem Schirm aufgefangen und vergrößert. Das entstehende Bild ist somit aus der Lehre von den Erscheinungen an Kaustiken bekannt¹⁾: Man sieht zwei helle Streifen, wenn der aplanatische Punkt *A* außerhalb der Strecke *BC* (Fig. 1)²⁾ liegt (wobei *B* der Vereinigungspunkt der Randstrahlen, *C* der Zentralstrahlen ist), dagegen einen einzigen hellen Streifen, wenn *A* zwischen *B* und *C* liegt.

Diese theoretische Folgerung wurde zunächst an Glasfäden (von ca. $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser) geprüft. Es traten die

¹⁾ Vgl. z. B. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., 10. Aufl., Bd. 2. ²⁾ s. S. 65/66.

oben beschriebenen Streifen auf. Wird der Tubus von oben nach unten verschoben, so nähern sich die beiden hellen Streifen einander, berühren sich und entfernen sich wieder voneinander entsprechend den verschiedenen Lagen des aplanatischen Punktes A zu den Vereinigungspunkten B und C (Fig. 1). Diese charakteristische Variation der Streifen mit der Tubusstellung kann stets als Beweis dafür dienen, daß die Erscheinung von einer Kaustik herrührt.

Die Prüfung an Myelinformen fällt ebenso aus, wenn man parallel zum Querschnitt polarisiertes Licht einfallen läßt. Vor allem tritt genau die eben beschriebene Variation der Streifen mit der Tubusstellung auf.

Die Gestalt der Kaustik und damit Lage und Breite der hellen Streifen sind eindeutig bestimmt durch Radius R und Brechungsindex n der zylindrischen Myelinform. Man kann also, wenn der Radius derselben bekannt ist, durch Ausmessen der Streifenbreite gewisse Rückschlüsse auf den Brechungsindex ziehen. Fällt der aplanatische Punkt A in den Hauptbrennpunkt C , so gilt für die halbe Streifenbreite R' , wenn y die halbe Breite des einfallenden parallelen Bündels und n der Brechungsindex der Zylinderlinse ist¹⁾:

$$(1) \quad R' = \frac{y^3 n^2}{2 R^2} \left\{ 4 - \frac{2(n^2 - 1)}{n^2} - \frac{1}{n^2} - \frac{2}{n} \right\}.$$

Im Falle mikroskopischer Beobachtung ist $y = R$ zu setzen. Man begeht mit Anwendung dieser Formel (1) einen Fehler, der zu vernachlässigen ist, wenn der Brechungsindex n nahezu = 1 ist. Sind R und R' gemessen, so kann in diesem Falle n nach (1) berechnet werden aus

$$(2) \quad R' = \frac{n^2 R}{2} \left\{ 4 - \frac{2(n^2 - 1)}{n^2} - \frac{1}{n^2} - \frac{2}{n} \right\}.$$

Ist die Voraussetzung bezüglich n nicht erfüllt, so gibt (2) doch auf alle Fälle richtig an, welcher Brechungsindex von zwei verschiedenen Zylinderlinsen der größere ist. Dies wird im folgenden verwertet.

¹⁾ Chwolson, Lehrb. d. Phys. 1904, Bd. 2, S. 350.

Setzt man in dem Klammerausdruck von (2) $n = 1 + \varepsilon$, entwickelt nach ε und vernachlässigt höhere Potenzen von ε , so wird derselbe $= 1$, und es ist:

$$(3) \quad n^2 = \frac{2R'}{R} ; \quad n = \sqrt{\frac{2R'}{R}} .$$

Zur Messung von R und R' diene ein Okularmikrometer. R' wurde nicht direkt gemessen durch Einstellung auf den Hauptbrennpunkt C (Fig. 1), sondern es wurde so eingestellt, daß der helle Streifen am schmalsten erscheint, wobei er am deutlichsten ist. Ist b die halbe Breite dieser engsten Einschnürung, so ist²⁾

$$(4) \quad R' = 4b$$

folglich:

$$(5) \quad n = \sqrt[4]{\frac{8b}{R}} .$$

Nach dieser Formel sind die Werte der folgenden Tabellen berechnet.

Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden zunächst b und R an Glasfäden von verschiedener Dicke aber aus demselben Glas gemessen. Die Längenangaben sind in Skalenteilen des Okularmikrometers ohne Umrechnung auf die wirklichen Maße gemacht. Die Glasfäden waren in Wasser gelegt, die Werte von n beziehen sich also auf Wasser.

Tab. 1.

$2R$	$2b$	n
2,1	0,5	1,38
9	2,2	1,38
12	2,85	1,37
22	5,2	1,38

²⁾ Vgl. z. B. A. Gleichen, Lehrb. d. geom. Optik. (Teubner, 1902.) S. 123.

Die Werte für den Brechungsindex des Glases sind, wie nach dem oben Gesagten zu erwarten war, zu groß, stimmen aber untereinander gut überein, was im folgenden allein wesentlich ist.

Nach eben dieser Methode wurde nun auch der Brechungsindex des ordentlichen Strahles bei einer Reihe von Myelinformen des Ammoniumoleats bestimmt. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen gelten für den Brechungsindex gegen Wasser.

Tab. 2

Nr.	$2R$	$2b$	n	$2t^1)$
1	3	1,3	1,7	0,1
2	5	1,9	1,6	0,1
3	6	1,92	1,52	0,1
4	6,5	1,93	1,5	0,1
5	7,5	2,56	1,5	0,1
6	8	2,2	1,49	0,1
7	10	2,6	1,42	0,1
8	13	3,2	1,38	0,2
9	15	3,5	1,36	0,1
10	15	3,6	1,3	0,1
11	5	1,0	1,24	0,1
12	7	1,38	1,20	0,1
13	8	1,3	1,13	—
14	11	1,75	1,128	0,1
15	12	1,9	1,128	0,1
16	16	2,6	1,12	0,1
17	18	2,6	1,06	0,1

¹⁾ Die Größe t wird in § 3 erklärt und verwertet.

Die Tabelle 2 zeigt, daß der Brechungsindex von Myelinformen nicht konstant ist. Dieses Resultat war auf Grund der O. Lehmannschen Resultate über Myelinformen vor auszusehen. Ihnen gemäß¹⁾ ist die Dicke der zylindrischen Myelinform bedingt durch das Mischungsverhältnis der beiden Molekulararten²⁾, und außerdem zeigt die Mischung der beiden flüssig-kristallinen Hydrate des Ammoniumoleats, welche hier in Betracht kommen, um so kleineren Brechungsindex, je mehr sie von dem wasserreicheren Hydrat enthalten³⁾. Demnach müssen Myelinformen von verschiedener Dicke auch verschiedene Brechungsindizes zeigen. Die Angaben der Tabelle 2 sind nach fallenden Werten des Brechungsindex geordnet. Es ist auffällig, daß die zugehörigen Radien der Myelinkristalle nicht in gleichem Sinne abnehmen, sondern etwa bei $R = 15$ ein Maximum aufweisen. Hier auf sowie auf die Berechnung der Absolutwerte des Brechungsindex n wird in § 7--10 näher eingegangen werden.

§ 3. Um den Verlauf der senkrecht zur Querschnittsebene polarisierten, außerordentlichen Strahlen zu konstruieren, zerlegen wir den Querschnitt, wie in § 1 angegeben, in ein Aggregat von Keilen und zwar so, daß in jedem einzelnen Keil die optische Achse parallel dem einen Schenkel des brechenden Winkels gerichtet ist. Da somit alle optischen Achsen in einer Ebene liegen, so folgt aus der Huyghensschen Konstruktion, daß jeder außerordentliche Strahl, von dem ein beliebig kleines Stück in der Querschnittsebene verläuft, nach beliebiger Brechung niemals aus derselben heraustreten kann.

Da ferner die Richtung der optischen Achse von Punkt zu Punkt sich stetig ändert, so muß auch die Geschwindigkeit des außerordentlichen Strahls von Punkt zu Punkt stetig wechseln. Mithin muß er eine stetige und stetig gekrümmte Kurve beschreiben. Seien ρ der Radius Vektor

1) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. 14, 1132, 1913. Prometheus 1913, Jahrg. XXV, 1, 2, Nr. 1249, 1250.

2) S. a. § 5 u. Verh. d. d. phys. Ges. 16, 443, 1914.

3) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1913, Nr. 13, S. 21/22.

und ω der (von einer beliebigen Nullage ab gerechnete) Winkel eines Polarkoordinatensystems, das den Querschnittsmittelpunkt zum Anfangspunkt hat, so kann diese Kurve dargestellt werden durch die Gleichung:

$$(1) \quad \varrho = f(\omega).$$

Dabei ist $f(\omega)$ eine stetige und differenzierbare Funktion. Sie besitzt also für einen Winkel ω_0 ein Minimum $\varrho_0 = f(\omega_0)$, wobei

$$(2) \quad \left(\frac{df}{d\omega} \right)_{\omega_0} = 0$$

ist. Die Tangente der Kurve steht daher in diesem Punkte (ϱ_0, ω_0) senkrecht zum Radius Vektor und damit auch zur optischen Achse. Um den Verlauf des außerordentlichen Strahls genauer zu analysieren, beginnen wir die Untersuchung mit dem Keil, dessen optische Achse das Azimut ω_0 hat. Der außerordentliche Strahl verläuft also in zur optischen Achse senkrechter Richtung. Trifft er nun auf die Grenzfläche des anstoßenden Prismas, so tritt er in ein Medium mit anders orientierter Schnittellipse ein. Die Huyghenssche Konstruktion ergibt, daß er dabei dem Einfallslot zugebrochen wird.

Dieselbe beruht auf dem Prinzip, daß die Elementarwelle, welche vom Punkt P aus (Fig. 2) in das zweite Medium eintritt, stets kongruent sein muß der vom Punkt Q im ersten Medium ausgehenden, da die optischen Konstanten der Substanz in beiden Fällen die gleichen sind. Dagegen erscheinen die Hauptachsen der Elementarwelle im zweiten Medium gegen die im ersten gedreht, da dies mit den optischen Achsen A_1 bzw. A_2 der Fall ist. Die Welle, welche im ersten Medium von Q nach R gelangt ist, ist also um P als Mittelpunkt im zweiten Medium mit der neuen optischen Achse A_2 als Richtung der kleinen Halbachse zu beschreiben. Die Tangente von R an diese Ellipse P gibt die Wellenebene im zweiten Medium.

Für die Richtung des gebrochenen Strahles PS sind nun 3 Fälle möglich: 1. Fällt auf A_2 die kleine Halbachse der

Ellipse P (negative Doppelbrechung), so wird PS dem Einfallslot zugebrochen. 2. Fällt auf A_2 die große Halbachse (positive Doppelbrechung), so wird PS vom Einfallslot weggebrochen. 3. Sind beide Halbachsen einander gleich, so behält PS die Richtung des einfallenden Strahles. An der Grenzfläche jedes weiteren Keils liefert die nämliche Konstruktion wieder dieselbe Unterscheidung (Fig. 3). Es gilt somit die folgende Regel:

Verfolgt man den außerordentlichen Strahl vom Punkt größter Annäherung an den Mittelpunkt aus nach beiden Richtungen, so wird er in negativer Substanz bei jedem Eintritt in ein neues Prisma dem Lote zugebrochen, in positiver Substanz dagegen vom Lote weggebrochen. Seine Krümmung erfolgt also stets in einem und demselben Sinne. Er ist überdies eine monoton gekrümmte Kurve: Die Krümmung in einem Punkte des Strahls ist um so kleiner, je weiter derselbe vom Mittelpunkt entfernt ist. Der Punkt größter Annäherung an den Mittelpunkt soll Scheitel genannt werden. Liegen die Scheitel zweier Strahlen auf einem Radius, so sind die beiden Winkel, unter denen sie einen beliebigen andern Radius schneiden, stets einander gleich, wie aus der Konstruktion desselben folgt. D. h. alle Strahlen, deren Scheitel auf einem Radius liegen, sind einander ähnlich und ähnlich gelegen (Fig. 4).

Tritt nun der außerordentliche Strahl wieder aus dem Myelinkristall aus, so folgt aus den Stetigkeitseigenschaften seines Verlaufs im Kristall, daß seine Richtung nach dem Austritt eine stetige und differenzierbare Funktion des Einfallswinkels auf der Vorderseite der Zylinderlinse sein muß. Läßt man paralleles Licht einfallen, so bedeutet dies, daß die austretenden Strahlen eine Enveloppe, d. h. eine Kaustik, einhüllen müssen. Ist die Substanz negativ doppelbrechend, so muß die Spitze derselben, d. h. der Hauptbrennpunkt des austretenden Bündels, näher bei der Myelinform liegen als der Hauptbrennpunkt der ordentlichen Strahlen, wie aus der Krümmung der außerordentlichen Strahlen folgt. Nach dem in § 2 Gesagten muß diese Kaustik im Mikroskop

wieder je nach der Tubusstellung zwei bzw. einen hellen Streifen erzeugen. In der Tat zeigt eine Myelinform in senkrecht zum Querschnitt polarisiertem Licht wieder die beiden mit der Tubusstellung variierenden hellen Streifen, und zwar ist die Tubusstellung tiefer als beim ordentlichen Strahl.

Es sind nun noch (in negativer Substanz) diejenigen außerordentlichen Strahlen zu berücksichtigen, welche im Innern total reflektiert werden¹⁾. Sei α der Einfallswinkel auf der Vorderseite, β derjenige auf der Rückseite der Myelinform, dann ist infolge der Stetigkeitseigenschaften des außerordentlichen Strahls β eine stetige und differenzierbare Funktion von α :

$$(1) \quad \beta = F(\alpha).$$

β besitzt also im Intervall $(0, \frac{\pi}{2})$ ein Maximum β_0 bei einem Winkel α_0 . Wenn nun β_0 größer ist als der Grenzwinkel der totalen Reflexion, so läßt sich zu beiden Seiten des Strahls mit dem Einfallswinkel α_0 ein Bündel abgrenzen, innerhalb dessen alle Strahlen an der Rückseite der Myelinform total reflektiert werden.

Ein total reflektierter Strahl verläuft nun nach der Reflexion genau symmetrisch zu seinem Weg vor derselben. Symmetrieachse ist der durch den Umkehrpunkt gehende Radius (Fig. 5). Daraus folgt, daß eine zweite totale Reflexion unmöglich ist, und der Strahl unter einem Brechungswinkel austritt, der seinem Einfallswinkel α gleich ist. Die nach einmaliger totaler Reflexion austretenden Strahlen ändern daher wiederum stetig ihre Richtung mit dem Einfallswinkel α ; sie hüllen daher nach der obigen Überlegung ihrerseits eine Kaustik ein.

¹⁾ Totale Reflexion kann eintreten, wenn der Punkt M_1 , nach welchem die optischen Achsen radial gerichtet sind, nicht genau zusammenfällt mit dem Mittelpunkt M des kreisförmigen Querschnitts der Myelinform (Fig. 5) oder, wenn der Querschnitt schwach elliptisch ist.

Man beobachtet bei manchen Myelinformen im Mikroskop zwei feine helle Linien, deren gegenseitige Lage in der charakteristischen Weise von der Tubusstellung abhängt; sie rühren also von einer Kaustik her. Ihr Licht ist außerdem vollkommen polarisiert senkrecht zum Querschnitt, kann also nur von außerordentlichen Strahlen herkommen. Da aber in dieser Polarisationsrichtung schon zwei andere, breitere Streifen auftraten (bei höherer Tubusstellung), so muß angenommen werden, daß diese den direkten, jene den total reflektierten außerordentlichen Strahlen zugehören.

Es kann vorkommen, daß die feine helle Linie von einem eingeschlossenen Faden isotroper Mutterlauge herührt¹⁾, ist aber dann nicht polarisiert. Zuweilen können sich auch beide Erscheinungen überdecken. Da die feine Linie sehr scharf hervortritt, so kann sie als bequemes Hilfsmittel dienen, um die Schwingungsrichtung des Polarisators senkrecht oder parallel zur Querschnittsebene einzustellen.

Die außerordentlichen Strahlen sind einander ähnliche Kurven (Fig. 4). Die Breite des einfallenden Bündels, welches total reflektiert wird, ist daher proportional dem Radius des Querschnitts. Stellt man auf den Hauptbrennpunkt der zugehörigen Kaustik ein, so muß folglich auch die halbe Streifenbreite t proportional dem Radius sein, d. h.

$$(2) \quad \frac{t}{R} = \text{const.}$$

Diese Beziehung bestätigt sich nicht. Es ist vielmehr t bei dicken Myelinformen nicht größer als bei dünnen (vgl. Tab. 2 S. 12). Daraus folgt, daß die Doppelbrechung bei Myelinformen von verschiedener Dicke verschieden sein muß in Übereinstimmung mit dem in § 2 gefundenen.

§ 4. Die Überlagerung der dem ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahl zugehörigen Erscheinungen läßt in natürlichem Licht helle und dunkle Streifen auftreten, deren

¹⁾ O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad., 1911, Nr. 22, p. 24; 1913, Nr. 13, p. 22. Prometheus, l. c. »Die Neue Welt«, p. 264, 265.

Zahl, Lage und Schattierung mit der Tubusstellung variiert. Man kann an ein und demselben Myelinkristall bei immer tieferer Tubusstellung der Reihe nach alle drei im vorigen besprochenen Kaustiken mit ihren charakteristisch variierenden hellen Streifen zur Erscheinung bringen (vgl. auch Fig. 6). Dabei findet man, daß die Hauptbrennweite der außerordentlichen Strahlen kleiner ist als die der ordentlichen. Nach § 3 ist dies bei negativ doppelbrechenden Substanzen der Fall; die Myelinformen des Ammoniumoleats sind also negativ.

B. Zusammenhang der optischen und mechanischen Konstanten von Myelinkristallen mit dem Mischungsverhältnis ihrer Komponenten.

§ 5. Wie bereits oben S. 5 angegeben, sind die Myelinformen des Ammoniumoleats Mischkristalle. O. Lehmann¹⁾ nimmt nämlich in denselben zwei Hydrate des Ammoniumoleats an. In der Richtung der Längsachse der Myelinform wirkt nach seiner Ansicht eine Kraft, welcher der durch die halbkugeligen Enden ausgeübte Kapillardruck das Gleichgewicht hält und aufzufassen ist als Wirkung der Expansivkraft, der Turgorkraft und der molekularen Richtkraft. Ihre Größe ist eindeutig bestimmt durch das Mischungsverhältnis der beiden Hydrate und muß sich aus demselben nach den thermodynamischen Hauptsätzen berechnen lassen.

Ist das gegenseitige Größenverhältnis von Wassergehalt und Längskraft gefunden, so wird es möglich, durch Untersuchung des mechanischen Verhaltens der Myelinformen ihr Mischungsverhältnis zu bestimmen. Es kann also dann Ammoniumoleat mit demselben Wasserzusatz versehen und daran nach gebräuchlichen Methoden Bestimmung der optischen Konstanten vorgenommen werden.

¹⁾ O. Lehmann, Ann. d. Phys., 43, 118, 1914 und 47, 832, 48, 182, 1915. Ferner: Die Lehre von den flüssigen Kristallen und ihre Beziehung zu den Problemen der Biologie. Sonderabdruck aus den »Ergebnissen der Physiologie« von L. Asher u. K. Spiro, Bd. 16, 482, 1917.

§ 6. Zu der gesuchten numerischen Beziehung zwischen Wassergehalt und der aus Expansivkraft und molekularer Richtkraft resultierenden Längskraft führen die thermodynamischen Potentiale. Wir denken uns einen geradzylindrischen Myelinkristall aus Ammoniumoleat allseitig von Wasser umgeben. Er sei an beiden Enden frei, d. h. halbkugelig abgerundet.

Das so definierte System enthält drei Molekülarten, nämlich die beiden Hydrate des Ammoniumoleats und Wasser, deren Mengen der Reihe nach mit m_1 , m_2 , m_3 bezeichnet werden sollen. Das System zerfällt außerdem in zwei Phasen: den Myelinkristall und das umgebende Wasser.

Demnach zerlegen sich die Energie U , die Entropie S und das erste thermodynamische Potential ξ des Systems jeweils in zwei den einzelnen Phasen zugehörige Glieder:

$$(1) \quad U = U' + U'', \quad S = S' + S'', \quad \xi = \xi' + \xi''.$$

Die auf den Myelinkristall bezogene Funktion ξ' ist daher definiert als:

$$(2) \quad \xi' = U' - S'T,$$

wo T die absolute Temperatur des Systems ist.

Bei irgend einem unendlich kleinen Prozeß unseres Systems vermag sich der Energieinhalt U' des Myelinkristalls auf drei verschiedene Arten zu ändern:

1. Es wird die mechanische Arbeit da geleistet. Dieselbe soll positiv oder negativ gerechnet werden, je nachdem sie von den am Myelinkristall angreifenden äußeren Kräften¹⁾ oder gegen dieselben geleistet wird.

2. Es wird vom Myelinkristall die Wärmemenge dQ' aufgenommen oder abgegeben. Im ersten Fall soll dQ' positiv, im zweiten negativ gerechnet werden.

¹⁾ Als solche sind die Kapillarkräfte oder auch (orientierende) Adhäsionskräfte des Glases zu behandeln.

3. Infolge von Umwandlung von Molekülen des einen Hydrats in solche des anderen wird die Wärmemenge dII gebunden oder frei. Im ersten Fall ist dII positiv, im zweiten negativ.

Demnach gilt allgemein:

$$(3) \quad dU' = da + dQ' + dII.$$

Nach (2) ist ferner:

$$(4) \quad d\xi' = dU' - TdS' - S'dT.$$

Gemäß der Definition der Entropie S' ist

$$(5) \quad TdS' = dQ' = dU' - da - dII,$$

also:

$$(6) \quad d\xi' = dU' - dU' + da + dII - S'dT,$$

$$(7) \quad d\xi' = da + dII - S'dT.$$

Da dII von der Änderung der Molekülzahlen m'_1, m'_2 abhängt, so kann gesetzt werden

$$(8) \quad dII = M_1 dm'_1 + M_2 dm'_2.$$

Als äußere Kräfte kommen nur der vom umgebenden Wasser ausgeübte hydrostatische Druck P und die von den halbkugeligen Enden in der Längsrichtung erfolgende Kapillarkraft p in Betracht. Ist l die Länge, V das Volumen der Myelinform, so ist darnach die äußere Arbeit da :

$$(9) \quad da = p dl + PdV$$

Nach (7) ist also

$$(10) \quad d\xi' = p dl + PdV + M_1 dm'_1 + M_2 dm'_2 - S'dT.$$

Die Funktion ξ' hängt also von den Variablen ab:

$$(11) \quad m'_1, m'_2, T, P, p, V, l.$$

Die Funktion ξ'' hängt, da sie sich auf das umgebende Wasser bezieht, nur ab von

$$(12) \quad m''_3, T, P.$$

Das Potential $\xi = \xi' + \xi''$ des vorgelegten Systems enthält somit die Parameter:

$$(13) \quad m'_1, m'_2, m''_3, T, P, p, V, l.$$

Führt man das zweite thermodynamische Potential ζ ein nach¹⁾

$$(14) \quad \zeta = \xi - pl - PV,$$

so enthält es dieselben Variablen (13). Dies sind also die den thermodynamischen Zustand bestimmenden Parameter des Systems.

Es sind nun die unabhängigen Parameter zu bestimmen d. h. diejenigen, welche, wenn willkürlich vorgeschrieben, die Werte der übrigen, also den gesamten thermodynamischen Zustand eindeutig bestimmen.

Der allseitige Druck P kann bei allen Beobachtungen als konstant gelten, scheidet also als Parameter aus.

Von den drei Variablen p, l, V ist eine durch die beiden andern bestimmt. Denn wenn R der Zylinderradius und a die Kapillarkonstante von wässerigem Ammoniumoleat gegen Wasser bedeuten, so ist

$$(15) \quad p = 2\pi a R$$

ferner

$$(16) \quad l = R^2 \pi$$

also

$$(17) \quad V = \frac{p^2 l}{4a^2\pi}.$$

¹⁾ Voigt: Thermodynamik Bd. I Göschen, Sammlung Schubert XXXIX, S. 295.

Durch die Variablen

$$(18) \quad m'_1, m'_2, m''_3, T, p, l$$

sind also gewiß alle übrigen Parameter bestimmt.

Offenbar besteht unser System nur aus zwei unabhängigen Bestandteilen. Denn ist beispielsweise die in der Myelinform vorhandene Menge des ersten Hydrats m'_1 sowie des Wassers m'_3 bekannt, so ist dadurch auch die Menge des zweiten Hydrats m'_2 bestimmt. Seien m''_1, m''_2, m''_3 die in der zweiten Phase (dem Wasser) enthaltenen Substanzmengen (so daß $m'_1 = m_1, m''_1 = 0; m'_2 = m_2, m''_2 = 0; m'_3 + m''_3 = m_3$), und sei das zweite thermodynamische Potential ζ in seine den beiden Phasen zugehörigen Glieder zerlegt $\zeta = \zeta' + \zeta''$. Dann gelten für 2 Komponenten in 2 Phasen die Bedingungsgleichungen¹⁾:

$$(19) \quad \frac{d\zeta'}{dm'_1} = \frac{d\zeta''}{dm''_1}, \quad \frac{d\zeta'}{dm'_3} = \frac{d\zeta''}{dm''_3}.$$

Die Zahl der noch willkürlichen Parameter (18) wird durch dieselben auf 4 eingeschränkt. Es können als solche dienen

$$(20) \quad m'_1, m'_3, T, p.$$

Es seien nun dm'_1, dm'_3, dT, dp die bei irgend einer Verschiebung des Gleichgewichts eintretenden Parameteränderungen. Ferner seien Q, s bei einer virtuellen Zustandsänderung (unter konstanten T, p) das Verhältnis der von außen zugeführten Wärme bezw. der Längenänderung der Myelinform zur ausgetretenen Menge Wasser, ferner $q = m'_1 \frac{d^2 \zeta}{dm'_1 dm'_3}$. Dann gilt²⁾

$$(21) \quad \frac{Q}{T^2} dT - \frac{s}{T} dp - q \left(\frac{1}{m'_1} - \frac{m'_3}{m'^2_1} \frac{dm'_1}{dm'_3} \right) dm'_3 = 0$$

oder abgekürzt:

$$(22) \quad \frac{Q}{T^2} dT - \frac{s}{T} dp - q dm'_3 = 0.$$

¹⁾ Planck: Vol. über Thermodynamik, 3. Aufl., 1911, § 201.

²⁾ Planck, l. c., Kap. 3.

Wird die Temperatur konstant gehalten, so ist, wenn $m'_3 = w$ zur Abkürzung eingeführt wird:

$$(23) \quad \frac{s}{T} d\phi = -\psi dw.$$

Die Längskraft ϕ' ist entgegengesetzt gleich dem Kapillardruck ϕ , der von den halbkugeligen Enden ausgeübt wird. Somit ist die Beziehung gewonnen, welche zwischen dem Mischungsverhältnis w und der Längskraft ϕ' verschiedener Myelinformen bestehen muß:

$$(24) \quad \frac{s}{T} d\phi' = \psi d\tau w.$$

Vergleicht man die Längskraft ϕ'_2 eines Myelinkristalls vom Wassergehalt w_2 mit der entsprechenden Größe ϕ'_1 eines andern Myelinkristalls vom Wassergehalt w , so ist

$$(25) \quad \phi'_2 - \phi'_1 = \frac{\psi T}{s} (\tau w_2 - \tau w_1)$$

(falls die Differenz $w_2 - w_1$ nicht sehr groß ist, so daß $\frac{\psi T}{s}$ in diesem Intervall als konstant betrachtet werden darf). Für einen weiteren Myelinkristall gilt

$$(26) \quad \phi'_3 - \phi'_2 = \frac{\psi T}{s} (\tau w_3 - \tau w_2)$$

folglich

$$(27) \quad (\phi'_3 - \phi'_2) : (\phi'_2 - \phi'_1) = (\tau w_3 - \tau w_2) : \tau w_2 - \tau w_1$$

oder mit den Abkürzungen

$$(28) \quad \phi'_3 - \phi'_2 = \Delta_2 \phi', \quad \phi'_2 - \phi'_1 = \Delta_1 \phi', \quad \tau w_3 - \tau w_2 = \Delta_2 \tau w, \quad \tau w_2 - \tau w_1 = \Delta_1 \tau w,$$

$$(29) \quad \Delta_2 \phi' : \Delta_1 \phi' = \Delta_2 \tau w : \Delta_1 \tau w .$$

Anstelle von ϕ' kann nach (15) der Radius des Myelinkristalls eingeführt werden, so daß

$$(30) \quad \Delta_2 R : \Delta_1 R = \Delta_2 \tau w : \Delta_1 \tau w .$$

Es ist also möglich, durch Messung der Dicke den Wassergehalt einer Myelinform zu bestimmen, allerdings nur relativ zu einem willkürlichen Vergleichskristall. Die Berechnung wird in § 9 an den in Tabelle 2 S. 12 angegebenen Werten ausgeführt werden, nachdem zuvor noch eine Methode gewonnen ist, um über den absoluten Wert des Mischungsverhältnisses w Aufschluß zu erhalten.

§ 7. Wasserhaltiges Ammoniumoleat unterscheidet sich von einem Myelinkristall (vorausgesetzt, daß der Wassergehalt gerade gleich sei) nur dadurch, daß die für Myelinkristalle charakteristische regelmäßige Anordnung der Moleküle fehlt. Während dort der Expansivkraft, Turgorkraft und molekularen Richtkraft das Gleichgewicht gehalten wird durch den Kapillardruck, so haben wir hier nach O. Lehmanns Untersuchungen über die Struktur flüssiger Kristalle¹⁾ die Moleküle der Substanz unter der Wirkung gegenseitig aufeinander ausgeübter Kräfte in stabilen Gleichgewichtslagen zu denken nach Art, wie sie bei astatischen Magnetsystemen auftreten würden²⁾. Die mannigfachen stabilen Anordnungen der Moleküle, die so möglich sind (z. B. Fächerstrukturen, konische Störungen usw.), sind von O. Lehmann angegeben.

Wir betrachten nun ein Volumelement in Gestalt eines Parallelepipeds. Die infolge der eben genannten Kraftwirkungen an demselben angreifenden Kräfte lassen sich zerlegen in die 6 Komponenten eines Spannungstensors:

$$(1) \quad X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_z, Z_x,$$

die wir auch der Reihe nach als

$$(2) \quad A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$$

schreiben.

¹⁾ Sitzungsber. d. Heidelb. Akad., 1913, Nr. 13, S. 16–17. Prometheus, l. c. »Die neue Welt«, S. 17–29.

²⁾ »Die neue Welt«, S. 343–367.

Werden von den Spannungen (2) alle konstant gehalten bis auf eine, X_i , so liefert eine der im vorigen § 6 analoge Ableitung die zu (23) § 6 entsprechende Beziehung zwischen der Spannung X_i und dem Wassergehalt $m'_3 = w$

$$(3) \quad \frac{s'}{T} dX_i = -\psi' dw.$$

Dabei sind s' , ψ' analog definiert wie die Größen s , ψ in (23) § 6, haben aber andere Werte. Wird also die kristalline Flüssigkeit infolge äußerer Kräfte in Strömung versetzt¹⁾, so muß damit auch eine molekulare Veränderung einhergehen (die mit Aufhören der Kraft natürlich rückgängig wird).

Nehmen wir nun zunächst an, es sei auf irgend eine Art bewirkt, daß bei der Strömung keinerlei Änderung des Wassergehaltes w eintrete, dann ist das am Volumelement angreifende Spannungssystem ohne thermodynamische Bedeutung und rein nach den Regeln der Hydrodynamik zu bezeichnen. Lassen wir andererseits auch molekulare Veränderungen zu, so sind die Komponenten des Spannungstensors zugleich auch thermodynamische Parameter.

Die wirklich eintretende Strömungsbewegung ist somit eine Superposition aus zwei Bewegungen. Die Parameter der einen dieser Bewegungen haben keinerlei Beziehung zum thermodynamischen Zustand, dagegen sind die der zweiten Art wirklich thermodynamische Zustandsvariable.

Seien die Spannungskomponenten

$$(4) \quad X_x', X_y', X_z', Y_y', Y_z', Z_z'$$

Parameter der ersten Strömungsart, ferner

$$(5) \quad u, v, w$$

die Geschwindigkeitskomponenten der wirklich vorhandenen Strömung. Dann gilt²⁾ für X_x' , X_y' und analog für die übrigen Größen (4)

¹⁾ Siehe O. Lehmann, Ann. d. Phys., 56, 321; 57, 244, 1918.

²⁾ Vgl. z. B. Enz. d. math. Wiss., IV, 15. Hydrodynamik, Nr. 12.

$$(6) X_x' = -p - \frac{2\nu}{3} \Theta + 2\nu \frac{\partial u}{\partial x}, \text{ u. 2 weitere Gl. f. } Y_y', Z_z',$$

$$(7) X_y' = \nu \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), \text{ u. 2 weitere Gl. f. } X_z', Y_z',$$

wobei p der Druck und ν der Reibungskoeffizient ist, ferner

$$(8) \Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Seien weiterhin

$$(9) X_x'', X_y'', X_z'', Y_y'', Y_z'', Z_z''$$

die Spannungen, welche Parameter der zweiten Strömungsart sind. Dann gilt:

$$(10) X_x'' = \lambda \Theta + 2\lambda' \frac{\partial u}{\partial x}, \text{ usw.}$$

$$(11) X_y'' = \lambda' \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \text{ usw. ,}$$

wobei jetzt λ, λ' wesentlich von der molekularen Struktur und dem Wassergehalt abhängen.

Die bei der Strömung u, v, w wirklich auftretenden Spannungen

$$(12) X_x, X_y, X_z, Y_y, Y_z, Z_z$$

müssen sich sowohl aus (10), (11) als aus (6), (7) zusammensetzen, da die Bewegung eine Superposition aus zweien ist. Demgemäß ist

$$(13) X_x = X_x' + X_x'', \text{ usw.}$$

und nach (10), (11), (6), (7)

$$(14) \begin{cases} X_x = -p + \left(-\frac{2\nu}{3} + \lambda \right) \Theta + 2(\nu + \lambda') \frac{\partial u}{\partial x}, \text{ usw.} \\ X_y = (\nu + \lambda') \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right), \text{ usw.} \end{cases}$$

Hieraus folgen die Bewegungsgleichungen (im Falle stationärer Bewegung und kleiner Geschwindigkeiten)¹⁾:

$$(15) \quad \begin{cases} -\frac{\partial \rho}{\partial x} + \left(\frac{\nu}{3} + \lambda + \lambda'\right) \frac{\partial \Theta}{\partial x} + (\nu + \lambda') \Delta u + s X = 0 \\ -\frac{\partial \rho}{\partial y} + \left(\frac{\nu}{3} + \lambda + \lambda'\right) \frac{\partial \Theta}{\partial y} + (\nu + \lambda') \Delta v + s Y = 0 \\ -\frac{\partial \rho}{\partial z} + \left(\frac{\nu}{3} + \lambda + \lambda'\right) \frac{\partial \Theta}{\partial z} + (\nu + \lambda') \Delta w + s Z = 0, \end{cases}$$

wobei s die Dichte ist und

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}; \quad \Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Bei den hier besonders in Betracht kommenden Strömungen durch Kapillarröhren ist Θ in der ganzen Kapillare konstant = 0, also $\frac{\partial \Theta}{\partial x} = 0$, usw. Wird ferner die x -Achse in die Richtung der Kapillare verlegt, so reduzieren sich die Bewegungsgleichungen (15) auf

$$(16) \quad (\nu + \lambda') \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{s} \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Wird also nach der Poisseuilleschen Methode der Reibungskoeffizient von Hydraten des Ammoniumoleats bestimmt (vgl. den folgenden § 8), so erhält man die Größe $\eta = \nu + \lambda'$, in welcher das Glied λ' vom Wassergehalt w abhängig ist. Für die drei Mischungsverhältnisse w_1, w_2, w_3 erhält man die Werte

$$(17) \quad \eta_1 = \nu + \lambda'_1 \quad \eta_2 = \nu + \lambda'_2 \quad \eta_3 = \nu + \lambda'_3$$

also²⁾

$$(18) \quad \Delta_1 \eta = \Delta_1 \lambda', \quad \Delta_2 \eta = \Delta_2 \lambda'.$$

Sind $X_i^{(0)}, X_i^{(1)}, X_i^{(2)}$ die Spannungen, welche bei den drei verschiedenen Mischungsverhältnissen denselben Strömungs-

¹⁾ Enz. d. math. Wiss., I. c.

²⁾ Bezüglich der Abkürzung $\Delta_1 \eta$ usw. vgl. § 6.

zustand aufrecht erhalten, so ist wegen (14), wo $\Theta = 0$ zu setzen ist:

$$(19) \quad A_1 X_i = A_1 \eta \cdot \frac{\partial n}{\partial x}, \text{ usw.}$$

Also gilt z. B. für die in der Längsrichtung des Elementarparallelepipedons wirkende Spannung X_1 :

$$(20) \quad A_1 X_1 : A_2 X_1 = A_1 \eta : A_2 \eta .$$

Nach (3) ist auch

$$(21) \quad A_1 X_1 : A_2 X_1 = A_1 w : A_2 w .$$

Wählt man die Werte w_1, w_2, w_3 gleich den in (30) § 6, so gilt nach (30) § 6

$$(22) \quad A_2 R : A_1 R = A_2 \eta : A_1 \eta .$$

Bestimmt man also für wasserhaltiges Ammoniumoleat von verschiedenem Wassergehalt w_1, w_2, w_3 die Reibungskoeffizienten η_1, η_2, η_3 , so kann man aus dieser Gleichung die Radien R_1, R_2, R_3 der Myelinformen von gleichem Wassergehalt w_1, w_2, w_3 und Brechungsindex berechnen, vorausgesetzt, daß der Radius R_0 der Myelinform vom Mischungsverhältnis w_0 bekannt ist. Man hat also nur das Mischungsverhältnis bzw. den Brechungsindex einer Myelinform auf direktem Weg zu bestimmen. Um dies auszuführen benützt man die Tatsache, daß die in Tab. 2 § 2 eingetragenen und nach Formel (5) § 2 berechneten Werte von n dann den Brechungsindex der betreffenden Myelinform richtig angeben, wenn n nahezu gleich 1 ist. Demnach hat die Myelinform vom Radius 18 den Brechungsexponent 1,06. Man setzt nun zu wasserfreiem Ammoniumoleat soviel Wasser, daß der Brechungsindex¹⁾ der gleiche wird und hat in dem so gefundenen Wassergehalt den Wert w für die Myelinform.

¹⁾ Derselbe wurde bestimmt mit dem Abbeschen Totalreflektometer.

§ 8. Die nach dem vorigen nötigen Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Man verreibt eine gewogene Menge wasserfreien Ammoniumoleats¹⁾ mit Wasser (das mit Ammoniak gesättigt ist) und wägt das entstandene Produkt wieder, woraus sich der Wassergehalt w berechnen läßt. Der Brechungsindex wird mit Hilfe eines Abbeschen Totalreflektometers bestimmt. Zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten bringt man in eine dickwandige Kapillare einen Faden der Substanz und treibt denselben mittelst angesetzter Pumpe vom einen Ende zum andern. Die Zeit, welche er braucht, um den Weg zwischen zwei an der Kapillare angebrachten Marken zurückzulegen, wird mittels einer Stechuhr gemessen.

Diese Methode gestattet, mit sehr geringen Substanzmengen zu arbeiten. Andere, bei gewöhnlichen Flüssigkeiten üblichen Methoden, bei welchen etwa aus einem weiteren Gefäß die Flüssigkeit in die Kapillare eintritt, leiden an erheblichen Fehlerquellen, wenn flüssig-kristalline Substanzen von verhältnismäßig großer Zähigkeit untersucht werden sollen: Es bleiben nämlich Teile derselben an den Wänden des Gefäßes haften, wodurch die Durchflußzeit gefälscht wird. Diese Fehlerquellen können bei der »Fadenmethode« genau kontrolliert und ausgeschaltet werden. Daß dieselbe einwandfreie Resultate liefert, wurde erprobt an Wasser und Alkohol, deren Reibungskoeffizienten sich auf 4 Dezimalen übereinstimmend mit den aus den »Phys.-chem. Tabellen« von Landolt-Börnstein entnommenen Werten ergaben.

Ist r der Radius der Kapillare, p der Druck, l die Länge des Fadens, L der Abstand zwischen den beiden Marken und τ die Zeit von dem Moment, wo das hintere Ende des Fadens die erste Marke passiert, bis das vordere Ende zur zweiten Marke gelangt, dann ist der Vorgang derselbe, als ob aus einer Kapillare von der Länge l das Flüssigkeitsvolumen

$$(1) \quad v = (L - l) r^2 \pi$$

¹⁾ Hergestellt durch Einleiten von Ammoniak in Ölsäure bei ca. 50°.

ausgeflossen wäre. Dasselbe ist aber nach Poiseuille¹⁾

$$(2) \quad v = \frac{1}{\eta} \frac{\pi r^4}{8 l} p \tau,$$

worin η der Reibungskoeffizient ist. Aus (1), (2) folgt:

$$(3) \quad 8 \eta = \frac{r^2 p \tau}{l(L-l)}.$$

Die Durchflußzeit τ ist zu Anfang des Versuchs zu hoch, weil die Wände der Kapillare sich zuerst mit einer Flüssigkeitsschicht überziehen müssen, bevor der Poiseuillesche Strömungszustand eintritt. Nach mehrmaligem Hin- und Herschieben des Fadens nimmt τ konstante Werte an. Was jetzt noch an Schwankungen auftritt, hat einerseits Änderungen der Fadenlänge zur Ursache durch Haftenbleiben von Substanz an der Glaswand, die aber beim Zurückschieben wieder aufgenommen wird. Es wird daher für jede Durchflußzeit auch das zugehörige l gemessen. Andererseits rühren kleine Schwankungen in der Durchflußzeit auch von Änderungen in der Struktur der kristallinen Flüssigkeit her. Es wird daher stets ein Mittelwert aus zahlreichen Beobachtungen benützt.

Die Radien der Kapillaren wurden mittels Lupe und Glasmaßstab, der Druck in cm Quecksilbersäule gemessen.

Die Zahlenwerte der nachfolgenden Tabelle sind nicht auf absolute Einheiten umgerechnet, haben also nur relative Bedeutung.

Der Gang der Bestimmung soll an dem Beispiel der Nr. 5 Tab. 4 (S. 31) ausgeführt werden:

$$\tau = 0,3407.$$

$$L = 10. \quad p = 18. \quad r = 1.$$

¹⁾ Vgl. z. B. Kohlrausch, Prakt. Phys., 12. Aufl., 1914, S. 264.

Tab. 3.

Nr. der Messung	Fadenlänge	Durchflußzeit	Nr. der Messung	Fadenlänge	Durchflußzeit
1	4.9	55"	7	4.4	47"
2	4.4	55"	8	4.4	49"
3	4.4	50"	9	4.4	46.5"
4	4.4	53"	10	4.4	48"
5	4.4	52"	11	4.4	45"
6	4.4	52"			

Mittel aus den Messungen Nr. 4—11:

$$\tau = 49'' \quad l = 4.4$$

$$8\eta = \frac{18 \cdot 49}{4.4 \cdot 5.6} = 35.8$$

Tab. 4.

Nr.	w	n	8η
1	0	1,165	50
2	0,149	1,1015	20
3	0,299	—	6,9
4	0,310	1,095	7,2
5	0,341	1,1015	35,8
6	0,404	1,0895	123
7	0,616	1,082	85
8	0,625	1,0812	77
9	0,733	1,0737	17,3
10	1,248	1,05	13
11	16,3	1,006	0,5

§ 9. An den Werten der Tab. 4 § 8 wurde nun die in § 7 angegebene Berechnung ausgeführt. Nr. 11, 10 Tab. 4 haben annähernd gleichen Brechungsindex und Wassergehalt wie Nr. 17, 16 Tab. 2 S. 12.

Bildet man somit aus Nr. 11, 10, 9 Tab. 4 die Werte

$$J_1 \eta = 12,5 \quad J_2 \eta = 4,3$$

und aus Nr. 17, 16 Tab. 2 den Wert

$$J_1 R = -2 \quad \text{und setzt } J_2 R = x ,$$

so ist wegen (22) § 7

$$J_1 \eta : J_2 \eta = J_1 R : x , \\ x = -0,7 .$$

Die Myelinform vom Radius

$$R_3 = R_2 + J_2 R_2 = 16 - 0,7 = 15,3$$

hat somit nach Tab. 4 Nr. 9 den Brechungsindex

$$n = 1,0737 .$$

Aus Nr. 10, 9, 8, Tab. 4 folgt in derselben Weise

$$J_2 \eta : J_3 \eta = J_2 R : x \\ x = -1$$

$$R_4 = R_3 + J_3 R = 15,3 - 1 = 14,3 .$$

Die Myelinform vom Radius 14,3 hat nach Tab. 4 Nr. 8 den Brechungsindex

$$n = 1,0812 .$$

§ 10. Trägt man den Wassergehalt w des Ammoniumoleats als Abszisse, den zugehörigen Reibungskoeffizienten η als Ordinate nach Tab. 4 § 8 in einem Koordinatensystem auf, so zeigt die entstehende Kurve etwa bei $w = 0,404$, $8\eta = 123$ eine Spitze (Fig. 7). Wegen der Beziehung (22) § 7 zwischen

Reibungskoeffizient η und Radius R der Myelinform von gleichem Wassergehalt (bezw. Brechungsindex) muß auch die Kurve eine Spitze aufweisen, welche durch Auftragen von Brechungsindex einer Myelinform und zugehörigem Radius entsteht. Die Kurve 8 ist aus den Werten der Tab. 2 § 2 gebildet und zeigt in der Tat diese Anomalie.

Nach (15) (23) § 6 ist nun

$$(1) \quad dR = -\frac{\eta T}{2\pi a s} d\tau v$$

also

$$(2) \quad R = -\int \frac{\eta T}{2\pi a s} d\tau v = f(\tau v).$$

Wenn die Kurve

$$(3) \quad R = f(\tau v)$$

eine Spitze zeigt, so folgt daraus notwendig, daß in diesem Punkt der Integrand von (2):

$$(4) \quad \frac{\eta T}{2\pi a s}$$

sein Vorzeichen wechselt. Nach S. 22 ist bei einer virtuellen Zustandsänderung s das Verhältnis der Längenänderung zur ausgetretenen Menge Wasser. Wenn nun s bei bestimmtem Wassergehalt sein Vorzeichen wechselt, so heißt das, daß die eben definierte virtuelle Längenänderung bei niedrigerem Wassergehalt eine Verkürzung, bei höherem eine Verlängerung bedeutet (oder umgekehrt).

II. Plastizität

von amorphen und mikrokristallinen Stoffen.

§ 11. O. Lehmanns¹⁾ Beobachtungen an Paraazophenetol, Chinondihydroparadicarbonsäureester und besonders Protokatechusäure lehren, daß Schubkraft chemische Umwandlung bewirken kann und umgekehrt. Schubkraft kann also das thermodynamische Gleichgewicht beeinflussen.

¹⁾ Die neue Welt, S. 333, Ann. d. Phys., 50, 555, 1916.

Dieses Ergebnis an den genannten Stoffen läßt es als möglich erscheinen, daß auch das Mischungsverhältnis der Komponenten der Myelinformen des Ammoniumoleats, nämlich das der beiden Hydrate, etwa durch Abspaltung von Wasser, insbesondere aber das der über und unter -4° beständigen Modifikationen, welche sich in innerem chemischem Gleichgewicht befinden, durch die Schubkraft bei mechanischen Deformationen gestört werde, so daß die innere Reibung nicht als konstant betrachtet werden kann, wie bei einer Substanz mit unveränderlichen Molekülen, sondern mit fortschreitender Stärke der deformierenden Kraft sich ändern muß. Am einfachsten liegt der Fall, wenn nur enantiotrope Modifikationen, die sich reversibel in einander umwandeln, in Betracht kommen. Dieser Fall liegt nach O. Lehmann vor bei amorphen Stoffen, in welchen sich Moleküle verschiedener Modifikationen in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht befinden oder einem solchen zustreben. Gerade hier muß sich also der Einfluß einer chemischen Änderung durch mechanischen Zwang ganz besonders geltend machen. Der Fall ist auch deshalb zur Betrachtung bequem, weil auf molekulare Richtkräfte und Anisotropie der Stoffe keine Rücksicht zu nehmen ist. Dasselbe gilt bei sog quasiisotropen Stoffen, die aus sehr kleinen Kristallindividuen vollkommen regellos aufgebaut sind. Die Gesamtwirkung der letzteren verwischt jeden Unterschied zwischen einzelnen Richtungen, so daß die Anisotropie gar nicht zur Geltung kommt. Diese Eigenschaft kommt z. B. Marmor oder auch Metallen zu, doch kann hier durch die Deformation selbst Anisotropie hervorgerufen werden.

§ 12. Wir untersuchen die Änderung des Mischungsverhältnisses der Komponenten durch Schubkräfte und die mit solchen molekularen Umlagerungen verbundene Plastizität. Um nur homogene Deformationen zu erhalten, legen wir dem Körper prismatische Gestalt bei.

Da viele Substanzen in mehr als zwei Modifikationen vorkommen, also ebenso viele verschiedene Molekülarten

anzunehmen sind, so ist auch der Fall zu berücksichtigen, daß in einem Körper nicht bloß zwei sondern mehrere Molekülarten nebeneinander vorhanden sind. Dies ist nach O. Lehmann¹⁾ vor allem bei amorphen Körpern der Fall. Die nachfolgenden Deduktionen sind ohne weiteres auf denselben übertragbar. Doch sollen der Klarheit halber nur zwei Molekülarten behandelt werden.

Die chemische Analyse unterscheidet nicht zwischen den beiden Molekülarten. Das Mengenverhältnis der chemischen Elemente ist also in beiden dasselbe. Ferner gelingt es nicht, bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes die beiden Molekülarten voneinander zu trennen. Die Substanz kann nicht in zwei mechanisch voneinander trennbare Bestandteile zerlegt werden, so daß jeder derselben nur eine Molekülart enthielte. Mit dem Auftreten der einen ist vielmehr auch das Vorhandensein der andern notwendig verbunden. Diese beiden Tatsachen legen die Auffassung nahe, daß das betrachtete System im Sinne der Gibbs'schen Phasenlehre eine aus nur einem unabhängigen Bestandteil gebildete Phase darstellt. Der thermodynamische Zustand dieses Systems hängt dann ab von den Variablen

$$(1) \quad P, p, T, V, \mu.$$

Dabei ist

P der allseitige Druck,

p die in der Längsrichtung auf das Prisma wirkende Zug- oder Druckspannung,

V das Volumen,

n_1 die Zahl der in der Masseneinheit enthaltenen Moleküle erster Art (z. B. der »festen« Moleküle),

n_2 die Zahl der Moleküle zweiter Art (z. B. der »flüssigen«) pro Masseneinheit,

$n = n_1 + n_2$ die Gesamtzahl der Moleküle,

$\mu = \frac{n_2}{n_1}$ der Dissoziationsgrad²⁾.

¹⁾ »Die neue Welt«, S. 119/120.

²⁾ da es sich wohl um Dissoziation handelt bei Umwandlung von Molekülen verschiedener Modifikationen, vgl. O. Lehmann, Molekularphysik, Bd. II. S. 409. Flüss. Kristalle, 1904, S. 189—232.

Wir nehmen an, daß die Anzahl der einen Molekülarart sehr viel größer sei als die der beigemischten zweiten Molekülarart. Das System stellt daher eine verdünnte Lösung dar, es ist also nahezu

$$(2) \quad n_1 = n, \quad \mu = \frac{n_2}{n}.$$

Der auf die Mantelfläche des Prismas wirkende allseitige Druck P soll stets konstant angenommen werden. Wir wählen außerdem das Prisma so lang, daß bei den in Betracht kommenden Längenänderungen die Änderung des Querschnitts nicht in Betracht kommt. Sei ferner der Querschnitt gleich der Flächeneinheit, dann ist die Länge $l = V$ und $dl = dV$ zu setzen. Aus (1) kommen also als Zustandsvariable in Betracht

$$(3) \quad p, T, V, \mu.$$

§ 13. Da unser System eine Komponente in einer Phase darstellt, so hängt der Zustand desselben von zwei Parametern ab. Werden dieselben irgendwie gegeben, so ist der thermodynamische Zustand des Systems eindeutig festgelegt. Als willkürliche Parameter können irgend zwei aus (3) § 12 gewählt werden. Die übrigen Variablen (3) § 12 sind dann durch die Werte der beiden willkürlichen völlig bestimmt.

Seien x, y zwei beliebige Parameter aus (3) § 12, dann ist bei einer durch Variieren derselben bewirkten Zustandsänderung die aufgenommene, bzw. abgegebene Wärme

$$(1) \quad dQ = X dx + Y dy,$$

wo X, Y Funktionen von x, y sind. Nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ist ferner, wenn U die innere Energie des Körpers und dQ in mechanischem Maß gegeben ist

$$(2) \quad dQ = dU - p dV,$$

und nach dem zweiten Hauptsatz gilt für die Entropie S

$$(3) \quad dS = \frac{dQ}{T} .$$

Durch Kombination der beiden Gleichungen (1), (3) folgt die allgemeine Formel¹⁾

$$(4) \quad X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} = T \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial p}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_x \right\}^2 .$$

Die Umwandlung der »festen« Moleküle in »flüssige« geschieht in bestimmtem Zahlenverhältnis, so daß etwa ν_2 »Flüssigkeitsmoleküle« aus ν_1 »festen« Molekülen entstehen und umgekehrt. Sind dann bei einer virtuellen Zustandsänderung unter konstantem p und T $\delta n_1, \delta n_2$ die Änderungen der beiden Molekülzahlen, so gilt

$$(5) \quad \delta n_1 : \delta n_2 = \nu_1 : \nu_2 .$$

Da das System eine verdünnte Lösung darstellt, so gilt ferner

$$(6) \quad \frac{\nu_2}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{1}{R} \frac{\nu_1 r}{T^2} ,$$

wobei r die zur Dissoziation eines Moleküls erster Art in Moleküle zweiter Art unter konstanter Temperatur T und Spannung p erforderliche Wärmezufuhr ist²⁾.

§ 14. Um die bei einer adiabatischen Änderung des Parameters p auftretende Temperaturänderung zu bestimmen, ist in § 13 $x = T, y = p, X = c_p$ zu setzen, wo c_p die Wärmekapazität des Körpers bei konstanter Spannung p ist. Aus (1) und (4) § 13 folgt dann³⁾:

$$(1) \quad dT = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{c_p} dp .$$

¹⁾ Vgl. Chwolson, Lehrb. d. Physik, Bd. III, 1905, S. 506.

²⁾ Das Zeichen $\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_y$ bedeutet, daß bei der Differentiation y konstant zu halten ist, usw.

³⁾ Für die Anwendbarkeit dieser Formel auf den Fall einseitiger Spannung vgl. § 23.

⁴⁾ Chwolson, l. c. S. 564.

Bei dieser Zustandsänderung ist der Parameter μ vollständig durch p und T bestimmt, also auch $d\mu$ durch dp und dT . Wenn wir aber annehmen, daß bei der adiabatischen Spannungsänderung zunächst μ konstant bleibt und p um dp sich ändert, dann $p + dp$ konstant bleibt und μ um $d\mu$ variiert, so ist der Endzustand nach diesen beiden Teilvorgängen derselbe, wie wenn μ von vornherein variabel gewesen wäre, da es sich um unendlich kleine Änderungen der Parameter handelt.

Wird der Vorgang als so verlaufend angesehen, so lassen wir damit zu, daß der Dissoziationsgrad μ zeitweise nicht eindeutig bestimmt sei durch p und T im Gegensatz zu dem eben angeführten Satz der Phasenlehre. Jedoch gilt letzterer nur im Falle des Gleichgewichts, während die beiden fingierten Teilvorgänge Abweichungen vom Gleichgewicht darstellen, so daß kein Widerspruch gegen die Phasenlehre besteht¹⁾.

Die beschriebene Zerlegung des bei adiabatischer Spannungsänderung eintretenden Vorganges in zwei gestattet nun aber, die auftretende Änderung $d\mu$ des Parameters μ zu berechnen.

§ 15. Zu dem Zweck betrachten wir zunächst den ersten Teilvorgang und berechnen die dabei unter der Bedingung $\mu = \text{const.}$ auftretende Temperaturänderung. In § 13 ist zu setzen $x = T$, $y = \mu$, ferner:

$$(1) \quad dQ = c_{\mu} dT + Y d\mu .$$

c_{μ} ist die Wärmekapazität bei konstantem μ .

Y ist die Wärmezufuhr, welche nötig ist, um bei konstanter Temperatur den Dissoziationsgrad μ um 1 zu erhöhen. Wir setzen $Y = q$, so daß

$$(2) \quad dQ = c_{\mu} dT + q d\mu .$$

Gleichung (4) § 13 wird nun:

$$(3) \quad -q = T \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\mu} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T \right\} .$$

¹⁾ Dieser Nachweis wird ausführlicher in einem allgemeinen Fall, der auch den vorliegenden umfaßt, gegeben in Ann. d. Phys. 46, S. 393 ff, 1915, § 5.

Hieraus folgt:

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\mu} = \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mu} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T + \varrho \right\} \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T T}$$

oder:

$$(5) \quad dT = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T}{\varrho + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mu} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu}\right)_T} d\rho .$$

Dies ist die beim ersten Teilvorgang auftretende Temperaturänderung.

Bezeichnen $c_{\rho\mu}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\rho\mu}$ die spezifische Wärme und die Volumenausdehnung bei konstantem ρ und μ , so gibt Formel (1) § 14 für denselben Vorgang

$$(6) \quad dT = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\rho\mu}}{c_{\rho\mu}} d\rho ;$$

dieser Wert (6) muß also mit (5) identisch sein.

Wenn wirklich, wie oben angedeutet, der Parameter μ zwar durch ρ und T bestimmt ist, aber infolge eines trägeren Verlaufs der Vorgänge im festen Körper Abweichungen von dieser Regel eintreten können, dann ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß man bei der experimentellen Bestimmung von c_{ρ} und $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\rho}$ in Wirklichkeit die Werte $c_{\rho\mu}$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\rho\mu}$ erhält. Hiermit hängt vielleicht der auffällige Umstand zusammen, daß Edlund¹⁾ bei der experimentellen Prüfung der Formel (1) § 14 an *Ag*, *Cu*, *Messing*, *Stahl* nicht nur keine Übereinstimmung, sondern systematische Abweichungen fand. Da die experimentell bestimmten Werte für dT ihrem absoluten Betrag nach sämtlich zu klein waren, so liegt die Vermutung sehr nahe, daß dieselben sich nach (5), (6) bestimmen, während die Berechnung nach (1) § 14 ausgeführt wurde, welche Formel nicht das-

¹⁾ Pogg. Ann. 114, 13, 1861.

selbe Resultat gibt wie (5) § 15. Eine sorgfältige Bestimmung der Konstanten $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und c_p , bei welchen verzögertes Konstantbleiben des μ ausgeschaltet wird, müßte dann den Unterschied zwischen (1) § 14 und (6) § 15 zum Verschwinden bringen. In der Tat erhielt Haga¹⁾ vollkommene Übereinstimmung des Experiments mit Formel (1) § 14.

Nach § 14 bewirkt der zweite Teilvorgang die Änderung des beim ersten Schritt konstant gehaltenen Parameters μ , während der Druck $p + dp$ konstant bleibt. Infolge der Konstanthaltung von μ ergab (5) § 15 einen von (1) § 14 verschiedenen Wert für dT . Es muß daher gerade die Differenz δT beider Werte die Änderung des Parameters μ im zweiten Schritt bestimmen.

Wir können nämlich nach § 1 das System als verdünnte Lösung ansehen. Für dieselbe gilt die Formel (6) § 13, welche die Größe δT mit der unbekanntem $d\mu$ verknüpft. Nach (5) § 15 und (1) § 14 ist:

$$(7) \quad \delta T = \left\{ - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T}{\varrho + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T} + \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{c_p} \right\} dp.$$

Nach (6) § 13 ist somit:

$$(8) \quad d\mu = \frac{\nu_1 r \mu}{\nu_2 R T} \left\{ \frac{- \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T}{\varrho + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T} + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{c_p} \right\} dp.$$

Betrachten wir nun μ und T als unabhängige Parameter, so ist der neue Zustand der aus einer Komponente gebildeten Phase vollkommen festgelegt durch die Werte (5) § 15 und (8) § 15 für dT und $d\mu$. Da der Vorgang adiabatisch erfolgen soll, so ist nach (2) § 13

$$(9) \quad p dV = dU,$$

d. h. die geleistete mechanische Arbeit wird in innere Energie verwandelt.

¹⁾ Wied. Ann. 15, 1, 1882.

Die Phase kann keinerlei Änderung ihres Energieinhaltes bei festgehaltenen Parametern T , μ erleiden. Daher ist der Wert der inneren Energie dU eindeutig bestimmt durch die Parameteränderungen dT und $d\mu$ nach (5) § 12 und (8) § 15.

Wird, wie bei Belastungen unter der Elastizitätsgrenze, die innere Energie wieder rückwärts in mechanische Arbeit verwandelt, so ist also die elastische Formenergie eindeutig bestimmt durch die Werte dT und $d\mu$. Das gilt auch für Körper, die elastische Nachwirkung zeigen. Die innere Energie dU wird auch bei den letzteren wieder in mechanische Arbeit zurückverwandelt. Nur ist der zeitliche Verlauf dieser Arbeitsleistung ein anderer.

§ 16. Wenn in dem betrachteten Körper aus irgend einer Ursache die Parameter μ und T ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung variieren, so ist in § 13 $x = T$, $y = \mu$, $X = c_\mu$ zu setzen. Aus (4) § 13 folgt

$$(1) \quad Y = T \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\mu \right\}.$$

Einsetzen in (1) § 13 gibt, da kein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt:

$$(2) \quad c_\mu dT + T \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\mu \right\} d\mu = 0$$

oder:

$$(3) \quad d\mu = - \frac{c_\mu}{T \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\mu \right\}} dT.$$

Eine Temperaturerhöhung ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung tritt nun nach Formel (1) § 14 bei unserer adiabatischen Spannungsänderung wirklich ein. Ihr entspricht daher nach (3) eine Änderung $d\mu$ des Parameters μ :

$$(4) \quad d\mu = \frac{c_\mu T}{c_p} \cdot \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\mu \right\}} dp.$$

Diese Änderung von μ tritt zur Änderung (8) § 15 hinzu.

Es ist nun möglich, daß diese beiden Werte einander gerade kompensieren, so daß das Endresultat gar keine Änderung des Parameters μ ergibt. Dies tritt ein (falls Wärmeleitung ausgeschlossen ist), wenn

$$(5) \quad \frac{v_1 r \mu}{v_2 T^2} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T}{\varrho + AT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T} - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{c_p} \right\} \\ = \frac{c_\mu}{c_p} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu \right\}}$$

ϱ ist der Größenordnung nach vergleichbar mit der latenten Schmelzwärme, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu$ usw. mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten, denen gegenüber ϱ groß ist. Daher kann das erste Glied der Klammer links vernachlässigt werden, so daß

$$(6) \quad - \frac{v_1 r \mu}{v_2 T^2} = \frac{c_\mu}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mu \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu}$$

Infolge adiabatischer Spannungsänderung treten nach (5) § 15 und (8) § 15 die Parameteränderungen dT , $d\mu$ auf. Ist aber die Bedingung (5) erfüllt, so tritt infolge dieser Parameteränderungen Rückbildung der (in andere Lagen gebrachten) Moleküle ein, nach deren Ablauf dT und $d\mu$ wieder gleich Null geworden sind, T und μ also ihre ursprünglichen Werte haben. Da die Reaktionsgeschwindigkeit endlich ist, so tritt dieser Zustand erst nach einer gewissen Zeit ein. Die Deformationsarbeit $p dV$ wird dabei zunächst in die innere Energie dU verwandelt:

$$(7) \quad dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial \mu} d\mu,$$

in welchem Ausdruck die Werte (5) § 15, (8) § 15 einzusetzen sind. Nachdem T , μ ihre anfänglichen Werte wieder angenommen haben, kann nach § 15 auch keine innere Energie dU mehr vorhanden sein. Da bei diesem Prozeß keine mechanische Arbeit geleistet wird, so muß dU als Wärme frei geworden sein.

Dieser Vorgang ist natürlich als sich ständig wiederholend zu denken, wenn die äußere Kraft p stetig wirkt.

§ 17. Erfüllen die physikalischen Konstanten eines Körpers die Bedingung (5) § 16 nicht, so tritt infolge der Parameteränderungen dT , $d\mu$ [(5) § 15, (8) § 15] eine Reaktion gegen die äußere Kraft auf, welche O. Lehmann als »chemische Elastizität« bezeichnet hat.¹⁾

Die in (5) § 16 auftretenden physikalischen Konstanten des Körpers:

$$(1) \quad r, c_p, c_\mu, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu, \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_T, \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T$$

sind mit Temperatur T und Spannung p veränderlich. Bei festgehaltener Temperatur T wird daher (5) § 16 erfüllt sein, wenn p über einer gewissen Grenze liegt, dagegen nicht erfüllt sein, wenn p unter dieser Grenze liegt. Man kann also auch im Falle der chemischen Elastizität von einer Elastizitätsgrenze sprechen, insofern bei Belastung unter derselben die Verschiebung mit Nachlassen der Kraft wieder völlig zurückgeht, über derselben wegen (5) § 16 jedoch bleibende Deformation eintritt. Wirkt die Belastung über der Elastizitätsgrenze stetig, so findet fortgesetzte Umwandlung und Rückbildung der Moleküle nach § 16 unter Entwicklung von Wärme statt.

Diese anormale Plastizität macht sich ihrer Natur nach bei Körpern in der Nähe des Schmelzpunkts geltend. Z. B. zeigt nach O. Lehmann²⁾ Eis in der Nähe von 0° eine rasche Zunahme der Plastizität als Folge der bereits vor-

¹⁾ »Die neue Welt«, S. 333.

²⁾ »Die Neue Welt«, S. 150.

handenen Wassermoleküle.¹⁾ Die meisten Metalle, ebenso Steinsalz, werden ebenfalls bedeutend plastischer in der Nähe ihres Schmelzpunkts. Die Plastizität nimmt mit der Temperatur noch rascher zu bei amorphen Stoffen, z. B. Marineleim, infolge der größeren Zahl von verschiedenen Molekülarten.

Die Bedingung (6) § 16 vereinfacht sich, wenn sie auf Körper in der Nähe des Schmelzpunktes angewendet wird. Änderung des Dissoziationsgrades μ bewirkt beim Schmelzpunkt eine unstetige Änderung des Volumens. Dies macht es wahrscheinlich, daß schon unterhalb des Schmelzpunktes, aber in der Nähe desselben, $\left(\frac{\partial V'}{\partial \mu}\right)_T$ sehr groß wird. Bedingung (6) § 16 wird daher

$$(2) \quad \frac{r_1 r \mu}{r_2 T^2} = \frac{c_\mu}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_\mu \left(\frac{\partial V'}{\partial \mu}\right)_T} .$$

Damit diese Bedingung erfüllt sein kann, müssen notwendig $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_\mu$ und $\left(\frac{\partial V'}{\partial \mu}\right)_T$ gleiches Vorzeichen haben. Da μ und r kleine Größen und $\left(\frac{\partial V'}{\partial \mu}\right)_T$ groß sind, so stehen in diesem Fall auf beiden Seiten von (2) kleine Größen, so daß die Gleichung annähernd erfüllt ist. Beim Eis ist $\left(\frac{\partial V'}{\partial \mu}\right)_T < 0$ und $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_\mu < 0$, wie aus dem Schmelzvorgang zu schließen ist. Es ist aber auch möglich, daß Körper plastisch sind, welche beim Schmelzen Volumzunahme zeigen, falls dann nur $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_\mu > 0$ ist.

§ 18. In den erwähnten Fällen ist die anormale, auf Umwandlung und Rückbildung der Moleküle beruhende

¹⁾ Wir setzen hier voraus, daß außer der Schmelzpunktserniedrigung durch Druck und außer den Gleitflächen bei Eis auch noch wahre, von Störung des Raungitters begleitete Plastizität vorhanden sei. S. a. O. Lehmann, »Flüss. Krist.«, 1904, S. 14, Ann. d. Phys. 50, 555, 1916. — Die Gleitflächen werden in Ann. d. Phys. 46, 393, 1915 behandelt.

Plastizität nur beobachtbar als Überlagerung über eine schon vorhandene normale Plastizität, welche als Gleiten der Moleküle ohne Umwandlung zu deuten ist. Es ist daher erforderlich, auch diese letztere Art zu behandeln.

Wird ein Körper unter Störung seines Raumgitters deformiert, ohne daß nach Aufhören der äußeren Kraft die Deformation zurückgeht, so müssen die Molekeln in der neuen Raumgitteranordnung sich wiederum in stabilen Gleichgewichtslagen befinden. Nach O. Lehmann¹⁾ sind die Kräfte, welche bei solcher Störung des Raumgitters geweckt werden, zum Teil Zentralkräfte, zum Teil molekulare Richtkräfte. Aufgabe der Theorie ist es nun nachzuweisen, daß unter dieser Annahme wirklich nach Störung des Raumgitters neue stabile Gleichgewichtslagen möglich sind.

Betrachtet man die Materie als Kontinuum, so ist die allgemeinste Deformation vollständig zu beschreiben durch die 6 Deformationsgrößen

$$(1) \quad x_x, x_y, x_z, y_y, y_z, z_z = x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6.$$

Die Störung des Raumgitters selbst ist aber durch dieselben noch nicht eindeutig festgelegt. Es müssen nach W. Voigt²⁾ 3 weitere Parameter hinzukommen, wenn die Störung des Raumgitters vollständig beschrieben werden soll. Wir deuten diese »verborgenen Koordinaten« des Gitters als Verdrehung des Moleküls gegen das Volumenelement; sie seien mit

$$(2) \quad \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$$

bezeichnet. Wir behandeln im folgenden den einfachsten Fall, daß nur einer von diesen drei Parametern (2) zu berücksichtigen sei. Derselbe werde mit σ bezeichnet. Falls alle Parameter (2) in Betracht kommen, so sind die nachfolgenden Rechnungen ohne weiteres übertragbar.

¹⁾ »Die Neue Welt«, III u. XL.

²⁾ Kristallphysik, VII. Kap., II. Abschn.

§ 19. Solange σ klein ist, führt die Anwendung der beiden thermodynamischen Hauptsätze auf unser System formal zu denselben Rechnungen wie in § 13—16. An Stelle des Parameters μ ist hier die Verdrehung σ zu setzen. Wir können daher die dort erhaltenen Resultate benützen. Hat der Körper wieder prismatische Gestalt, so bewirkt eine adiabatische Spannungsänderung $d\rho$ nach (5) § 15 die Temperaturerhöhung¹⁾:

$$(1) \quad dT = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_T}{\varrho + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\sigma \left(\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \right)_T} d\rho$$

und analog zu (8) § 15 eine Änderung des Parameters σ ¹⁾:

$$(2) \quad d\sigma = \frac{c\sigma + rT}{cT} \left\{ \frac{- \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_T}{\varrho + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\sigma \left(\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \right)_T} + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\rho}{c_\rho} \right\} d\rho.$$

Solange diese Änderungen bestehen, sind die Moleküle des Raumgitters aus ihren Gleichgewichtslagen entfernt und haben das Bestreben, in dieselben zurückzukehren. Dies macht sich geltend als elastische Reaktion gegen die äußere Kraft. Die aufgespeicherte, von der geleisteten Arbeit herrührende, elastische Formenergie ist

$$(3) \quad dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial \sigma} d\sigma,$$

worin die Werte (1), (2) einzusetzen sind.

Die durch dT , $d\sigma$ (1), (2) definierte neue Lage der Molekeln des Raumgitters kann nun aber wieder eine Gleichgewichtslage sein, wenn nämlich analog zu § 16

$$(4) \quad \frac{c\sigma + rT}{cT} \left\{ \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_T}{\varrho + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\sigma \left(\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \right)_T} - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\rho}{c_\rho} \right\} = \frac{c_\sigma}{c_\rho} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\rho}{\left\{ \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_\sigma \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)_T - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\sigma \right\}}$$

¹⁾ Die zur Ableitung dieser Formel nötigen prinzipiellen Erwägungen s. Ann. d. Phys. 46, S. 393 ff., 1915, insbes. § 6. c ist das molekulare Drehmoment, welches die Verdrehung $\sigma = 1$ hervorruft.

In diesem Fall kompensieren sich dT und $d\sigma$ gegenseitig, so daß am Ende des Prozesses die Parameter ihre ursprünglichen Werte wiedererlangt haben, der Zustand des Raumgitters also dem ursprünglichen gleichwertig, d. h. eine Gleichgewichtslage ist. Die von den äußeren Kräften geleistete Arbeit wird dabei als Wärme frei.

Der Vorgang ist anschaulich so zu deuten, daß infolge der Störung des Raumgitters die Moleküle zunächst aus ihren Gleichgewichtslagen abgelenkt werden. Sie schnellen nun aber in neue Gleichgewichtslagen, geraten dabei in Schwingungen¹⁾, was als frei werdende Reibungswärme in Erscheinung tritt.

Wirkt die äußere Kraft stetig, so gelangen die Moleküle fortgesetzt in immer andere Gleichgewichtslagen.

§ 20. Die Einführung des Parameters σ ermöglicht es, die molekularen Richtkräfte in den rechnerischen Ansatz einzusetzen. Daher kommen dieselben auch in der Bedingung (4) § 19 vor in Gestalt der spezifischen Wärme c_σ , der Volumänderungen $\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\sigma$, der Spannungsänderungen $\left(\frac{\partial p}{\partial \sigma}\right)_T$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\sigma$ und der inneren Arbeit r . Außerdem tritt σ selbst in (4) § 19 auf.

Die in (4) § 19 auftretenden Größen sind variabel mit T und p . Ist die Gleichung (bei festgehaltener Temperatur) schon für $p = 0$ erfüllt, so ist die Elastizitätsgrenze gleich Null. Ist die Elastizitätsgrenze $= p_0 \neq 0$, so ist (4) § 19 erst für $p = p_0$ und für höhere Werte erfüllt. σ hängt ebenfalls von p , T ab und ist gleich Null, wenn $p = 0$ (da die Moleküle eines Körpers im spannungslosen Zustand auch nicht gegeneinander verdreht sind). Wenn also (4) § 19 für $\sigma = 0$ erfüllt ist, so ist die Elastizitätsgrenze der Substanz gleich Null.

Ist $r = 0$, so sind beliebige Verdrehungen der Moleküle bei konstanter Temperatur T und Spannung p möglich ohne Arbeitsleistung. Die Koordinate σ kann daher auch nicht

¹⁾ O. Lehmann, »Neue Welt«, S. 358.

durch Volumänderungen beeinflusst werden, da bei diesen Arbeit geleistet wird. σ ist also unabhängig von V , d. h.

$$(1) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_T = \infty.$$

Die Bedingung (4) § 19 kann aber jetzt nur noch erfüllt sein, wenn auch $\sigma = 0$, d. h. wenn die Elastizitätsgrenze Null ist. Es ist damit gezeigt, daß in unseren Formeln auch der Spezialfall von Flüssigkeiten enthalten ist. Als solche sind leichtflüssige Substanzen wie Wasser zu betrachten, deren Moleküle keine molekularen Richtkräfte aufeinander ausüben ($r = 0$), und deren Elastizitätsgrenze gleich 0 ist. Ist die innere, zur Verdrehung der Moleküle bei konstanten T , p nötige, Arbeit r von Null verschieden, aber (4) § 19 erfüllt, wenn $\sigma = 0$ ist, so weist die Substanz ebenfalls keine Verschiebungselastizität auf, ist also als Flüssigkeit zu bezeichnen. Aber die Moleküle üben gegenseitig Richtkräfte aufeinander aus, wodurch innere Grenzen verschieden orientierter Gebiete, spontane Homöotropie usw. zustande kommen. Dies ist der Fall bei den kristallinen Flüssigkeiten. (Um unsere unter der Voraussetzung der Isotropie gewonnenen Formeln auf dieselben anwenden zu können, müssen wir annehmen, daß durch Fächerstrukturen, Zwillingsstellungen, konische u. a. Strukturstörungen die Anisotropie der Substanz für größere Bereiche verwischt wird. Die Anisotropie wird berücksichtigt im Anhang, § 9.)

Andere Stoffe schließlich erfüllen die Gleichung (4) § 19 erst, wenn σ einen bestimmten endlichen (wenn auch kleinen) Wert erlangt hat und bei noch höheren Werten. Die Moleküle müssen hier etwa bis zu einer gewissen Grenzlage gedreht werden, bevor Gleiten derselben eintreten kann. Die Kraft, welche notwendig ist, um die Moleküle gerade in die Grenzlage zu bringen, ist die Elastizitätsgrenze¹⁾. Plastische Deformation durch Belastung über der Elastizitätsgrenze ist eine bei sehr vielen Stoffen (namentlich auch Metallen, heißem Glas, Siegellack, Pech) beobachtbare Erscheinung.

¹⁾ Unter derselben ist die Elastizität nach dem in § 15 Gesagten vollkommen.

Wenn die Konstanten in (4) § 19 mit wachsender Temperatur verhältnismäßig geringe Änderungen zeigen, so ist diese Gleichung schon bei kleineren Werten σ erfüllt. D. h. die Elastizitätsgrenze sinkt mit steigender Temperatur. Hierauf beruht wohl zum Teil die außerordentliche Zunahme der Plastizität, wie sie z. B. manche Metalle und namentlich amorphe Körper mit steigender Temperatur aufweisen.

Die Werte (5), (8) § 15 für dT und $d\sigma$ bedeuten eine gewisse Abweichung des Raumgitters vom Gleichgewichtszustand, welcher erst wieder erreicht wird, wenn T , σ ihre ursprünglichen Werte erlangt haben. Diese Drehung der Moleküle aus einer Gleichgewichtslage in die andere braucht stets eine gewisse Zeit. Bei sehr kurz andauernden Beanspruchungen kann daher ein Körper, der Bedingung (4) § 19 erfüllt, unvollkommene Elastizität zeigen. Dies ist z. B. bei Marineleim der Fall. Ist die momentane Belastung zu groß, so daß die Umlagerung der Moleküle nicht folgen kann, so tritt kein Fließen sondern Zerschneiden ein (Marineleim, der unter der Wirkung seiner eigenen Schwere fließt wie eine zähe Flüssigkeit, splittert unter Hammerschlägen wie Glas¹⁾). Eis läßt sich nach Reusch mit dem Diamant schneiden wie Glas²⁾).

§ 21. Durch die Betrachtungen der §§ 12—20 ist die homogene Deformation eines Prismas bei Belastung über der Elastizitätsgrenze erklärt. Unter der Wirkung beliebiger äußerer Kräfte kommen jedoch komplizierte Strömungen zustande. Besonders bemerkenswert sind die Torsionsversuche, welche O. Lehmann mit Marineleim vorgenommen hat³⁾. Die Substanz strömt dabei ebenso wie eine zähe Flüssigkeit. Insbesondere haben die Stromlinien dieselbe Gestalt. Es ist zu zeigen, daß die im vorigen gegebene Theorie diesen Tatsachen gerecht werden kann.

Wir betrachten zu dem Zweck einen Würfel aus der betreffenden Substanz und lassen so kleine Normalspannungen

1) Vgl. O. Lehmann-Frick, Physikal. Technik, I, 2, S. 779.

2) Vgl. O. Lehmann, »Flüss. Krist.«, 1904, S. 11.

3) Phys. Zeitschr. 8, 386. 1907. »Die Neue Welt«, S. 24 ff.

p_1, p_2, p_3 auf dessen Seitenflächen wirken, daß die Größen

$$(1) \quad c_\mu, \left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_\mu, \left(\frac{\partial p_1}{\partial T}\right)_\mu, \left(\frac{\partial p_1}{\partial \mu}\right)_T, \left(\frac{\partial p_2}{\partial T}\right)_\mu, \left(\frac{\partial p_2}{\partial \mu}\right)_T, \left(\frac{\partial p_3}{\partial T}\right)_\mu, \left(\frac{\partial p_3}{\partial \mu}\right)_T$$

mit p_1, p_2, p_3 nicht variieren, so daß

$$(2) \quad \left(\frac{\partial p_1}{\partial T}\right)_\mu = \left(\frac{\partial p_2}{\partial T}\right)_\mu = \left(\frac{\partial p_3}{\partial T}\right)_\mu \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p_1}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial p_2}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial p_3}{\partial \mu}\right)_T.$$

Ist nun die Bedingung (4) § 19, bzw. (5) § 16 für diese Konstanten (1), (2) erfüllt, so rufen die Spannungen p_1, p_2, p_3 plastische Deformation des Würfels hervor.

Wirken auf ein beliebig gestaltetes Stück dieser Substanz irgend welche äußere Kräfte, die klein von der Ordnung der p_1, p_2, p_3 sind, so wirken auch auf jeden Elementarwürfel, der an irgend einer Stelle herausgeschnitten gedacht wird, kleine Kräfte. Wir denken uns die Würfelkanten parallel den Hauptspannungen orientiert. Auf die Seitenflächen wirken dann gewisse Normalspannungen p_1, p_2, p_3 . Da (5) § 16 oder (4) § 19 erfüllt sein soll für die Konstanten (1) so wird jeder Elementarwürfel unter der Wirkung der Normalspannungen p_1, p_2, p_3 dauernd deformiert: Der ganze Körper »fließt« unter dem Einfluß der äußeren Kräfte.

Infolge der deformierenden Kräfte tritt nach (1), (2) § 19 zunächst eine Verdrehung der Moleküle (bzw. eine Änderung des Dissoziationsgrades μ nach (5) § 15, (4) § 16) ein, die bewirkt, daß dieselben in neue Gleichgewichtslagen einschnappen (bzw. Rückbildung eintritt). Die (gewöhnlich) kleine hierzu nötige »Relaxationszeit« sei τ . Während derselben leistet der Körper elastische Reaktion. Ist X die Kraftkomponente in der x -Richtung und sind u, v, w die Verschiebungskomponenten, so gilt daher

$$(3) \quad \lambda' \Delta u + (\lambda + \lambda') \frac{\partial \Theta}{\partial x} + s X = 0,$$

wo s die Dichte und

$$(4) \quad \Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}; \quad \Theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z},$$

ferner λ, λ' die elastischen Konstanten des Materials sind.

Da die Kraft X stetig wirkt, so wiederholt sich der molekulare Vorgang beständig. — Nun können wir τ als Zeiteinheit wählen. Dann sind die u , v , w Verschiebungskomponenten in der Zeiteinheit, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten, und (3) stellt die Bewegungsgleichung des resultierenden Strömungsvorgangs dar. Für die Kraftkomponenten Y , Z ergibt sich analog

$$(5) \quad \lambda' \Delta v + (\lambda + \lambda') \frac{\partial \Theta}{\partial y} + s Y = 0 ,$$

$$(6) \quad \lambda' \Delta w + (\lambda + \lambda') \frac{\partial \Theta}{\partial z} + s Z = 0 .$$

Die gemäß diesen Gleichungen (3), (5), (6) bestimmten Geschwindigkeitskomponenten u , v , w sind nicht von der Zeit t abhängig, da wir die äußeren Kräfte als konstant ansehen. Die Bewegung ist also stationär.

Sind u , v , w aus diesen Gleichungen bestimmt, so erhält man die Bahnlinie irgend eines Teilchens durch Integration der Differentialgleichungen

$$(7) \quad \frac{dx}{u} = \frac{dy}{v} = \frac{dz}{w} .$$

Die von der phänomenologischen Hydromechanik aufgestellten Gleichungen der Flüssigkeitsbewegung lauten

$$(8) \quad \begin{cases} \nu \Delta u + \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \Theta}{\partial x} + s X = 0 \\ \nu \Delta v + \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \Theta}{\partial y} + s Y = 0 \\ \nu \Delta w + \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \Theta}{\partial z} + s Z = 0 , \end{cases}$$

wo X , Y , Z die äußere Kraft und ν den Reibungskoeffizienten darstellen.

Bei den in Betracht kommenden Experimenten ist die Volumendilatation Θ in allen Punkten dieselbe, also in (8) sowohl wie in (3), (5), (6) $\frac{\partial \Theta}{\partial x}$, $\frac{\partial \Theta}{\partial y}$, $\frac{\partial \Theta}{\partial z} = 0$ zu setzen. Daher lauten (3), (5), (6):

$$(9) \quad \lambda' \Delta u + s X = 0 , \quad \lambda' \Delta v + s Y = 0 , \quad \lambda' \Delta w + s Z = 0 .$$

und (8):

$$(10) \nu \Delta u + sX = 0, \quad \nu \Delta v + sY = 0, \quad \nu \Delta w + sZ = 0,$$

haben also genau gleiche Form. Nach (7) folgt hieraus, daß auch die Stromlinien bei Marineleim genau dieselbe Gestalt haben müssen, wie wenn die tordierte Platte aus einer beliebigen anderen Flüssigkeit bestände. Dies zeigt sich auch bei den O. Lehmannschen Versuchen.

Aus den Gleichungen (9) berechnet sich auch die Bewegung der Substanz, wenn sie aus einer Öffnung unter Druck¹⁾ ausgepreßt wird. Da (9) mit (10) der Gestalt nach übereinstimmt, für (10) aber die Strömungsgesetze durch enge Röhren bereits aufgestellt sind, so müssen für (9) die selben gelten, nämlich das Poisseuillesche Gesetz. Die Versuche von Glaser, Reiger, Ladenburg haben nun wirklich ergeben, daß die Ausflußgeschwindigkeit dem Poisseuilleschen Gesetz folgt²⁾.

§ 22. Plastische Deformation an einfachen Kristallindividuen kann ohne Störung der Raumgitterordnung verlaufen, wie dies bei Translation nach Gleitflächen und künstlicher Zwillingsbildung der Fall ist³⁾. Andererseits ist auch mit Störung des Raumgitters verbundene Plastizität einfacher Kristallindividuen möglich. Dieselbe wurde entdeckt von O. Lehmann an Gips und Ammoniumnitrat⁴⁾. Diese Kristalle lassen sich wie weiche amorphe Körper unter Störung des Raumgitters biegen. Derartige Plastizität wurde später auch nachgewiesen von Milch⁵⁾ und Ritzel⁶⁾ an Steinsalz. Über 200° lassen sich Steinsalzkristalle beliebig deformieren, ohne ausgezeichnete Gleitrichtungen zu zeigen.

¹⁾ In Form eines festen Strahls.

²⁾ Vgl. Kurnakow u. Žemečuzny, Jahrb. d. Rad. u. El. 11, 1914, p. 4.

³⁾ O. Lehmann, »Die neue Welt«, S. 43—45. Ann. d. Phys. 50, 555, 1916.

⁴⁾ Derselbe, Zeitschr. f. Krist. 1, 110, 1877. — »Flüss. Krist.«, 1904, S. 20.

⁵⁾ Milch, Neues Jahrb. f. Mineralogie 1, 72, 1909.

⁶⁾ Ritzel, Zeitschr. f. Krist. 53, 127, 1913.

Endlich fand O. Lehmann unter den flüssigen Kristallen Substanzen, die als vollkommene Flüssigkeiten anzusprechen sind.

In »Theoretisches über Gleitflächen und Kristallplastizität im allgemeinen«¹⁾ wird die Plastizität einfacher Kristallindividuen mit und ohne Erhaltung der Raumgitterstruktur untersucht. Ist Deformation eines Kristalls mit Verdrehung seiner Moleküle (relativ zum Volumelement) verbunden, so sind außer den 6 Deformationsgrößen x_h ($h = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) noch die Komponenten $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ der relativen Verdrehung der Moleküle gegen das Volumelement notwendig, um die ganze Raumgitterstörung zu beschreiben. Enthält der Kristall (insbesondere in der Nähe der Umwandlungstemperatur) Moleküle einer anderen Modifikation, so ist nach dem früher (S. 6/7) gesagten die Störung des Gleichgewichts zwischen den beiden Molekülarten infolge der Deformation zu berücksichtigen und das Verhältnis μ der beiden Molekülarten neben den Deformationsgrößen x_h ($h = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) wesentlich für den thermodynamischen Zustand des Volumelements. Im folgenden wird der einfachste Fall zugrunde gelegt, daß neben den x_h ($h = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) nur einer von den Parametern μ oder $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ in Betracht kommt.

§ 23. In dem Fall, wo der Kristall Moleküle einer anderen Modifikation enthält, stellt er einen Mischkristall aus physikalisch molekular-isomeren Molekülen dar und gestattet daher eine besondere thermodynamische Behandlung.

Eine beliebige Zustandsänderung kann nämlich berechnet werden, wenn man dieses System als verdünnte Lösung betrachtet. In der Tat hat O. Lehmann nachgewiesen, daß die Bildung von Mischkristallen große Verwandtschaft zeigt mit gewöhnlichen Mischungsvorgängen bei isomorphen wie bei nicht isomorphen Stoffen²⁾. Da die Zahl der beigemischten

¹⁾ Ann. d. Phys. **46**, 393, 1915.

²⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. d. Phys., 24, 1, 1885; 38, 398, 1889. Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1902, Nr. 13. Die Lehre von den flüssigen Kristallen. Wiesbaden 1918.

Moleküle der zweiten Modifikation gering ist im Vergleich zur Anzahl der Moleküle erster Art, so ist man berechtigt, die Lösung als verdünnt anzusehen.

Bei einer verdünnten Lösung lassen sich zwei bestimmte Angaben machen über die Art der Abhängigkeit, welche zwischen der Energie U und den Molekülzahlen n_1, n_2 besteht, ebenso über die Abhängigkeit zwischen den Deformationsgrößen x_h und den Molekülzahlen.

Für x_h folgt der Ansatz

$$(1) \quad x_h = n_1 x_h^{(1)} + n_2 x_h^{(2)},$$

worin $x_h^{(1)}, x_h^{(2)}$ von den Molekülzahlen unabhängig sind, aus der Annahme, daß eine weitere »Verdünnung« keine spezifische Deformation des Mischkristalls bewirkt, d. h. daß die aus zwei aufeinanderfolgenden Verdünnungen folgenden Deformationen sich einfach addieren.

Für die Energie U wird der entsprechende Ansatz

$$(2) \quad U = n_1 U^{(1)} + n_2 U^{(2)}$$

dadurch gerechtfertigt, daß eine weitere Verdünnung auch keine spezifische Wärmetönung hervorruft.

Für eine Änderung der Entropie S bei konstanten n_1, n_2 gilt nun

$$(3) \quad dS = \frac{dU - \sum_h X_h dx_h}{T},$$

wobei

$$X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_z, Z_z = X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$$

die Komponenten des am Volumelement angreifenden Spannungstensors sind, also wegen (1), (2)

$$(4) \quad dS = n_1 \frac{dU^{(1)} - \sum_h X_h dx_h^{(1)}}{T} + n_2 \frac{dU^{(2)} - \sum_h X_h dx_h^{(2)}}{T}.$$

Da die Größen $U^{(1)}, U^{(2)}, x_h^{(1)}, x_h^{(2)}$ wohl von T, X_h , nicht aber von n_1, n_2 abhängen, so müssen in (4) die Koeffizienten von n_1, n_2 auch einzeln vollständige Differenziale sein:

$$(5) \quad dS_1 = \frac{dU^{(1)} - \sum_h X_h dx_h^{(1)}}{T}, \quad dS_2 = \frac{dU^{(2)} - \sum_h X_h dx_h^{(2)}}{T}.$$

d. h. also

$$(6) \quad dS = n_1 dS_1 + n_2 dS_2,$$

und hieraus

$$(7) \quad S = n_1 S_1 + n_2 S_2 + C.$$

Die Konstante C kann nicht von X_h , T , dagegen von n_1 , n_2 abhängen. Um dieselbe zu berechnen, benützen wir den der Theorie der verdünnten Lösungen entnommenen Gedanken, wonach durch gehörige Steigerung der Temperatur und Verringerung der Spannungen das System in ein Gemisch idealer Gase übergehen muß. Daß diese Annahme unter allen Umständen berechtigt ist, trotzdem der Vorgang nicht realisierbar zu sein braucht, ist begründet bei Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. 1911 § 254. Da die Konstante C unabhängig von T , X_h ist, so hat sie in diesem Zustand denselben Wert und ist aus der Thermodynamik idealer Gase bekannt:

$$(8) \quad C = n_1 \left(k_1 - R \log \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \left(k_2 - R \log \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right).$$

k_1 , k_2 sind konstant und R die Gaskonstante. Setzen wir

$$(9) \quad \frac{n_1}{n_1 + n_2} = c_1 \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = c_2,$$

so wird

$$(10) \quad S = n_1 (S_1 + k_1 - R \log c_1) + n_2 (S_2 + k_2 - R \log c_2).$$

Setzt man schließlich

$$(11) \quad \begin{cases} -S_1 - k_1 + \frac{U^{(1)} - \sum_h X_h dx_h^{(1)}}{T} = \varphi_1, \\ -S_2 - k_2 + \frac{U^{(2)} - \sum_h X_h dx_h^{(2)}}{T} = \varphi_2, \end{cases}$$

und führt die bekannten thermodynamischen Potentiale ein¹⁾:

$$\xi = U - TS$$

$$\zeta = \xi + \sum_{h=1}^6 X_h x_h$$

$$\Phi = \frac{\zeta}{T},$$

so folgt

$$(12) \quad \Phi = \frac{\zeta}{T} = n_1(\varphi_1 + R \log c_1) + n_2(\varphi_2 + R \log c_2).$$

Nehmen wir nun an, es sei in unserem System eine Zustandsänderung bei konstanten T , X_h ($h = 1, 2, \dots, 6$) möglich derart, daß sich die Moleküllzahlen n_1 , n_2 um δn_1 , δn_2 ändern, wobei nach (5) § 13

$$(13) \quad \delta n_1 : \delta n_2 = \nu_1 : \nu_2.$$

Dann besteht ihr gegenüber Gleichgewicht, wenn bei konstanten T , X_h

$$(14) \quad \delta \Phi = 0 \quad \text{oder} \quad \delta \zeta = 0$$

also nach (12), wenn

$$(15) \quad (\varphi_1 + R \log c_1) \delta n_1 + (\varphi_2 + R \log c_2) \delta n_2 \\ + n_1 \delta(\varphi_1 + R \log c_1) + n_2 \delta(\varphi_2 + R \log c_2) = 0$$

ist. Nun sind die Größen (11) nur von T , X_h abhängig, also ist

$$(16) \quad \delta \varphi_1 = \delta \varphi_2 = 0.$$

Ferner ist nach (9)

$$(17) \quad n_1 \delta \log c_1 + n_2 \delta \log c_2 = (n_1 + n_2)(\delta c_1 + \delta c_2).$$

Es ist aber außerdem

$$(18) \quad c_1 + c_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 1, \quad \text{also} \quad \delta c_1 + \delta c_2 = 0.$$

¹⁾ Vgl. Ann. d. Phys. 46. 393 ff. 1915, § 2.

Somit ist auch

$$(19) \quad n_1 \delta \log c_1 + n_2 \delta \log c_2 = 0 .$$

(15) lautet jetzt mit Hilfe von (13):

$$(20) \quad \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 = - \frac{1}{R} (\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2) .$$

Die rechts stehende Größe ist nur von T , X_h abhängig; wir setzen sie

$$(21) \quad - \frac{1}{R} (\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2) = \log K .$$

Die Abhängigkeit zwischen K und T ergibt sich aus

$$(22) \quad \frac{\partial \log K}{\partial T} = - \frac{1}{R} \left(\nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right) .$$

Wir machen nun das System zu einem zweiparametrischen, indem wir alle Kräfte X_h ($h = 1, 2, \dots, 6$) außer einer, X_i , festhalten. Wegen (11) ist dann bei irgend einer unendlich kleinen Änderung von T und X_i (während alle X_h ($h \neq i$) konstant gehalten werden):

$$(23) \quad d\varphi_1 = - dS_1 + \frac{dU^{(1)} - (\sum_h X_h d x_h^{(1)}) - x_i^{(1)} dX_i}{T} - \frac{U^{(1)} - (\sum_h X_h x_h^{(1)})}{T^2} dT ,$$

$$(24) \quad d\varphi_2 = - dS_2 + \frac{dU^{(2)} - (\sum_h X_h d x_h^{(2)}) - x_i^{(2)} dX_i}{T} - \frac{U^{(2)} - (\sum_h X_h x_h^{(2)})}{T^2} dT .$$

Also gilt wegen (5):

$$(25) \quad \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} \right)_{X_i} = - \frac{U^{(1)} - \sum_h X_h x_h^{(1)}}{T^2} , \quad \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial T} \right)_{X_i} = - \frac{U^{(2)} - \sum_h X_h x_h^{(2)}}{T^2} .$$

Daher folgt nach (22), (23), (24)

$$(26) \quad \left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_{X_i} = \frac{1}{RT^2} (\nu_1 U^{(1)} + \nu_2 U^{(2)}) - \sum_h X_h (\nu_1 x_h^{(1)} + \nu_2 x_h^{(2)}) .$$

Wegen (1) ist $\nu_1 x_k^{(1)} + \nu_2 x_k^{(2)}$ die Änderung der Deformationsgröße x_k und wegen (2) $\nu_1 U^{(1)} + \nu_2 U^{(2)}$ die Änderung der Energie U , beide im Falle die Variation (13) bei konstanten T, X_i vor sich geht. Die bei diesem Prozeß von außen zugeführte Wärme q ist demnach

$$(27) \quad q = \nu_1 U^{(1)} + \nu_2 U^{(2)} - \sum_k X_k (\nu_1 x_k^{(1)} + \nu_2 x_k^{(2)}) ,$$

und bei Dissoziation eines Moleküls erster Art ist die nötige Wärmezufuhr

$$(28) \quad r = \frac{1}{\nu_1} (\nu_1 U^{(1)} + \nu_2 U^{(2)}) - \frac{1}{\nu_1} \sum_k X_k (\nu_1 x_k^{(1)} + \nu_2 x_k^{(2)}) .$$

Somit wird (22):

$$(29) \quad \left(\frac{\partial \log K}{\partial T} \right)_{X_i} = \frac{\nu_1 r}{RT^2} .$$

Da das System eine verdünnte Lösung ist, so ist $c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ nahezu = 1, also in (20) $\log c_1$ zu vernachlässigen. Die Gleichung lautet also

$$(30) \quad \nu_2 \log c_2 = \log K ,$$

und wegen (29) ist

$$(31) \quad \nu_2 \left(\frac{\partial \log c_2}{\partial T} \right)_{X_i} = \frac{\nu_1 r}{RT^2} .$$

Da nach (9) nahezu $\mu = c_2$, so gilt

$$(32) \quad \frac{\nu_2}{\nu_1} \left(\frac{\partial \log \mu}{\partial T} \right)_{X_i} = \frac{r}{RT^2}$$

oder

$$(33) \quad d\mu = \frac{\nu_1 r \mu}{\nu_2 RT^2} dT .$$

Diese Gleichung wurde schon in (6) § 13 benützt.

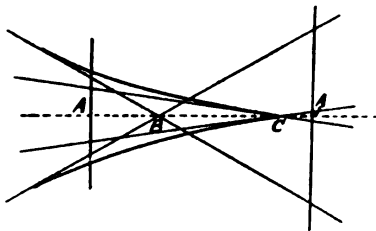


Fig. 1.

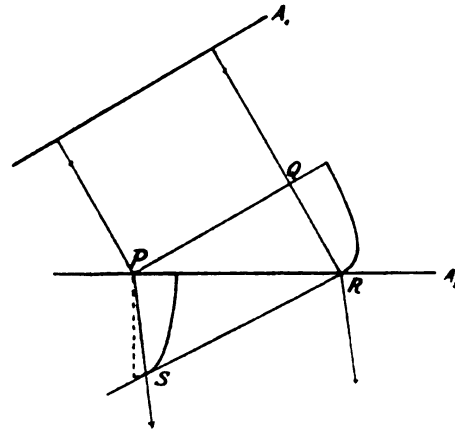


Fig. 2.

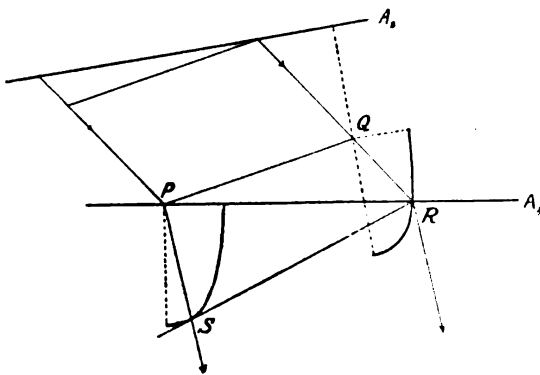


Fig. 3.

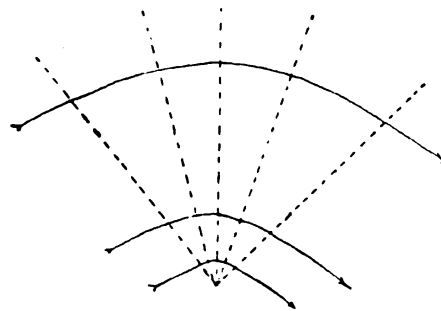


Fig. 4.

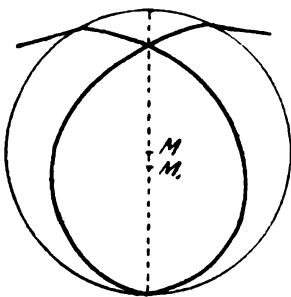


Fig. 5.

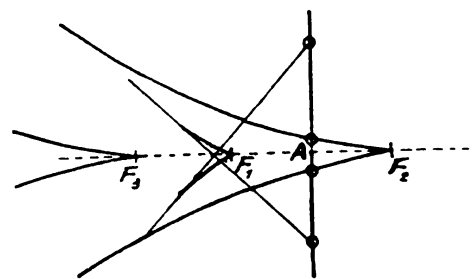


Fig. 6.

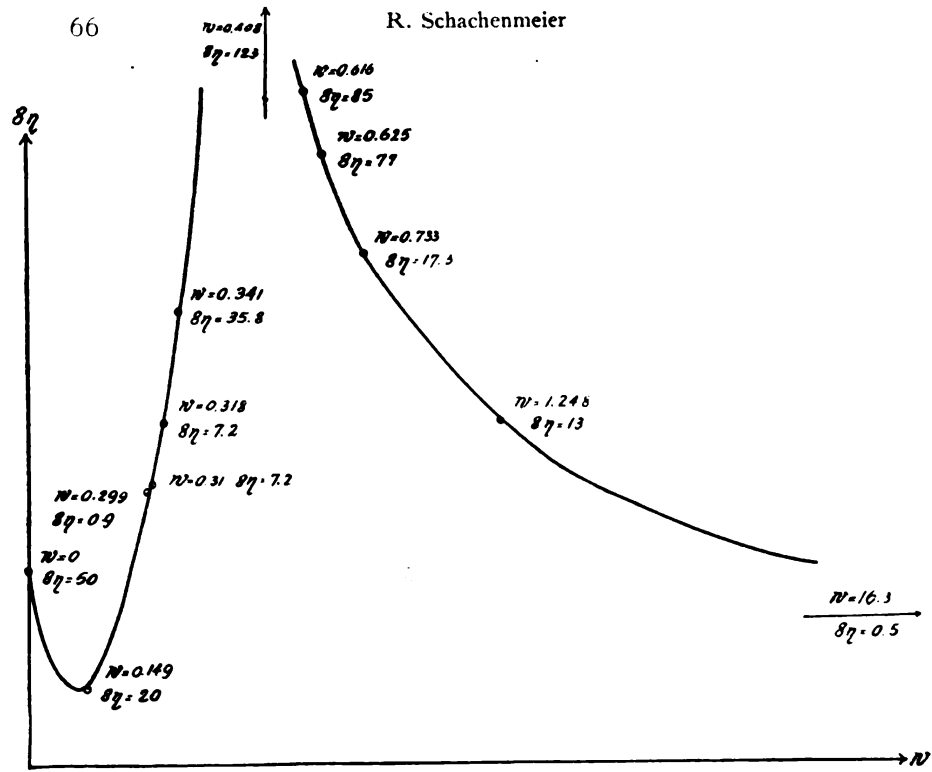


Fig. 7.

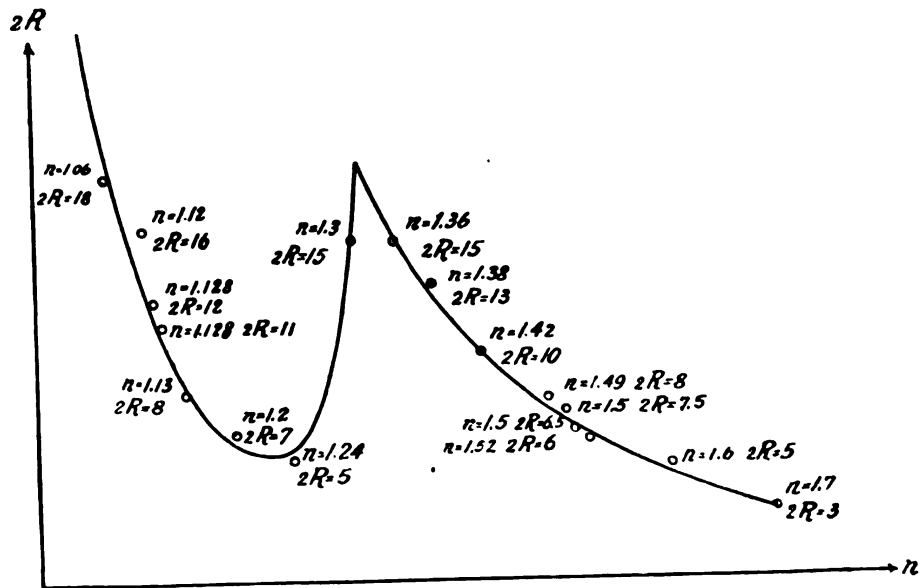


Fig. 8.

Die Hypothese von Prout über das Urelement.¹

Von Max E. Lembert.

(Einleitung — geschichtlicher Rückblick — das periodische System — die Radioaktivität — die Atomistik — Schluß.)

So weit wir den menschlichen Forschungsgeist geschichtlich zurückverfolgen können, finden wir ihn in allen Kulturperioden bemüht, die verwirrende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf einen gemeinsamen Urgrund, auf wenige oder einen einzigen Urstoff als Baustein aller Materie zurückzuführen. Wenn man von den rein mystischen Ansichten der primitiven Völker absieht, denen das Feuer oder das Wasser als dieser Urstoff erschien, so sieht man gerade von den ersten Anfängen naturwissenschaftlicher Erkenntnis, etwa von Anaximander und Empedokles an, dieses Bedürfnis nach einer ordnenden Einheit der Materie klarer hervortreten, das sich bei Platon zu der Annahme verdichtete, daß eine *prima materia*, eine *πρωτη ύλη*, das gemeinsame Substrat aller Elemente und Verbindungen bilde. Auch Aristoteles und die spätere jonische Schule haben ihre vier Elemente ausdrücklich als die nur verschieden kombinierten Eigenschaften (kalt, warm, feucht trocken) einer einzigen Ursubstanz beschrieben. Seitdem ist durch alle Fortschritte und Irrtümer hindurch, durch die alexandrinischen und arabischen Alchimisten, durch die Jugendjahre der wissenschaftlichen Chemie bis auf den heutigen Tag jene Forderung nach einem „Prothyl“ aller Materie wie eine Verheißung mitgewandert, weil man nur von ihr einen klärenden Lichtstrahl in chemische Vorgänge erhoffen konnte.

¹ Habilitationsvortrag, gehalten am 5. Juni 1920 an der Techn. Hochschule in Karlsruhe.

Die letzten Zusammenhänge der Stoffe miteinander sind der chemischen Kenntnis freilich auch heute noch recht verborgen; für sie blieb das Atom der einzelnen Elemente der unentbehrliche, unantastbare Baustein. Erst durch die letzten Erfolge der Forschung dürfen wir uns an der Schwelle zu neuen Einblicken fühlen, die auch der Chemie bereits Neuland zu erobern beginnen. Freilich haften auch diesen modernen Vorstellungen noch verschiedene Hypothesen an, die immer wieder auf das Urelement hinauslaufen.

Seit den etwa 150 Jahren, in denen wir von Chemie als einer exakten Wissenschaft reden können, knüpft sich der geschichtliche Faden des Urstoffproblems an den Namen des Engländers Prout, welcher die uns bekannteste Hypothese über das Prothyl aufstellte, und zwar in folgender Form:

Setzt man das Verbindungsgewicht² des leichtesten Elements unserer Erdkruste, des Wasserstoffs (H), willkürlich gleich 1 und bezieht die Verbindungsgewichte der anderen Elemente auf ihn als Einheit, so erhält man nahezu ganze Zahlen. Darnach könnten die Elemente Vielfache (Polymere) des Wasserstoffs und dieser selbst etwa jene Urmaterie vorstellen. Diese kühne Hypothese können wir nun, da wir seitdem über 100 Jahre lang Erfahrungen sammeln konnten, an diesen prüfen, ergänzen und mit unseren jüngsten Hypothesen vergleichen. Wir werden dabei sehen, daß die Proutsche Hypothese, wohl zehnmal zum Tode verurteilt, doch immer wieder ihre Ansprüche erhob und soviel gesunden Kern enthält, daß sie fortbestand und heute, in einer kleinen Abänderung, sogar als glänzend gerechtfertigt gelten kann.

Um die Kühnheit von Prouts Hypothese und deren Wirkung auf die Zeitgenossen verstehen zu können, muß man sich jenes Zeitalter chemischer Forschung kurz vergegenwärtigen.

Die Phlogiston-Hypothese war durch Lavoisier eben erst zur Strecke gebracht worden, und Daltons Atomtheorie kämpfte um ihre Anerkennung. Nun hatte zwar Dalton selbst, der seinen Atomen verschiedenes Gewicht und Größe zuschrieb, deren Verbindungsgewichte ebenfalls auf Wasserstoff als Einheit bezogen, ohne indessen zu Beginn seiner Arbeiten die Atomgewichte (A.G.) der

² Das Verbindungsgewicht (V.G.) bezeichnet hier die kleinste Gewichtsmenge eines Elementes, die sich mit einem Gramm-Atom Wasserstoff verbindet.

schwereren Elemente als Vielfache des kleinsten zu betrachten. Seine erste Tabelle vom Jahre 1804 (Tabelle 1) gibt für das V.G. von Sauer-

Tabelle 1.

Element	V.G.
Wasserstoff	1
Kohlenstoff	5
Stickstoff	5
Sauerstoff	6,5

stoff einen Dezimalbruch an. Später hat er alle V.G. als ganze Zahlen angeführt, ohne sich jedoch darüber auszusprechen, ob dies in bestimmter Absicht oder mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit seiner Werte geschehen war. In jener Zeit war das Interesse am Zahlenwert der stöchiometrischen Verbindungsgewichte und deren ganzen Vielfachen viel lebhafter als das an den Beziehungen der A.G. zueinander.

Dank den gediegenen Arbeiten eines Wollaston und besonders des großen Berzelius kannte man um das Jahr 1815 die Verbindungsgewichte von etwa 36 Elementen, die keineswegs alle ganzzahlige Vielfache des Wasserstoffs waren. Da erschienen in diesem und im folgenden Jahre zwei anonyme Veröffentlichungen, in deren erster an Hand einiger Verbindungsgewichte (Tabelle 2) die Behauptung aufgestellt wurde, die Atomgewichte der Elemente seien, auf $H = 1$ bezogen, durch ganze Zahlen ausdrückbar, d. h. Vielfache vom A.G. des leichtesten Elementes. In der folgen-

Tabelle 2.

Element	Dichte	Verbindungs- gewicht	Element	Dichte	Verbindungs- gewicht
H	1	1	Na	24	24
C	6	6	Fe	28	28
N	14	14	Zn	32	32
P	14	14	Cl	36	36
O	16	8	K	40	40
S	16	16	Ba	70	70
Ca	20	20	J	124	124

den Arbeit findet sich dann der bedeutsame Satz: „Wenn die mitgeteilte Ansicht richtig ist, so können wir fast das *πρωτη ὄλη* der Alten als durch den Wasserstoff verwirklicht annehmen eine übrigens gar nicht neue Ansicht“

Als Verfasser dieser Aufsehen erregenden Schriften bekannte sich später ein englischer Arzt, W. Prout. Er verbindet seine Hypothese bewußt mit denen der erwähnten Alchimisten und Neuplatoniker, jedoch ist er der erste, welcher ein chemisch definiertes Element zur prima materia erhebt.

Seine Hypothese besteht, wie ihre Veröffentlichung, aus zwei Teilen, die auch im folgenden getrennt betrachtet werden, nämlich:

1. Ganzzahligkeit der auf $H = 1$ bezogenen A.G., aller Elemente,
2. Wasserstoff als der Baustein der schwereren Atome.

Als Prout diese Hypothesen aufstellte, besaß er nicht einmal zur ersten eigenes Versuchsmaterial, sondern entlehnte es, z. T. recht willkürlich, den Ergebnissen Gay-Lussacs. In den meisten Darstellungen der Geschichte der Chemie wird Prout deshalb als ungründlich hingestellt, und seine Hypothese mehr als literarisches denn wissenschaftliches Ereignis gewertet. Die Gerechtigkeit muß ihm aber zubilligen, daß er später viele, wenn auch mangelhafte Versuche angestellt hat, um seine Behauptungen zu stützen.

Verschiedene namhafte Chemiker, vor allen der ältere Thomson, nahmen sich der Hypothese an. Diesem allerdings wurde sie zum Verhängnis, indem er, dessen frühere Versuche nicht für eine Ganzzahligkeit der A.G. sprachen, aus Begeisterung für die Hypothese in ihr ein Naturgesetz vermutete und sie durch zahlreiche, aber nicht vorurteilsfreie A.G.-Bestimmungen zu beweisen suchte. Auch L. Gmelin neigte der Proutschen Hypothese zu und besprach sie in seinem Handbuche günstig, führte auch die „Mischungsgewichte“ der Elemente möglichst ganzzahlig an, wozu er 1827 nach den Ergebnissen von Berzelius nicht mehr berechtigt war. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß der Deutsche Meinecke, offenbar unabhängig von Prout, zwei Jahre nach diesem eine ähnliche Anschauung vertrat, ohne sie indes näher zu begründen.

Der blinde Eifer von Prouts Anhängern schadete der Hypothese mehr als er sie förderte. Berzelius, damals die oberste Instanz aller chemischen Fragen, unternahm vorurteilsfrei eine besonders gründliche Bestimmung des V.G. des Kohlenstoffs, wobei er allerdings den zu hohen Wert 6,12 statt 6,0 erhielt, aber

auch spätere Versuche führten ihn zu einer immer entschiedeneren Ablehnung der Proutschen Ansicht.

Um dieselbe Zeit verblaßte auch in ihrem Vaterlande ihr Stern durch die sorgfältige Analytik Turners, der sie 1832 als mit den besten Analysen unvereinbar erklärte. Somit schien ihr Schicksal schon damals besiegelt, als um 1840 Dumas in Bestätigung Liebigscher Versuche für Kohlenstoff das V.G. 6,00 und bald darauf für Stickstoff 14,00 und Sauerstoff 16,00, alle auf $H = 1$ bezogen, fand. Freilich ergaben dieselben genauen Methoden, vor allem später in den Händen von Marignac und Stas, für andere Elemente mit gleicher Schärfe Werte, die nicht ganzzahlig waren. Und nach einigen schwachen Versuchen, die Einheit des Urelements auf 0,5 oder 0,25 zu erniedrigen (wodurch nur die Wahrscheinlichkeit der Zahlenbeziehungen, aber nicht die Glaubwürdigkeit der Hypothese wuchs), sprach Stas 1867 die allgemeine Ansicht aus, wenn er sagte: „Somit hielt ich die Proutsche Hypothese für eine reine Einbildung und betrachtete alle für unzerlegbar geltenden Körper als voneinander verschiedene Wesen, die keine einfachen Gewichtsbeziehungen zeigten.“

Damit schien eigentlich mit dem ersten Teil der Hypothese sie selbst erledigt. Zwar tauchte sie, besonders in ihrem zweiten Teil, hier und da in spekulativen Köpfen wieder auf, aber solange keine neue Idee hinzukam, die neue Experimente verlangte, blieb sie selbst durch das Experiment widerlegt. Drei Ideen haben im Laufe der letzten 50 Jahre befruchtend und entscheidend auf die Hypothese Prouts eingewirkt, das periodische oder natürliche System der Elemente, die Theorie des radioaktiven Zerfalls und neuerdings die Atomistik.

Hatten bisher die Anhänger Prouts nur für den ersten Teil der Hypothese Material liefern können, so kam durch die Aufstellung des periodischen Systems (P.S.) um das Jahr 1865 ein ganz neuer Lichtstrahl auf ihren zweiten Teil, den Aufbau der schwereren Elemente aus Wasserstoff, da dieses auf die nachbarlichen und verwandtschaftlichen Beziehungen in den Eigenschaften chemischer Elemente hinwies.

Die Aufstellung des P.S. durch Newlands, Lothar Meyer und besonders Mendelejeff geschah rein auf Grund der fortlaufenden A.G., ohne deren zahlenmäßiges Verhältnis in verwandten Gruppen

auszuwerten, wie dies etwa Döbereiner versucht hatte. Zunächst schien somit keine unmittelbare Beziehung zur Prout'schen Hypothese gegeben. Indessen kann man sich beim Studium der ungeheuren Literatur über das P.S. von den ersten Arbeiten an nicht dem Eindruck verschließen, daß fast alle Autoren, wenn auch nur verblümt oder stillschweigend, aus seinen Gesetzmäßigkeiten die Folgerung gezogen haben, die Elemente hätten sich in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte oder sonstwie aus- oder nacheinander entwickelt. So sagt W. Ostwald einmal: „Wenn die Eigenschaften der Elemente sich als Funktionen der A.G. erweisen, so liegt es nahe, in diesen auch die Ursachen jener zu suchen, und daher läßt sich die Vorstellung von einer einheitlichen Urmaterie nicht von der Hand weisen.“

So enge indessen dieses Problem der „Evolution der Materie“ mit der Prout'schen Hypothese zusammenhängt, so stellt es doch eine wesentliche Verallgemeinerung derselben dar und kommt für uns nur soweit in Betracht, als der Wasserstoff als Urmaterie darin waltet.³ Diese unsere Hypothese im engeren Sinne zog aus dem P.S. reichlich Nahrung, denn dieses brachte gerade den Wasserstoff zu besonderem Ansehen. Zunächst war er nämlich, und nur er, im P.S. der üblichen⁴ Anordnung nicht oder nur gewaltsam unterzubringen. Mendelejeff stellte ihn über die Alkalimetalle, da er, wie diese, streng einwertig war und analoge Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen aufwies. Man findet ihn bald über der Untergruppe Ia oder Ib, bald unentschieden in der Mitte. Masson u. a. stellten ihn über die Halogene, was in neuerer Zeit verschiedene Fürsprecher gefunden hat wegen der Analogie der Hydride mit den Halogeniden.⁵

³ So muß von den geistreichen Ausführungen eines Crookes über die Entwicklung der chemischen Elemente aus einem Urstoff und gewissen Metaelementen abgesehen werden; ebenso von denen Preyers, der die Elemente der ersten Horizontalreihe im P.S. als erste Generation eines Stammbaumes betrachtete, der die schwereren verwandten Elemente erzeugt; daß diese ersten Generationen selbst aus Wasserstoff „verdichtet“ sein könnten, wird nur gestreift. Die eigenartigste und bis heute noch nicht gerichtete Annahme dieser Art stammt von Nicholson, der neben bzw. anstatt Wasserstoff sechs andere Elemente, wie Nebulium, Coronium, Archonium und Protowasserstoff zum Aufbau der schwereren Atome verwendet. Er vermochte sogar ihre Spektrallinien zu berechnen, deren Wellenlängen sich für das in der Sonnencorona nachgewiesene Coronium überraschend genau bestätigten.

⁴ Vgl. jedes Lehrbuch der Chemie.

⁵ Vgl. z. B. Nernst, Z. f. Elektroch. 26, 323 (1920).

L. Meyer und Retgers ließen den Wasserstoff ganz weg, letzterer, wie er sagte, „bequemlichkeitshalber“, ersterer mit tieferem Verständnis: „weil er eine Ausnahmestellung zu beanspruchen scheint“. Jetzt steht er meist einsam über oder neben dem eigentlichen System wie ein nicht geladener Gast.

Seine Sonderstellung hat aber auch noch andere Gründe. Zufällig war er von Dalton zur Einheit gewählt worden, weil er das kleinste bekannte A.G. besaß. Dies hat er auch heute noch. Chemisch läßt sich seine Eigenart etwa dadurch kennzeichnen, daß er ausgesprochen metallische Eigenschaften mit fast ebenso stark ausgesprochenen nichtmetallischen vereinigt, m. a. W., daß er sich sowohl elektropositiv wie elektronegativ zu betätigen vermag.

Eine sehr eigenartige Begründung hat Sir Lockyer vor etwa 40 Jahren gegeben. Die Spektren der heißesten Sterne scheinen darauf hinzudeuten, daß sie hauptsächlich aus Wasserstoff bestehen, während weniger heiße die H-Linien nur geschwächt und von denen anderer Elemente begleitet ausstrahlen. Daraus entnahm Lockyer, daß alle Elemente bei sehr hohen Temperaturen in Wasserstoff zerfallen. Diese Idee wurde von Mills und neuerdings von C. Schmidt u. a. aufgegriffen, die den Wasserstoff als Überbleibsel einer abgelaufenen Entwicklungsperiode betrachten, „als kosmischen Fremdling unter den irdischen Elementen“. In neuester Zeit ist freilich diese Hypothese recht unwahrscheinlich geworden.⁶

Alle diese und ähnliche Hypothesen beschäftigten sich nur mit dem zweiten Teil der Prout'schen Hypothese ohne die Ganz-zahligkeit der auf Wasserstoff bezogenen A.G. der Elemente zu berücksichtigen. Hierüber sind von sehr zahlreichen anderen Forschern Deutungs- und Vermittlungsversuche gemacht worden, die immer wieder von der unleugbaren Tatsache ausgingen, daß für die Basis $O = 16$ ganze Zahlen in den A.G. auffällig häufig sind. Die verschiedenen Autoren rechnen dabei oft recht willkürlich und kommen zu Formeln, die durch keine rechte Vorstellung erklärlich werden, wie z. B. die von

$$\text{Mills} \quad \text{A.G.} = m \cdot 15 - 15 \binom{15}{16},$$

$$\text{Stoney} \quad \text{A.G.} = 0,785 \cdot \log(m \cdot a) \quad (\log a = 1,986),$$

$$\text{J. Thomson} \quad \text{A.G.} = m + n \cdot a \quad (a = 0,012), \quad \text{und neuerdings}$$

$$\text{Bilecki} \quad \text{A.G.} = 1,86 \cdot m,$$

⁶ Vgl. J. Eggert, Phys. Zeitschr. 20, 570 (1919).

worin m und n ganze Zahlen bedeuten. Wir werden aber später sehen, daß diese Formeln alle nur zufällige Treffer geben können, weshalb wir nicht näher darauf einzugehen brauchen.

Lothar Meyer, dessen Wort uns hier besonders viel gilt, schreibt in seinem letzten Werk (1896), es sei denkbar, daß die Atome der Elemente aus einer Urmaterie, vielleicht Wasserstoff, zusammengesetzt seien, daß aber ihre Gewichte deshalb nicht als Vielfache voneinander erscheinen, weil außer diesen Teilchen noch größere oder geringere Mengen der vielleicht nicht gewichtlosen Materie mit eingehen, die den Weltraum erfüllt und gewöhnlich Äther genannt wird. Wir werden bald sehen, daß Meyer hiermit einen wirklichen Grund für die Abweichungen der A.G. von ganzen Zahlen geahnt hat, den uns erst das Relativitätsprinzip von Einstein aufgeklärt hat.

Einen wirklich neuen Gesichtspunkt zur Klärung dieser Zahlenbeziehungen verdanken wir Rydberg; nachdem schon Lorenz 1896 in seiner sog. Zwillingsregel zum Ausdruck brachte, daß die Elemente die Neigung besitzen, sich in benachbarten Paaren über die A.G.-Reihe zu verteilen, wie BC, FNe, NaMg, AlSi, PS usw., zeigte der jüngst verstorbene Rydberg, daß sich die ganzen Zahlen der A.G. besonders häufig den beiden Formeln $4n$ und $4n - 1$ nähern, worin n ganze Zahlen sind. Man erhält so in Abständen von je 4 Einheiten des A.G. 2 Reihen von Elementen, wobei die mit geradzahligem A.G. bei He, die ungeraden bei Li beginnen (Tabelle 3). Die dort statt der Zahlen $4n$ und $4n - 1$ erscheinenden

Tabelle 3.

Element	O.Z.	Atomgewicht		Differenz	Element	O.Z.	Atomgewicht		Differenz
		berechn.	gefunden				berechn.	gefunden	
He	2	4.00	4.00	0.00	Li	3	7.00	6.94	-0.06
Be	4	8.00	9.1	+1.1	B	5	11.00	11.0	0.0
C	6	12.00	12.00	0.00	N	7	15.00	14.01	-1.0
O	8	16.00	16.00	0.00	F	9	19.00	19.0	0.0
Ne	10	20.00	(20.2)	(+0.2)	Na	11	23.00	23.00	0.00
Mg	12	24.00	24.32	+0.32	Al	15	27.00	27.1	+0.1
Si	14	28.00	28.3	+0.3	P	17	31.00	31.04	+0.04
S	16	32.00	32.06	+0.06					

Zahlenreihen, in denen $n = \frac{1}{2}$ zu setzen ist, ergeben die sog. Ordnungszahlen O.Z., welche hier vorerst lediglich die Zahl bedeuten.

die jedem Element zukommt, wenn es von $H = 1$ an nach steigendem A.G. fortlaufend numeriert wird. Harkins und Wilson, die sich auch mit dieser Regelmäßigkeit beschäftigten, schlugen neuerdings ohne Kenntnis der Rydbergschen Formel eine gemeinsame Formel vor, in welcher der Klammerausdruck für gerade n verschwindet:

$$\text{A.G.} = 4n - \left\{ \frac{1}{2} + [(-1)^{n-1} \cdot \frac{1}{2}] \right\}.$$

Strutt und andere Forscher verglichen die Wahrscheinlichkeit der ganzen Zahlen mit ihrer praktischen Häufigkeit und fanden die letztere viel größer als die berechnete. Selbst mit modernsten mathematischen Methoden findet v. Mises die Wahrscheinlichkeitsdichte der Ganzzahligkeit mehr als 9mal so groß als den betreffenden Durchschnittswert.

Zusammenfassend läßt sich über den ersten Teil der Proutschen Hypothese im Hinblick auf das von allen Deutungen befreite Zahlenmaterial etwa folgendes sagen:

1. Die Häufigkeit ganzer Zahlen überwiegt die Wahrscheinlichkeit,
2. die ganzen Zahlen nähern sich auffällig den Werten $4n$ und $4n-1$.

Für diese zwei empirisch gefundenen Angaben werden sich von anderer Seite her kräftige Stützen ergeben. —

Die Entdeckung Ramsays von der Heliumerzeugung radioaktiver Stoffe hat nicht nur das Axiom von der Unzerstörbarkeit der Elemente ins Wanken gebracht, sondern gleichzeitig den Beweis für Rutherfords Theorie radioaktiver Zerfallsprozesse geliefert, nach welcher bekanntlich aus einem Element unter Strahlenausendung ein anderes entstehen sollte. Nun lag es auch für den, der Prouts Hypothese fernstand, mehr als nahe, diesen selbsttätigen und nachweislichen Abbau schwerer Elemente zu leichteren in eine Theorie des Aufbaues leichterer zu schwereren Elementen umzukehren und in den Abbauprodukten nach einer Urmaterie zu suchen. Die einfachsten nachweisbaren Bausteine waren die beim Zerfall ausgeschleuderten α -Strahlen (doppelt positiv geladene Heliumatome) und die β -Strahlen (negative Elektronen). Letztere konnten infolge ihrer sehr geringen Masse, besonders aber wegen ihrer negativen Ladung nicht die ausschließlichen Bestandteile der

neutralen Atome sein. Das Hauptaugenmerk wandte sich daher dem Helium zu, das man allgemein als Bestandteil schwererer Atome in deren Innerem fertig vorgebildet annahm. Bei seiner Ausschleuderung aus einem Atom (z. B. Radium) mußte dieses einen Massenverlust von 4 Einheiten des A.G. erleiden, die so entstandene Radiumemanation durch α -Strahlung wiederum 4 Einheiten, usw. Dies wirft ein sehr überraschendes Licht auf die zwei Elementenreihen unserer Tabelle 4, deren A.G. ja um je 4 Einheiten abgestuft sind.

Noch klarer, und zu einer Extrapolation auf die leichteren Elemente verlockend, kam dies zum Ausdruck, als es 1913 Fajans und Soddy gelang, sogen. Verschiebungssätze aufzustellen, vermöge deren die Einreihung der Radioelemente in das P.S. gelang. Diese lassen sich so ausdrücken, daß bei einer radioaktiven Umwandlung eines Elementes, die unter α -Strahlung erfolgt, seine Ordnungszahl sich um zwei Einheiten verringert, die Stelle im P.S. sich also um zwei nach links in eine Horizontalreihe verschiebt. So entsteht aus Ionium (IV. Gruppe) das Radium (II. Gruppe) und aus diesem Ra-Emanation (0. Gruppe) (vergl. Tabelle 4). Bei einer

Tabelle 4.

A.G.	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	A.G.
218	(Ac Em)								218
220	Th Em								220
222	Ra Em		(Ac X)						222
224			Th X						224
226		—	Ra	(Ac)	(Ra Ac)			—	226
228			Ms Th I	Ms Th I	Ra Th				228
230					Io (UY)	(Pa)			230
232					Th				232
234					U X I	U X II	U II		234
236									236
238							U I		238

β -Strahlumwandlung dagegen entspricht die Änderung des chemischen Charakters eines Elementes einer Verschiebung um eine Stelle nach rechts in einer Horizontalreihe, die Ordnungszahl erhöht sich also um eine Einheit, während das A.G. praktisch unverändert bleibt. Diese ganz unbeabsichtigte Übereinstimmung

mit Rydbergs empirischer Formel forderte fast dazu heraus, zwei genetische Reihen von Elementen anzunehmen, die sich aus He-Atomen aufbauen, wobei die eine (geradzahlige) Reihe das Helium selbst zum Stammvater habe.

Obwohl hier die Proutsche Hypothese vom Wasserstoff auf das Helium übertragen erscheint, so kann doch letzteres nicht das einzige Bauelement sein, denn das Lithium ($\text{Li} = 6,94$) kann sich nicht wohl allein aus He aufbauen. Wieder greift man hier zu dem leichtesten Element zurück und damit in den Kreis der Proutschen Hypothese. Kann Wasserstoff das Anfangsglied der Elementenreihe mit ungeraden A.G. sein, und hängen die beiden Reihen genetisch zusammen? Gibt es eine Wasserstoffumwandlung, und welcher Verschiebungssatz wäre bei ihr zu erwarten? Diese Fragen können wir heute noch nicht klar beantworten; immerhin würde die Wasserstoffumwandlung einen Massenverlust von einer Einheit des A.G. im Gefolge haben, und da die Ordnungszahl des H auch 1 ist, würde sich eine Verschiebung der Stelle im P.S. um eins nach links in einer Horizontalreihe ergeben, umgekehrt wie bei einer β -Strahlumwandlung. Die beiden Reihen $4n$ und $4n - 1$ könnten somit durch eine solche H-Umwandlung miteinander verknüpft sein, doch muß dies bis jetzt noch als recht hypothetisch gelten.⁷

Die Radioaktivität leistet aber auch für den ersten Teil unserer Hypothese wertvolle Aufschlüsse. Ordnet man mit Hilfe der genannten Verschiebungssätze die Radioelemente, angefangen mit Uran I und Thorium, in das P.S. ein, so zeigt es sich, daß man an Stelle eines Elementes ganze Gruppen — Plejaden nennt man sie — von Elementen bekommt, die alle ihrem chemischen Verhalten nach diesen Platz beanspruchen und dabei doch Unterschiede im A.G. bis zu 8 Einheiten sowie in ihren radioaktiven Eigenschaften aufweisen. Tabelle 4 zeigt die unterste Horizontalreihe des P.S. nach Unterbringung der zu ihr gehörigen Radioelemente. Eine solche Gruppe von gleichstelligen oder isotopen Elementen muß dem Chemiker bei allen Reaktionen wie ein Element erscheinen, da er sie ja nicht trennen kann, und das A.G. einer

⁷ Einen entfernten experimentellen Hinweis auf eine Wasserstoffumwandlung kann man mit Fajans in dem Befund Ramsays erblicken, der in vielen Mineralien der seltenen Erdelemente Wasserstoffgas gefunden hat. Ferner konnten Marsden und Lautsberry die Bildung von Wasserstoff bei radioaktiven Vorgängen nachweisen.

solchen Gruppe, z. B. der Thorplejade, muß einen Mittelwert ergeben, der den vorhandenen Mengenverhältnissen der Isotopen Bestandteile entspricht.

Schon 1913 hatte Fajans bei der Entdeckung der Isotopie auf die Möglichkeit hingewiesen, daß man die Abweichungen der A.G. von ganzen Zahlen auf das Vorhandensein von Isotopengemischen zurückführen könne. Dies ist auch tatsächlich für einige Glieder der Blei- und der Thorplejade experimentell festgestellt worden. Und neuerdings konnten Thomson und Aston mittels ihrer Kanalstrahlen-Analyse bei fünf anderen Elementen den Nachweis, oder wenigstens hohe Wahrscheinlichkeit erhalten, daß sie komplexe Gemische von mindestens 2 Isotopen sind, nämlich

Neon 20,2 aus 0,9 Neon (20) und 0,1 Metaneon (22),
 Chlor 35,46 aus 0,75 Chlor (35) und 0,25 Metachlor (37),
 Krypton 82,9 aus mehreren Isotopen mit A.G. zwischen 78 und 86,
 Xenon 130,2 aus mehreren Isotopen mit A.G. zwischen 128 u. 135,
 Quecksilber 200,6 aus mehreren Isotopen um das A.G. 200.

Die Isotopie läßt sich also sehr wohl für die groben Abweichungen der A.G. von Prouts erster Hypothese verantwortlich machen. Gerade das Chlor hatte bisher immer den schlagendsten Gegengrund gegen jene Forderung der Ganzzahligkeit gebildet.

Die zweite aus der Radioaktivität sich ergebende Folgerung ist von etwas feinerer Größenordnung. Der Massenverlust eines Atoms bei Aussendung eines α -Teilchens wurde vorhin zu 4,00 Einheiten, dem A.G. des He, angenommen. Das ist nicht ganz richtig. Dieses α -Teilchen fliegt mit einer sehr großen Energie aus dem Atom heraus, wobei dieses also auch noch die von jenem fortgeführte Energiemenge verliert. Nach der relativistischen Anschauung Einsteins stellt nun jede Energieform E auch eine gewisse Masse dar, und zwar $\frac{E}{c^2}$; worin c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet; für die α -Strahlenenergie berechnet, pro Umwandlung nicht ganz 0,01 AG.-Einheiten. Dieser Massenverlust durch die Energieabgabe bei radioaktiven Vorgängen, auf den zuerst Swinne aufmerksam machte, ist also für die Abweichung der A.G. von ganzen Zahlen ebenfalls von Belang. So ist das A.G. des aus Ra entstehenden Bleies nicht $225,97 - 5 \times 4,00$ (5 α -Teilchen) = 205,97, sondern es sind noch 0,03 Einheiten für die durch die Energie der α -Strahlen entführte Masse abzuziehen.

Die Radioaktivität hat somit im allgemeinen eine wesentliche Bestärkung der Prout'schen Hypothese geliefert. Sie hat deren ersten Teil der ganzzahligen A.G. in ein neues Licht gerückt durch Isotopie und energetischen Massenverlust; sie hat ferner einfache Bausteine schwerer Atome teils aufgedeckt — das Helium, — teils angedeutet — den Wasserstoff. Aber gerade diese letzte und eigentliche Frage zu beantworten, verblieb den allerjüngsten Forschungen und Theorien über den inneren Aufbau der Atome. —

Ist vielleicht das He selbst aus H aufgebaut? Wir erinnern uns an die vorhin erwähnte Ordnungszahl, die den Platz eines Elementes im P.S. bestimmt. Diese vertieft ihre ursprünglich formale Bedeutung zu einem ganz entscheidenden Merkmal des Elements, wenn wir sie mit dem Bilde vereinigen, das wir uns heute von dem Aufbau der Atome machen.

Hiermit begeben wir uns für kurze Zeit von dem Boden fester Tatsachen auf hypothetisches Gebiet, werden aber zu jenem zurückkehren ohne mehr als anschauliche Vorstellungen mitzunehmen. Nach dem heute wahrscheinlichsten Atommodell von Rutherford-Bohr besteht jedes Elementaratom aus einem positiv geladenen Kern von äußerst kleinen Dimensionen, der praktisch alle Masse des Atoms darstellt, und aus einer Anzahl von Elektronen, die um jenen Kern in bestimmten Bahnen kreisen, also ähnlich der Anordnung, die wir im großen vom Planetensystem her kennen. Die Zahl der kreisenden negativen Elektronen muß im neutralen Atom gleich der Zahl der positiven Elementarladungen des Kernes sein. Nun ist kaum mehr zu bezweifeln, daß diese Kernladungszahl (= Elektronenzahl) gleich ist der Ordnungszahl des Elements im P.S. Die Kernladungszahl ist dem Versuch zugänglich, da Moseley und später Barkla gezeigt haben, daß sie in einer sehr einfachen Beziehung zu den charakteristischen Röntgenspektren der Elemente stehen.

Das einfachste Modell eines Atoms wäre dann nach Bohr das des H mit der O.Z. 1, das man sich als einen einfach positiv geladenen Kern vorstellt, den ein Elektron umkreist. Verliert er das Elektron, so wird er zum Wasserstoffion, welches somit aus einem H-Kern besteht. Mit der O.Z. 2 hätte das He einen Kern mit doppelt positiver Ladung und 2 ihn umkreisenden Elektronen. Das α -Teilchen stellt den reinen He-Kern dar und ist, wie Geiger

zeigte, wirklich doppelt positiv geladen. Das Li bestünde dann aus dreifach positiv geladenem Kern und 3 Elektronen usw. bis zum Uran, dessen Kernladung zu 92 angenommen wird.

Wie verhält sich aber nun all dies zu unseren Atomgewichten? Wir lernen in der O.Z. ein neues beherrschendes Prinzip des P.S. kennen. Das A.G. hat seine Herrschaft in der Chemie an diese O.Z. verloren und behält nur in zweiter Linie Bedeutung, indem es zwar die Kernmasse, aber nicht das gesamte Wesen eines Elements und dessen Platz im P.S. kennzeichnet, wie schon die Tatsache der Isotopie beweist. Wir sehen auch, daß wir die Ergebnisse der Radioaktivität daraufhin nachprüfen müssen. Nicht Helium als neutrales Atom wird der im α -Strahl nachgewiesene Baustein sein, sondern der He-Kern bildet diesen.

Nun finden wir auch wieder zu der Proutischen Hypothese zurück, die wir für kurze Zeit scheinbar außer acht ließen: Ist der Heliumkern selbst aus Wasserstoffkernen aufgebaut? Sind m. a. W. die Kerne aller Atome aus denselben positiven Elementarbestandteilen zusammengesetzt, die wir schon im H-Modell vorfinden?

Den Zusammentritt von solchen Kernen gleicher Ladung, die nach den elektrostatischen Gesetzen einander abstoßen müssen, zu einem größeren Kern wird nur möglich, wenn man negative Ladungsträger hinzuzieht, durch die erstere sozusagen verkittet werden. Die Kernladungszahl wird hierdurch einfach zum algebraischen Überschuß der positiven Ladungen über die negativen und bleibt im übrigen unverändert. Nähme man an, daß der He-Kern sich aus 2 H-Kernen und einem Elektron bildet, so bekäme man für He dieselbe O.Z. 1 wie für H. Man muß also mindestens 3 H-Kerne + 1 Elektron oder 4 H-Kerne + 2 Elektronen zum Aufbau des He-Kernes verwenden. Nur das letztere Schema führt zu der Masse 4 des Heliums.

Aber nicht ganz genau. Treten vier H mit den Massen 1,0078 zu He zusammen, so ergibt sich unter Vernachlässigung der beiden (an Masse sehr geringen) Elektronen $4 \cdot 1,0078 = 4,031$, während das A.G. des He den genauen Wert 4,002 hat. Die 4 H-Kerne scheinen also beim Zusammentritt zu einem He-Kern einen Massenverlust von 0,03 Einheiten oder 0,77% des A.G. zu erleiden, eine Art „Packwirkung“ (Harkins und Wilson). Nach der genannten Forderung des Relativitätsprinzips entspricht nun

dieser Massenverlust — ganz wie beim Verlust eines α - oder β -Teilchens — einer Einbuße am Energieinhalt, und zwar pro Gramm-atom He $0,03 c^2$, worin c wieder die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Um also einen solchen He-Kern wieder in H-Kerne zu zersprengen, müßte mindestens ebensoviel Energie zugeführt werden. Dies ist aber mit allen uns zugänglichen Hilfsquellen, selbst mit den stärksten α -Strahlen nicht möglich. Diese besitzen bestenfalls nur eine kinetische Energie von $0,009 c^2$, und der He-Kern, mit ihm das He-Atom, erscheint somit als genügend stabil für alle irdischen Angriffe.

Wir können somit verstehen, warum das He, obwohl es als selbständiger Baustein der Materie in den radioaktiven Vorgängen auftritt, trotzdem ein Aggregat von weiteren Bausteinen, H-Kernen plus Elektronen, sein kann, das wir nur nicht imstande sind zu zerlegen.

Aber wir dürfen sogar noch weiter extrapolieren. Wir haben nicht nur das He aus H-Kernen und die schwereren Atome aus He-Kernen — und vielleicht H-Kernen aufgebaut zu denken, sondern wir besitzen starke Anhaltspunkte, um die Kerne aller Elemente als aus H-Kernen zusammengesetzt anzunehmen. Auf Grund der modernsten A.G.-Werte haben Harkins und Wilson die Packwirkung für die ersten 27 Elemente zusammengestellt. (Tab. 5). Nimmt man mit Prout den Wasserstoff $H = 1,000$, also nicht unsere Sauerstoffbasis $O = 16,000$ als Einheit für die A.G.-Werte an, so berechnen sich diese nach Spalte 2; die Differenz gegen die nächste ganze Zahl ist absolut in Spalte 4, prozentual in Spalte 5 angegeben. Es zeigt sich hier, daß die obige Berechnung einer Massenabnahme von $0,77\%$ sich auffallend häufig wiederholt. Abweichungen sind freilich vorhanden, so bei Mg, Si, Ne, Cl; indes geben uns gerade die Fälle des Neon und des Chlor, welche als Isotopengemisch ganzzahliger Elemente ziemlich sicher nachgewiesen sind, ein Recht, derartige sichtlich vereinzelte Abweichungen zu Lasten der Isotopie zu buchen. Es bleibt eher auffällig, daß trotz dieser Komplexität vieler Elemente die Berechnung so gut stimmt. Beim Beryllium ist die Packwirkung nicht angegeben, da sein A.G. nur ungenau bekannt ist, bei Ne und Cl aus den obengenannten Gründen.

Natürlich bekommt man mit der Wasserstoffbasis $H = 1$ keine ganzzahligen A.G., da die Packwirkung dieselben immer

wieder prozentual verkleinert. Wohl aber erklärt sich für unsere gewöhnliche Sauerstoffbasis die Häufigkeit ganzer Zahlen in den A.G., da in $O = 16,000$ schon diese Packwirkung einbezogen ist:

$$16 \cdot 1.0078 = 16,125 = 16,000 + 0,77\%$$

Tabelle 5.

Element	Atomgewicht H = 1	Fehler der A.G.-Best.	Differenz gegen ganze Zahl	Prozentige Abwei- chung von ganzer Zahl
1	2	3	4	5
H	1.000	—	—	—
He	3.969	±0.002	-0.031	-0.77
Li	6.89	0.01	-0.11	-1.62
Be	9.03	0.1	—	—
B	10.91	0.05	-0.09	-0.77
C	11.91	0.005	-0.09	-0.77
N	13.90	0.005	-0.10	-0.70
O	15.88	0.002	-0.12	-0.77
F	18.85	0.05	-0.15	-0.77
Ne	20.2	?	—	—
Na	22.82	0.01	-0.18	-0.77
Mg	24.13	0.03	+0.13	+0.55
Al	26.89	0.1	-0.11	-0.40
Si	28.08	0.1	+0.08	+0.31
P	30.78	0.01	-0.22	-0.71
S	31.82	0.01	-0.18	-0.56
Cl	35.24	?	—	—
A	39.57	0.02	-0.43	-1.07
K	38.80	0.01	-0.20	-0.52
Ca	39.76	0.03	-0.24	-0.60
Sc	43.76	0.2	-0.24	-0.55
Ti	47.73	0.1	-0.27	-0.57
V	50.61	0.1	-0.39	-0.77
Cr	51.60	0.05	-0.40	-0.77
Mn	54.50	0.05	-0.50	-0.90
Fe	55.41	0.03	-0.59	-1.06
Co	58.51	0.02	-0.49	-0.83

21 Elemente (ohne Be, Mg, Si, Cl) im Mittel $-0,77\%$ „Packwirkung“.

Somit haben wir mit dieser Basis einen für die Proutsche Hypothese besonders glücklichen Griff getan, indem wir den sich (in Tabelle 5) normal verhaltenden Sauerstoff und somit jene letzte Einheit der Materie zugrunde legten, den Wasserstoffkern, der auch den richtigen Kern in Prouts gewagter Hypothese darstellt.

Diese Hypothese können wir somit nach dem heutigen Stande unseres Wissens umformen zu der dualistischen Gestalt:

Es ist wahrscheinlich, daß sich alle Materie aus Wasserstoffkernen und aus Elektronen aufbaut.

Aber wir haben sogar mehr als eine bloße Wahrscheinlichkeit, nämlich etwas, das einem Beweis schon recht nahekommt. Es wurde vorhin die Stabilität des He-Kernes berechnet, der sich aus 4 H-Kernen zusammenfügt, und keine weitere Annahme über Struktur oder sonstiges dabei vorausgesetzt. Rechnet man mit Sommerfeld auf dieselbe Weise die Stabilität der anderen Elemente durch, so bekommt man aus dem Kohlenstoff mit 12,002 plus 2 H-Kernen für Stickstoff den A.G.-Wert 14,017, während der Stickstoff in Wirklichkeit ein A.G. von nur 14,008 besitzt. Der Unterschied in der Masse beträgt $-0,009$ Einheiten, was einen Energieverlust von $0,009 c^2$ bedeutet. Dies ist aber genau dieselbe Zahl, die wir vorhin (S. 81) für die Energie der schnellsten α -Strahlen erhielten.

Nun hat Rutherford (in anderer Absicht) den Stickstoff mit den stärksten α -Strahlen bombardiert und Ergebnisse erhalten, die nicht wohl anders zu deuten sind, als daß aus dem Kern des Stickstoffatoms tatsächlich leichte Teilchen von der Masse 1 herausgeschleudert, -geschossen werden. Wenn hier also zum ersten Male nicht Helium, sondern Wasserstoff als Baustein eines Atoms aufzutreten scheint, so wäre damit Prouts Hypothese vom Urelement Wasserstoff experimentell bewiesen, und wir hätten gleichzeitig den Fall einer Atomzerlegung auf künstlichem Wege vor uns, wie es die Alchimisten geträumt hatten.

Wir haben nun die Wege und Irrwege der Proutschen Hypothese durch die Wissenschaft der letzten 100 Jahre verfolgt und sehen sie heute von der Chemie Abschied nehmen, um in dem Atomkern, dem Bereich der Physik, zu verschwinden. Wir können ihr bei ihrem Scheiden für manche Anregung danken, denn sie hat, gerade durch ihre Hartnäckigkeit, die Wissenschaft immer wieder auf ihr letztes Ziel, den Zusammenhang und das innerste Wesen aller Materie hingewiesen, und die Forschung angefeuert, immer neue Tatsachen zum großen Lehrgebäude heranzutragen, wohl der schönste Erfolg, den eine Hypothese zeitigen kann.

Erdölbitumen und Kohlebitumen, ein Vergleich.

Habilitationsvortrag, gehalten am 13. Dezember 1919 im Chemischen Institute der technischen Hochschule in Karlsruhe in Baden,

von **Helmut W. Klever.**

In den letzten Jahren sind eine Anzahl Arbeiten über das Kohlebitumen veröffentlicht worden, welche unsere Kenntnis über diese Substanz erweitert haben. Diese Arbeiten sind insbesondere mit den Namen A. Pictet¹ und F. Fischer² und ihren Mitarbeitern verknüpft.

Da man aus diesen Arbeiten Schlüsse auf die Zusammensetzung und die Bildung des Kohlebitumens in der Natur ziehen kann, so liegt es nahe, diese Schlüsse mit demjenigen, was bisher über die Natur des Erdölbitumens bekannt geworden ist, zu vergleichen und von neuem die Frage zu erörtern, ob Erdöl aus Kohle in der Natur allgemein entstanden ist.

Vor der Gegenüberstellung der beiden Arten Bitumina werde ich zunächst ganz kurz auf die Theorie der Polymerisation und Depolymerisation hindeuten, soweit sie für die Bildung des Bitumens in Betracht kommt. Ich benutze dabei die von A. Kronstein³ eingeführte Nomenklatur.

¹ Ber. chem. Ges. 44 (1911), S. 2486/97; ebenda 46 (1913), S. 3342/53; ebenda 48 (1915), S. 929; Compt. rend 163 (1916), S. 358/61 (Chem. Centr. 1917, II, S. 787); Ann. de Chim. [9] 10 (1918), S. 249/330 (Chem. Centr. 1919, III, S. 220,22); Helv. Chim. Acta 2 (1919), S. 188/195 (Chem. Centr. 1919, I, S. 1005); ebenda 2 (1919), S. 501 (Chem. Centr. 1920, I, S. 456); ebenda 2 (1919), S. 698/703 (Chem. Centr. 1920, I, S. 653).

² Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Berlin, Borntraeger, Bd. 1—3, 1917, 1918, 1919.

³ Ber. chem. Ges. 35 (1902), S. 4150 u. 4153 u. ebenda 49 (1916), S. 732, ferner Engler-Höfer „Das Erdöl“, Bd. I, S. 28, S. 393, S. 420 ff.

Hierauf möchte ich Ihnen über die Entstehung des Erdölbitumens berichten, und zwar summarisch, denn diese Materie ist Ihnen meistens bekannt.

Daran anschließend werde ich an Hand der neueren Arbeiten die Bildung des Kohlebitumens ausführlicher auseinandersetzen und schließlich den Vergleich zwischen beiden Bitumina bringen.

Die im Bitumen sich abspielenden Polymerisations- und Depolymerisationsvorgänge verlaufen im Sinne der sogen. „mesomorphen Polymerisation und Depolymerisation.“

Das Schema dieses Vorganges ist folgendes:

Das monomere Ausgangsprodukt polymerisiert unter dem Einfluß von Wärme oder Katalysatoren oder unter der Wirkung beider Einflüsse zu einem mesomorphen Zwischenprodukt, welches einen definierten, höher molekularen Körper vorstellt. Dies Zwischenprodukt ist gesättigter und schwerer löslich in Lösungsmitteln geworden. Durch weitere Einwirkung von Wärme und Katalysatoren kann es so hoch polymerisieren, daß es gesättigt und in Lösungsmitteln unlöslich oder darin höchstens kolloidal löslich wird. Es wird dann zum „mesomorphen unlöslichen Endprodukt“, welches das Endprodukt der Polymerisation vorstellt. Dies Endprodukt läßt sich bei Anwendung noch höherer Temperaturen spalten, abbauen, aber nicht oder nur zu sehr geringem Teil in das monomere Ausgangsprodukt zurückverwandeln. Die Spaltung verläuft in anderer Richtung.

Im Gegensatz zur mesomorphen Polymerisation erhält man aus dem Endprodukte der sogen. „euthymorphen Polymerisation“ beim Erhitzen das monomere Ausgangsprodukt zurück. Ich erinnere an das Beispiel Formaldehyd-Paraformaldehyd, Cyclopentadien-Polycyclopentadien usw.

Ein Beispiel für die mesomorphe Polymerisation ist die Harzbildung aus Terpenen. Ein mesomorphes Zwischenprodukt in der Natur ist z. B. der in Lösungsmitteln lösliche Anteil des Bernstein. Ein mesomorphes Endprodukt ist das Kopalharz.

Die Spaltung des Endproduktes bei der Depolymerisation verläuft so, daß ein gesättigtes und ein ungesättigtes Spaltstück erhalten wird.

Ein Reaktionsschema hierfür habe ich Ihnen in Tabelle I wiedergegeben. Dasselbe ist im Prinzip mit dem Schema, welches Thorpe und Young im Jahre 1872 aufgestellt haben, identisch.

können, auch im Laboratorium als starke Polymerisations-, Depolymerisations- und Isomerisationskatalysatoren erkannt worden sind, z. B. Quarzsand, Metalloxyde, Metalle, Tonerde, das erwähnte Eisenoxyd usw.

Die genannten Reaktionen spielen für die Bildung der Bitumina eine Rolle. Dabei ist zu beachten, daß sie meistens nebeneinander wirken. Findet das Bitumen in der Natur z. B. Bedingungen, die seine Polymerisation veranlassen, so kann gleichzeitig nebenher Depolymerisation eines Anteiles des Bitumens eintreten. Umgekehrt kann seine Depolymerisation teilweise von Polymerisation begleitet werden. Wenn also im folgenden von Polymerisation oder Depolymerisation des Bitumens die Rede ist, so ist in diese Begriffe ein nebenher möglicher umgekehrt erfolgender Reaktionsverlauf oder Isomerisation stets mit eingeschlossen, ohne daß hierauf noch einmal hingewiesen wird. Ich will nämlich mit diesen Begriffen nur die hauptsächlich sich abspielenden Reaktionen charakterisieren.

Sie sehen aus dieser Auseinandersetzung von vornherein, wie komplizierter Art die Bildung des Bitumens und wie kompliziert seine Zusammensetzung ist.

Zwei Ausgangsmaterialien kommen nach H. Potonié⁷ hauptsächlich als Substrat für die Bildung des Bitumens in Betracht:

1. Der Faulschlamm stehender Gewässer, z. B. der Schlick von Binnenseen, Strandlinien und Wattenmeeren, von Potonié genannt Sapropel (d. i. Faulschlamm). — Dieses Produkt ist der hauptsächlichste Bildner von Erdöl.
2. Die Pflanzenwelt der Moore. Sie ist der Bildner der Humusgesteine, der Kohlen.

Wir wollen nun die Bildung des Erdöles aus Faulschlamm gesondert von der Entstehung der Kohle aus Humussubstanzen betrachten.

Im Sapropel finden wir als typische Bestandteile Fett- und Eiweißreste der abgestorbenen Tier- und Pflanzenwelt. In Umwandlung begriffene Zellulose und Pflanzenharze treten darin zurück. — Fett und Eiweiß stammen hauptsächlich nach Potonié's⁸ Feststellungen aus der Tierwelt und zwar sowohl von Makro-

⁷ H. Potonié „Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt“, Bornträger, 1910, S. 15—18.

⁸ Potonié i. c.

fauna, also Fischen, Mollusken usw. als auch von Mikrofauna der Gewässer her. Auch ölführende Algen sind Fettbildner.

Diese Substanzen sind durch überlagerndes Wasser von dem Sauerstoff der Luft abgeschnitten. Sie unterliegen dem sogenannten Fäulnisprozeß. Anaerobe Bakterien bedingen z. T. die hierbei auftretenden Reaktionen, z. B. die Fäulnis des Eiweißes. Aus dem Sapropel entwickelt sich Methan, Kohlensäure, Ammoniak. Die Fette werden während des Versinkens des Faulschlammes in tiefere Erdschichten verseift; das Glycerin wird durch Lösung in Wasser fortgeführt. Insbesondere werden die Fettsäuren, wahrscheinlich durch Bakterienwirkung, in höhermolekulare Fettsäuren, in Wachssäuren umgewandelt. Es bildet sich im Sapropel das sogenannte Leichenwachs.

Die Mengen Leichenwachs im Schlick sind verhältnismäßig große. In der Mark Brandenburg wurde in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts ein See trocken gelegt, der Ahlbecker See. Der See ist etwa 900 ha groß. Die Schlückschicht ist etwa 7—14 m dick. G. Krämer und A. Spilker⁹ untersuchten den Schlick auf seinen Wachsgehalt und berechneten, daß in dem Gesamtschlick etwa 2 000 000 Meterzentner (1 Meterzentner = 100 kg) Leichenwachs vorhanden waren. Dies Wachs war nach Potonié's¹⁰ Untersuchung hauptsächlich der Rest einer abgestorbenen Mikrofauna. Diese scheint also einer der Hauptbildner des Erdöls zu sein.

Bei der weiteren Schilderung der Umwandlung des Saprofels in den Erdschichten wende ich der Übersichtlichkeit halber im folgenden in den Grundzügen die Engler'sche Nomenklatur¹¹ an.

Engler bezeichnet die Wachsbildung aus dem Fette der Tier- und Pflanzenreste als den Anfang der Bituminierung. Das Wachs nennt er „Anabitumen“ von „ἀνά“ = hinauf.

Das Anabitumen wird nun von geologisch jüngeren Schichten überdeckt. Es wird der Wirkung von Wärme und Katalysatoren, z. B. Sand, Thon, Kalkgestein ausgesetzt. Unter diesen Einflüssen wird aus dem Wachs allmählich Kohlensäure abgespalten. Dies

⁹ Ber. chem. Ges. 32 (1899), S. 2941.

¹⁰ H. Potonié, Jahrbuch der königl. preuß. geolog. Landesanstalt und Bergakademie 25 (1904), S. 345.

¹¹ Engler-Höfer „Das Erdöl“, Bd. 1, S. 35 ff.

geschichte gemäß dem Vorgange, den Engler¹² in seinen grundlegenden Versuchen experimentell sichergestellt hat. Die Wachsäuren werden in Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Diese letzteren unterliegen dann der Polymerisation und Isomerisation.

Die Polymerisation schreitet häufig vor bis zur Bildung des unlöslichen Endproduktes. Dieses nennt Engler „Polybitumen“. Ein Beispiel für letzteres ist das Bitumen des Württembergischen Liasschiefers. Dies Bitumen ist in Lösungsmitteln sozusagen unlöslich. Erst nachdem man den Schiefer eine Zeit lang erhitzt hat, ihn, wie es heißt, „aufgeschlossen“ hat, ist das Bitumen löslich geworden. Es wurde dabei in das lösliche mesomorphe Zwischenprodukt umgewandelt.

Nun wird das Polybitumen bei weiterem Versinken in noch größere Erdtiefen weiteren Umwandlungen ausgesetzt. Es wird gespalten, gekrakt. Dabei entsteht nach Engler ein Zwischenprodukt zwischen Polybitumen und Erdöl. Er nennt dasselbe „Katabitumen“ von „κατά“ = hinab.

Der beinahe schwefelfreie Bergteer von Wels¹³ in Tirol ist ein solches Katabitumen. Er hat durchaus Schmierölcharakter. Benzine und leichtsiedende Kohlenwasserstoffe enthält er nicht. Er ist also noch nicht zur Bildung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe entpolymerisiert. Als solches Katabitumen wird auch der Asphalt eines Asphaltvorkommens in der Schweiz, im Val de Travers¹⁴, aufgefaßt. Hier liegt ein Produkt nicht von Schmieröl-, sondern von Asphalteigenschaften vor, weil das Bitumen sehr schwefelhaltig geworden ist und daher harzige Konsistenz erhalten hat.

Durch weitergehende Spaltung entsteht nun aus dem Katabitumen das Erdöl. Dieses kann je nach der Zusammensetzung des ursprünglichen Sapropels, nach Art der Einwirkung von Wärme, Katalysatoren usw. durchaus verschiedene Zusammensetzung haben. Insbesondere wird der Schwefel und die Anwesenheit von Schwefelverbindungen im Erdöl bei den chemischen Umwandlungen wichtigen Einfluß gehabt haben.

¹² Ber. chem. Ges. 21 (1888), S. 1816. Jahrbuch der königl. preuß. geolog. Landesanstalt und Bergakademie 25 (1904), S. 347.

¹³ Engler-Höfer, Bd. I, S. 31 und 807; Diss. J. Tausz, Karlsruhe 1911.

¹⁴ Ebenda, Bd. II, S. 158.

Ich möchte nebenher erwähnen, daß der Schwefel im Erdöl aus verschiedenen Quellen stammen kann: Schon das Leichenwachs im Sapropel ist stets schwefelhaltig. Der Schwefel ist hier in gebundener Form vorhanden. Er stammt ohne Zweifel von abgestorbenen Resten von Schwefelbakterien.¹⁵ Insbesondere wird aber wohl Berührung mit den in der Natur weitverbreiteten Sulfaten¹⁶, welche von den Kohlenwasserstoffen reduziert werden, und mit Pyriten¹⁷ Ursache der S-Aufnahme im Erdöl sein.

So sind die Erdöle verschieden zusammengesetzt. Die dem Devon entstammenden Erdöle von Pennsylvanien enthalten meist Paraffin-, die dem Mesozoikum und Tertiär entstammenden kaukasischen meist Naphtenkohlenwasserstoffe. In den galizischen, rumänischen, den Erdölen von Borneo, Kalifornien befinden sich reichliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, außerdem in mäßiger Menge Phenole, Produkte, die dem Erdöle einen steinkohlenteerähnlichen Habitus geben.

Diese Ähnlichkeit ist mehrfach zur Stützung der Hypothese herangezogen worden, daß das Erdöl ganz allgemein oder wenigstens in vielen Fällen aus der Steinkohle¹⁸ entstanden sei.

Bevor ich hierauf näher eingehe, möchte ich noch die Weiterentwicklung des Erdölbitumens verfolgen.

Infolge des Auftretens von Gasen steht das Erdöl sehr häufig im Erdinnern unter Druck. Es wird oft bis zur Erdoberfläche hinaufgetrieben und kommt nun in höheren Schichten mit Luft in Berührung. Der Sauerstoff löst Autoxydations- und Polymerisationsprozesse aus, insbesondere in stark schwefelhaltigen Erdölen. Dabei entsteht Asphalt. So kommt es, daß Oberflächenlagerstätten von Erdöl meist von Asphaltlagern überdeckt sind.

Diesen Asphalt, das Endprodukt der Entwicklung des Bitumens, nennt Engler „Oxybitumen“.

¹⁵ G. Krämer u. A. Spilker, Ber. chem. Ges. 32 (1899), S. 2940; 35 (1902), S. 1212; Engler-Höfer, „Das Erdöl“, Bd. I, S. 34 und 677.

¹⁶ Engler-Höfer, „Das Erdöl“, Bd. I, S. 677; Bd. II, S. 30.

¹⁷ Engler-Höfer, „Das Erdöl“, Bd. I, S. 530; W. Steinkopf, Chem. Ztg. 1911, S. 1098.

¹⁸ Vergl. z. B. A. Pictet, Ann. de Chim. [6] 10 (1918), S. 249 330 (Chem. Centr. 1919, III, S. 220 221).

Ich kehre zurück zu dem Zusammenhange zwischen Erdöl- und Steinkohlebitumen und möchte Ihnen nun insbesondere an Hand der neueren Arbeiten zeigen, was Steinkohlebitumen ist. Wir wollen den Entwicklungsgang desselben verfolgen, wie den des Erdölbitumens und dann den Vergleich ziehen.

Als Substrat für die Bildung der Steinkohle kommt höchstens in untergeordnetem Maße Sapropel, in der Hauptsache vielmehr die Humussubstanz, also Pflanzensubstanz in Betracht.

So haben wir uns mit der Bildung der Torfmoore und mit ihren Anhäufungen von Pflanzensubstanz zu beschäftigen.

Der Hauptbestandteil für die Bildung des Humus in den Mooren ist das Holz. Es¹⁹ besteht im Durchschnitt aus etwa:

Tabelle 2.

50—60 %	Zellulose,
10—20 %	Hemizellulosen, darunter Dextrin-Arten und Stärke.
20—30 %	Lignin,
3— 5 %	Harz und Fett,
etwa 1 %	Proteine.

Da Rinde mit zur Vertorfung kommt, so sind noch die Korksubstanzen hinzuzurechnen.

Was Zellulose ist, ist Ihnen bekannt. Es ist ein hochmolekulares Kondensationsprodukt von Zuckerarten. Die Hemizellulosen sind ähnlicher Natur, aber niedriger molekular. Teilweise sind sie wasserlösliche Substanzen, welche auf der Holzfaser eine leimende, kittende Wirkung ausüben. Teilweise bestehen sie aus Reservestoffen, aus Stärke. Das Lignin ist ein hochmolekulares Kondensationsprodukt von Harzalkoholen. Es ist mit der Zellulose vergesellschaftet. Es steht entweder in ätherartiger Bindung mit ihr, oder bildet mit ihr eine Adsorptionsverbindung. Es dient der Festigung der Holzfaser. Es enthält Methoxylgruppen, im Gegensatze zur Zellulose, die keine solchen enthält. Diese Eigenschaft des Lignins ist für seine Erkennung von Wichtigkeit. Die Korksubstanz der Rinde besteht aus einem hochmolekularen Polymerisationsprodukt von Fettsäure-Anhydri-

¹⁹ C. Schwalbe, „Die Chemie der Zellulose“, Berlin, Borntraeger, 1911, S. 441.

den.²⁰ Sie ist ein wachsartiger Körper, der mit Zellulose ähnlich vergesellschaftet ist, wie das Lignin.

Diese Substanzen, einschließlich dem Fette und dem Harze des Holzes, machen in den Torfmooren zunächst einen „Vermoderungsprozeß“ durch. Unter Vermoderung versteht man eine Zersetzung bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit. Dieser Prozeß wird später, wenn die abgestorbenen Pflanzenreste überwuchert werden, von dem Prozesse der Vertorfung — bei Zutritt von wenig Luft —, abgelöst. In größeren Tiefen der Torfsubstanz wirkt endlich dieser Prozeß bei Gegenwart von sehr wenig oder ohne Sauerstoff.

Diese Vorgänge sind in den oberen Schichten durch die Wirkung des Sauerstoffes charakterisiert. Aus den Kohlehydraten wird Wasser wegoxydiert. Sie werden kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer. Mit zunehmender Tiefe verlangsamt sich diese Zersetzung. Aus Tabelle Nr. 3 ersehen Sie die Kohlenstoffzunahme und die Wasserstoffabnahme der Holzfaser, zunächst während des Vertorfungsprozesses und später, während der Fortsetzung desselben, während des sogen. Inkohlungsprozesses, der über Braunkohle und Steinkohle bis zur Bildung von Anthrazit, dem Endprodukte der Inkohlung, fortschreitet.

Tabelle 3.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff + Stickstoff
Holzfaser	50 %	6 %	44 %
Torf	59 %	6 %	35 %
Braunkohle	69 %	5,5 %	25,5 %
Steinkohle	81 %	5 %	14 %
Anthrazit	95 %	2,5 %	2,5 %

Diese Vorgänge sind im Laboratorium nachgeahmt worden. Als erster ist hier vorgegangen Cagniard de la Tour.²¹ Später haben in dieser Richtung gearbeitet Stein²², Klason²³ und

²⁰ Ebenda, S. 482.

²¹ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 3 (1850), S. 540.

²² Chem. Centr. 1901, II, S. 950.

²³ Zeitschr. f. angew. Chemie 22 (1909), S. 1205; 23 (1910), S. 1252.

Bergius²⁴. Es gelang durch Erhitzen von Holz mit Wasser unter Druck auf Temperaturen von 300–350° zunächst Torfsubstanz, dann Braunkohle, hierauf Steinkohle, endlich Anthrazitkohle darzustellen. Die erhaltenen Substanzen stimmten in der Elementarzusammensetzung mit den entsprechenden natürlichen Kohlen in den Hauptzügen überein. Natürlich besteht keine vollkommene Identität zwischen den natürlichen und künstlichen Kohlen, denn die Zusammensetzung der Pflanzen des Tertiärs und des Carbons ist eine ganz andere gewesen, als die unserer heutigen. Außerdem kommen in der Natur außer Holz noch eine Reihe anderer Substanzen, insbesondere derjenigen der Rinde, Blätter und Früchte und außerdem noch geringe Mengen von Sapropel mit zur Inkohlung. Infolgedessen unterscheiden sich die natürlichen Kohlen von den künstlichen z. B. durch ihren höheren Stickstoffgehalt. Natürlich bewirkt die Berührung mit aus mineralischen Quellen stammendem Schwefel den Schwefelgehalt der natürlichen Kohlen im Gegensatz zur Abwesenheit desselben in den künstlichen.

Dieser Anschauung steht die Ansicht von E. Donath²⁵ entgegen, die wohl die Bildungsreihe Holz — Torf — Braunkohle als bestehend anerkennt, nicht aber den Übergang von Braunkohle zu Steinkohle und Anthrazit. Donath begründet dieselbe mit dem Hinweise auf das Vorhandensein von Methoxylgruppen, also von Ligninsubstanz in Holz, Torf und Braunkohle, und im Gegensatz dazu auf ihr Fehlen in der Steinkohle. Diese Ansicht ist aber nicht stichhaltig. Denn der Methoxylgehalt nimmt von Holz über Torf zur Braunkohle ab²⁶. Es ist daher zu erwarten, daß er mit noch weiterschreitender Inkohlung ganz verschwindet; und dieser Zustand ist eben in Steinkohle und Anthrazit erreicht. Ferner folgert Donath²⁷ aus dem homogenen muscheligen Bruch und Glasglanz der Steinkohle, daß diese im Erdinnern unter dem Gebirgsdrucke einen Zustand der Erhitzung unter Weichwerden durchgemacht habe, und er behauptet, nur da, wo Holz diese Druckerhitzung erfahren habe, könne Steinkohle entstanden sein.

²⁴ F. Bergius, „Die Anwendung hoher Drucke bei chem. Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle“, Halle (Knapp) 1913.

²⁵ Zeitschr. angew. Chemie 1906, S. 657/68.

²⁶ Vgl. Benedikt und Bamberger, Monatsh. f. Chem. 11 (1890), S. 264; ferner Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohle, I. c., Bd. II, S. 152; Bd. III, S. 331.

Österr. Z. f. B. u. H. 50 (1902), S. 15/17, 29. 43, 46/49.

Dieser Ansicht läßt sich entgegenhalten, daß natürlich auch Braunkohle derartige Umwandlungsbedingungen gefunden hat und dabei in Steinkohle übergegangen ist. Dieser Vorgang wurde, wie schon erwähnt, im Laboratorium durch die Versuche von Stein, Klason, Bergius u. a. nachgeahmt. —

Bei der Vermoderung in der Natur bilden sich aus der Zellulose vorwiegend Humussäuren, braune Substanzen, welche sich in Wasser kolloid lösen und die braune Farbe der Moorwässer veranlassen. Leichter als in Wasser lösen sich diese Substanzen in verdünnter Natronlauge und können aus der Lösung mit Mineralsäuren ausgefällt werden. Diese Eigenschaft hat veranlaßt, daß man die Substanzen „Säuren“ genannt hat. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch bei dieser Lösung und Fällung nur um Dispersion und Ausflockung von Kolloiden.

Außer diesen löslichen Kolloiden entstehen aus der Zellulose auch noch unlösliche Substanzen. Diese sind gemischt mit Lignin-substanz, Korksubstanz, Fettsubstanz und Harz. Das unlösliche Produkt heißt Humin-Substanz.

Darin sind auch tierische Reste enthalten, Fett- und Eiweißreste, die aber eine untergeordnete Rolle bei der Vertorfung spielen.

Die Fettsubstanzen machen denselben Prozeß durch, wie auch im Sapropel. Sie werden zu Wachs bituminiert. Die Harze polymerisieren sich; sie verlieren ihren sauren Charakter. Sie werden außerdem hydriert. So tritt im Torf der gesättigte Kohlenwasserstoff Fichtelit²⁸ auf, der aus dem Harzkohlenwasserstoff Oktohydroreten entstanden ist. Auf diese Weise üben die Harze bei dem Vertorfungsvorgange eine allmähliche dehydrierende Wirkung aus.

Der Torf ist nach dem vorigen sehr kompliziert zusammengesetzt. Er besteht, um es nochmals zu wiederholen, aus Humussäuren und aus Huminsubstanz, in der ausser Celluloseresten, Lignin-, Harz-, Wachs- und Eiweißreste enthalten sind.

Die Harz-, Wachs- und Eiweißreste stellen nichts anderes vor, wie Bitumen, und zwar nach Engler's Nomenklatur: Anabitumen. In demselben befinden sich allerdings im Gegensatze zum Anabitumen des Sapropels von vornherein sehr hochpolymere Körper, nämlich das Lignin und das Korkwachs.

²⁸ Vgl. A. Tschirch „Die Harze und die Harzbehälter“, Leipzig, Borntraeger, 1906, S. 680, 703.

Man kann das Bitumen dem Torf durch Extraktion entziehen. Die Ausbeute beträgt etwa 4—5% davon.

D. Holde²⁹ hat nun die Ausbeute dadurch erhöht, daß er die Extraktion bei erhöhter Temperatur unter Druck unternahm. Er hat in seiner Untersuchung zum erstenmale das Prinzip der Druckextraktion des Bitumens angewandt. Dieser interessante Vorgang ist wohl so zu deuten, daß ein Abbau höherpolymerer Substanz — vielleicht von unlöslichem Harz und Korkwachs — zum löslichen Zwischenprodukt stattfindet.

Wir verlassen nunmehr den Vertorfungsprozeß und wenden uns der Inkohlung zu!

Die Inkohlung beginnt, sobald der Torf in tiefere Erdschichten gelangt und von anderen geologischen Schichten überlagert wird. Er verwandelt sich dabei zunächst in Braunkohle.

Wird Braunkohle untersucht, so bekommt man von den Bestandteilen ein ähnliches Bild, wie auch von denen des Torfes.

Denn die Braunkohlen enthalten wechselnde Mengen an Humussäuren, oder wie sie auch genannt werden „Huminsäuren“.

Die Ligninsubstanz ist darin durch Prüfung auf Methoxygruppen nachweisbar.

Durch Extraktion wird der Braunkohle Wachs, sogen. Montanwachs, und Harz, sogen. Montanharz, entzogen. Das Montanwachs enthält die Montansäure, eine Wachssäure mit einer Kette von 28 Kohlenstoff-Atomen im Molekül. Diese Säure ist teilweise mit Wachsalkoholen verestert, teilweise frei vorhanden.

Wird die mit Benzol unter Kochen extrahierte Braunkohle nach dem Vorgange von Holde bei höherer Temperatur, also unter Druck extrahiert, — eine Arbeit, die F. Fischer³⁰ ausgeführt hat —, so wird eine bedeutend erhöhte Ausbeute an Wachs-Harz-Gemisch erhalten. Sie ist je nach der Herkunft der Braunkohle verschieden. Bei rheinischer Braunkohle werden etwa 5—7% Extrakte erhalten. Sächsische Braunkohle liefert bei der Kochextraktion etwa 12%, bei der nachfolgenden Druckextraktion nochmals 12—13% an Bitumen. Die rheinische Braunkohle würde also in ihrer Zusammensetzung etwa dem Torfe der heutigen Torfmoore entsprechen. Die Braunkohlenwälder der säch-

²⁹ Mitt. K. Materialprüf.-Amt Groß-Lichterfelde West 27 (1909), S. 23—24.

³⁰ Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. I, S. 54.

sischen Braunkohle müssen im Gegensatz dazu mit Pflanzen von sehr hohem Wachs- und Harzgehalt bestanden gewesen sein.

Das Bitumen der Braunkohle ist nach der Engler'schen Nomenklatur noch als Anabitumen aufzufassen, denn bei der Koch- und Druckextraktion werden keine prinzipiell verschiedenen Resultate gegenüber der Torfextraktion erhalten.

Bei der in der Technik in großem Maßstabe ausgeführten Schwelung, d. i. Verkokung der Braunkohle wird dies Anabitumen mit der darin enthaltenen unlöslichen Lignin- und Korkwachssubstanz unter Spaltung und Kraken zersetzt und liefert den bekannten Braunkohlenteer.

Geschieht die Schwelung bei etwa 800°, so resultiert ein Teer, der mehr Erdöleigenschaften hat als Steinkohlen-Koksteer. Es sind Paraffine, Olefine, hydroaromatische und wenig aromatische Kohlenwasserstoffe darin enthalten, ferner Phenole und Pyridinbasen.

Wird die Braunkohle im Gegensatze zum Vorigen, wie E. Börnstein³¹ zuerst ausführte, bei etwa 450°, also bei tiefer Temperatur geschwelt, so erhält man einen sogen. Tieftemperaturteer mit bedeutend höherem Wasserstoffgehalt. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe verschwinden. Mehr Paraffin- und gesättigte Naphtenkohlenwasserstoffe treten auf. Es sind aber noch beträchtliche Mengen an hydroaromatischen und harzigen Kohlenwasserstoffen, außerdem ein hoher Prozentsatz an Phenolen vorhanden. Der Phenolgehalt ist bedeutend höher als im Schwelteer.

Hierüber haben F. Fischer³² und Mitarbeiter, insbesondere W. Glud und W. Schneider, umfangreiche Arbeiten durchgeführt und mehrfach veröffentlicht.

Es erhob sich nun die Frage, welchen Bestandteilen der Braunkohle wichtige Teeranteile, wie Paraffin und Phenole entstammen. Hierüber gibt eine Arbeit von W. Schneider³³ Aufschluß, die im Kohlenforschungsinstitut in Mülheim a. d. Ruhr ausgeführt worden ist, deren Bedeutung für die Umwandlung des Bitumens in der Natur und für die Teerbildung bisher aber nicht genügend hervorgehoben wurde, die ich daher ausführlicher besprechen will.

³¹ Journal f. Gasbeleuchtung 49 (1906), S. 627, 648, 667.

³² l. c.

³³ Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. III, S. 325.

Zunächst trennte Schneider die Braunkohle durch Koch- und Druckextraktion folgendermassen:

Tabelle 4.

Benzolkochextrakt	15,0%
(bestehend aus: 2% Montanharz und 13% Montanwachs)	
Benzoldruckextrakt	8,0%
(Wachs + Harz)	
Huminsäuren	etwa 53,0%
Unlöslicher } organischer Natur	
Rückstand } (polym. Lignin u. Korkwachs	
} usw.)	etwa 10,0%
Unlöslicher } Asche	rund 13,0%
Rückstand }	
Verlust	etwa 1,0%
	<u>100,0%</u>

Als Benzolkochextrakt erhielt er 15% der Braunkohle. Diesen trennte er in Montanwachs (13%) und in Montanharz (2%).

Als Benzoldruckextrakt erhielt er weitere 8% der Kohle an einem Wachs-Harz-Gemisch, das er nicht trennte.

Den Kohlerückstand kochte er erschöpfend mit verdünnter Natronlauge und erhielt etwa 53,0% Huminsäuren.

Der nun verbleibende Rückstand enthielt 10% organische Substanz, die m. E. in der Hauptsache aus hochpolymerer Lignin-substanz besteht und polymeres Korkwachs, Harz, Protein usw. enthalten kann, und 8,4% Asche. (% berechnet auf Kohle).

Diese Extrakte hat Schneider u. a. auf Methoxylgehalt und N-Gehalt geprüft. Ferner hat er die Substanzen in der Glasretorte geschwelt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt. (S. Tabelle 5.)

Vergleichen wir in Tabelle 5, 1. Vertikalreihe, die Methylzahlen, so sehen wir, daß das noch montanwachshaltige Montanharz und das noch montanharzhaltige Montanwachs des Benzol-Kochextraktes an sich die höchsten Methylzahlen liefern. Das Gemisch Montanwachs + -Harz des Benzol-Druckextraktes gibt eine etwas niedrigere Methylzahl, dagegen die unlösl. organische Substanz wieder eine höhere und die Huminsäuren ihrerseits eine verschwindend geringe Methylzahl.

Tabelle 5.

	Methylzahlen		Stickstoffgehalt ber. auf die ange- gewandte Sbst.	Teerausbeute
	ber. auf die ange- wandte Sbst.	ber. „entspre- chend der Menge, mit der die Sub- stanzen an der Zu- sammensetzung der Kohle betei- ligt sind.“		
Montanharz	3,4	0,068	} Spuren }	hoch
Montanwachs	2,0	0,26		
Druckextrakt	1,2	0,096		
Huminsäuren	0,1	}	etwa 0,7 %	fast kein Teer
Unlösl. organ. Substanz (polym. Lignin + Kork- wachs usw.) . .				
Ursprüngl. Kohle . . .	1,7 1,98		0,47 % 0,6 %	hoch 23 %

Es fragt sich nun zunächst, welcher Quelle die die Methylzahl liefernden Methoxygruppen in den einzelnen Substanzen entstammen. Daß die natürlichen Harze³⁴, wie man sie auch in den Koniferenwäldern des Tertiärs als vorhanden gewesen annehmen kann, oft Methoxygruppen enthalten, ist bekannt. Man kann daher ihr Vorhandensein in den Substanzen der Extrakte auf diese Quelle zurückführen. Der Methoxygehalt der unlöslichen organischen Substanz wird ohne Zweifel durch Gegenwart von Ligninrest verursacht, welcher als von vornherein im Bitumen eingeschlossenes hochpolymeres, unlösliches Polymerisationsprodukt in der Braunkohle noch vorhanden ist. Natürlich kann letzteres auch zum polymeren Endprodukte umgewandeltes Harz neben Korkwachsresten usw. enthalten. Die kleine Methylzahl der Huminsäuren deutet wohl auf von dieser adsorbierte Lignin-Substanz hin.

Die Prozentzahlen für Methoxygehalt in der 2. Vertikalreihe der Tabelle 5 geben den Prozentsatz wieder, mit dem die einzelnen Substanzen, die die Braunkohle zusammensetzen, an dem Gesamt-

³⁴ Tschirch, l. c. Bd. I, S. 54-55.

methoxylgehalt der Kohle beteiligt sind. Wir sehen hier, daß die Extrakte (das Harz) nur einen verhältnismäßig geringen, dagegen die unlösliche organische Substanz weitaus den größten Anteil an dem Gesamtmethoxylgehalt besitzen. Dieser Befund ist von besonderem Interesse, denn er gestattet die Annahme, daß dieselbe unlösliche Ligninsubstanz, die dem Holze den Methoxylgehalt gibt, in der Braunkohle, wenn auch in umgewandelter Form, ebenfalls noch vorhanden ist.

Der Stickstoffgehalt (3. Vertikalreihe) der Braunkohle, ein Abbauprodukt von hochpolymerem Eiweißrest, ist natürlich in der unlöslichen organischen Substanz enthalten. Teilweise wird die Stickstoff-Substanz von den Huminsäuren adsorbiert worden sein. Sonst wären diese nicht stickstoffhaltig.

Die Teerausbeute (4. Vertikalreihe) aus Wachs, Harz und der unlöslichen Substanz ist hoch, und zwar 60—70 % derselben. Die Huminsäuren liefern fast keinen Teer. So sehen wir, daß die Muttersubstanz des Teeres in der Kohle das Bitumen ist.

Es war nun von Interesse, die Zusammensetzung der aus den einzelnen Bitumenbestandteilen geschwelen Teere zu untersuchen.

Tabelle 6 gibt hierüber Aufschluß:

Tabelle 6.

Teer des (der)	% berechnet auf Teer	
	Paraffin	Phenole
Montanharzes enthält	0,5 %	11 %
Montanwachses „	38 %	3 %
Druckextraktes „	29 %	5 %
Huminsäuren „	—	—
Unlöslichen organ. Substanz „	5,6 %	6 %

Das Paraffin entstammt der Wachssubstanz. Das Montanharz lieferte ein wenig Paraffin, weil es noch etwas wachshaltig ist. Die unlösliche organische Substanz kann Paraffin aus der Korksubstanz oder aus schon entstandenem Wachs-Polybitumen liefern.

Die Phenole entstammen dem Montanharz in den Extrakten und der Ligninsubstanz in dem Unlöslichen. Das Montanwachs konnte Phenole geben, da es harzhaltig war. So ist die Feststellung von Wichtigkeit, daß die Phenole bei der Teerbildung hauptsächlich aus harzartigen Körpern entstehen.

Die Huminsäuren sind zur Bildung von Paraffin und Phenolen nicht befähigt.

Wir wollen damit unsere Betrachtung über die Zusammensetzung der Braunkohle abschließen und uns der Steinkohle zuwenden.

Die Steinkohle unterscheidet sich von der Braunkohle in verschiedener Hinsicht:

Huminsäuren können mit verdünnter Natronlauge selbst bei 200° unter Druck nur mit verschwindender Ausbeute gewonnen werden, wie F. Fischer³⁵ neuerdings festgestellt hat. Die Ligninsubstanz ist in der Steinkohle durch Methoxylbestimmung oder durch andere Methoden nicht mehr nachweisbar.

Harz- und Wachsrest sind zum Polybitumen geworden. Sie sind als unlösliches Endprodukt vorhanden. Zum Teil hat sich das Polybitumen in Katabitumen umgewandelt. Denn mit Lösungsmitteln lassen sich bis zu 1% (berechnet auf Kohle) an Kohlenwasserstoffen extrahieren. Das beste Lösungsmittel ist, wie F. Fischer gefunden hat, flüssige SO₂, die etwa 1% eines balsamartigen rötlichen Öles auszieht. Bei diesem Prozesse verliert die Kohle ihre Festigkeit und zerfällt zu Pulver. Die Extrakte sind vorwiegend ungesättigter Natur. Sie enthalten hydroaromatische und Naphtenkohlenwasserstoffe. Pictet³⁶ fand in einem Benzolkocheextrakt Hexahydrofluoren, Hexahydrodurol, Hexahydromesitylen und außerdem Melen, einen festen, weißen, gesättigten, äußerlich paraffinartigen Naphtenkohlenwasserstoff, der schon im Jahre 1849 von Brodie³⁷ bei der trockenen Destillation von Bienenwachs im Destillat erhalten wurde, also bei der Vakuumverkokung der Steinkohle wahrscheinlich aus Wachsrest entstanden ist.

³⁵ Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. III, S. 243.

³⁶ Ber. Chem. Ges. 44 (1911), S. 2494; Ber. chem. Ges. 48 (1915), S. 928 u. 933.

³⁷ B. C. Brodie, Lieb. Ann. 71 (1849), S. 159.

Die Benzoldruckextraktion der Steinkohle hat zuerst Rau³⁸ in Anwendung gebracht. Er extrahierte bei 200° und 14 Atmosphären und erhielt 1 bis 1½% Extrakt.

F. Fischer³⁹ extrahierte dann bei 250–270° und 50 Atmosphären Druck. Er erzielte 6,5% Druckextrakt. Von diesem waren nur 1% (berechnet auf Kohle) in Ligroin löslich. Der Hauptanteil des Druckextraktes, 5,5% der Kohle, ist ein Harz.

Diese Untersuchungen deuten darauf hin, daß das Steinkohlebitumen vorwiegend aus Harzrest besteht, wie dies auch von Picett⁴⁰ angenommen wird.

Dies wird durch die Resultate der Koksteer- und der Tieftemperaturverkokung bestätigt:

Der Koksteer enthält kein Paraffin, höchstens Spuren davon, vorwiegend aromatische, und, wie ich festgestellt habe, in sehr beträchtlicher Menge (etwa 12–13% des Teers) hochmolekulare, rote harzige Kohlenwasserstoffe, außerdem etwa 5–10% Phenole und in geringerer Menge Pyridinbasen.

Die Tieftemperaturverkokung liefert quantitativ ein anderes Resultat. Sie wurde zuerst von Börnstein⁴¹ in wissenschaftlicher Form durchgeführt. Die Methode wurde von R. V. Wheeler⁴² und von Pictet⁴³ weiter ausgebildet. Der letztere destillierte Kohle bei 450° und 30 mm Druck und erhielt „Vakuumteer“. F. Fischer⁴⁴ destillierte bei ähnlicher Temperatur in einem Trommelofen mit einem leichten Unterdrucke.

Das Ergebnis ist folgendes: Die Paraffin-Ausbeute wächst. Sie beträgt etwa 1% des Teeres. Insbesondere steigt die Phenol- ausbeute außerordentlich an, und zwar auf 30–50% des Teeres. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe verschwinden und werden

³⁸ Stahl und Eisen, 1910, S. 1236.

³⁹ l. c.

⁴⁰ Ann. de Chemie (9) 10 (1918), S. 249–330.

⁴¹ l. c.

⁴² „Die flüchtigen Bestandteile der Kohle“, I, Journ. Chem. Soc. London 97 (1910), S. 1917/35; dto ebenda 99 (1911), S. 649/67; ferner „Die Zusammensetzung der Kohle“, Journ. Soc. Chem. Ind. 36 (1917), Suppl. S. 5.

⁴³ Ber. chem. Ges. 46 (1913), S. 3343.

⁴⁴ l. c. Bd. II, S. 83

durch hydroaromatische, zum geringen Teil durch Naphtenkohlenwasserstoffe ersetzt.

Die Bildung der nicht großen Menge Paraffin bei der Tieftemperaturverkokung beweist den verhältnismäßig geringen Gehalt der Steinkohle an Wachsrest. (Der letztere wird bei der hohen Temperatur des Koksofens zerstört).

Die übrigen Bestandteile des Tieftemperaturteeres stammen hauptsächlich aus Harzresten. Dies ist insbesondere für die Phenole, auch für die hochmolekularen, wahrscheinlich. Denn ich habe gemeinsam mit W. Forschner⁴⁵ und A. Eisenhut⁴⁶ nachgewiesen, daß die höhermolekularen Phenole des Tieftemperaturteeres hydroaromatische einwertige Phenole sind. Wir konnten nachweisen, daß sich dieselben durch Erhitzung auf höhere Temperatur teilweise weiter dehydrieren und depolymerisieren, und daß sie dabei in geringer Menge in aromatische bekannte Phenole übergehen. Es gelang so, für den Übergang von Harzalkoholen zu den aromatischen Phenolen während der Verkokung einen Beweis zu bringen. Dies Resultat steht in Zusammenhang mit dem Befunde von Pictet⁴⁷, der feststellte, daß Vakuumteer, direkt nach der Darstellung nur wenig Phenole und statt deren hydroaromatische Alkohole enthält, welche allmählich in hydroaromatische Phenole übergehen, und zwar durch spontane Aufspaltung des Alkoholmoleküls. Pictet hat die niedriger-molekularen Anteile dieser Alkohole und Phenole näher untersucht. Sie stimmen in Elementarzusammensetzung und Eigenschaften mit den von uns untersuchten hochmolekularen Phenolen des Tieftemperaturteeres so weit überein, daß in beiden Fällen sehr nahe verwandte Körper vorzuliegen scheinen.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeiten wurde noch festgestellt, daß dieselben hydroaromatischen Phenole in verhältnismäßig geringer Menge auch im Koksteer vorhanden sind, und fernerhin, daß derartige Phenole (auch solche anderer Teere, wie Braunkohlenteer) bei starker Erhitzung unter Ätherifizierung und Polymerisation in äußerlich asphaltähnliche Kolloide übergehen.

⁴⁵ Vergl. Dissertation W. Forschner Karlsruhe i. B., 1919.

⁴⁶ Vergl. Dissertation A. Eisenhut Karlsruhe i. B. 1918.

⁴⁷ Compt. rend. 165 (1917) S. 113/116 (Chem. Centr. 1917, II., S. 787).

von denen ein Anteil sehr große Ähnlichkeit mit dem im Koksteer kolloid gelöst vorhandenen und durch Zugabe von Lösungsmitteln ausfällbaren sogenannten „freien Kohlenstoff“ besitzt. Da der Tieftemperaturteer diese letztere Substanz nur in sehr geringer Menge enthält, so steht hoher Phenol- und geringer Kolloidgehalt im Tieftemperaturteer geringem Phenol- und hohem Kolloidgehalt im Koksteer gegenüber. Aus der Art der Entstehung derartiger Kolloide zog ich den Schluß, daß bei der niedrigeren Temperatur des Tieftemperaturofens die Phenole erhalten geblieben sind, daß sie dagegen bei der hohen Temperatur des Koksofens unter Bildung von Kolloiden und noch weitergehender Dehydrierung umgewandelt, resp. z. T. zerstört worden sind. Diese Reaktionen erklären auch das Vorhandensein des höheren Phenolgehaltes im Braunkohlentieftemperaturteer gegenüber dem niedrigeren im Braunkohlenschwelteer.

Ähnlich wie die Bildung der Phenole ist auch die der hydroaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Zersetzung von Harzresten zurückzuführen. Denn auch die trockene Destillation rezenter Harze⁴⁸ liefert derartige Kohlenwasserstoffgemische. So ist z. B. das aus dem Koksteer isolierte Reten⁴⁹ auch ein Produkt der trockenen Destillation des Colophoniums usw.

Nach diesen Gegenüberstellungen wollen wir nun die Eigenschaften des Steinkohlen- und des Braunkohlentieftemperaturteeres mit einander vergleichen!

Die Übersicht ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7.

	% berechnet auf Teer			
	Paraffin	Phenole	Naph- tene	hydroaromat. Kohlenw.
Braunkohlen- Tieftemperaturteer .	10-30%	5-10%	wenig	wenig
Steinkohlen- Tieftemperaturteer .	1%	30-50%	wenig	sehr viel

⁴⁸ A. Tschirch l. c. S. 254/255, S. 267, S. 696 und S. 572/573.

⁴⁹ G. Lunge und H. Köhler „Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks“, V. Aufl., 1912, Bd. I, S. 269; ferner A. Tschirch l. c. S. 697.

Man sieht, der Braunkohlenteer enthält bedeutend mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe und weniger Phenole. Er ist daher technisch der wertvollere.

Benzin, Leuchtöl und Schmierölfraction des Braunkohlenteers stehen dem Mineralöl bedeutend näher als die Fractionen des Steinkohlenteers. Die höchst siedenden Fractionen des Braunkohlenteers sind als Naßdampfzylinderöle brauchbar. Ob die entsprechenden Steinkohlenteerfractionen dazu verwendbar sind, muß noch durch Dauerversuche erwiesen werden.

Für die Zusammensetzung des Steinkohlebitumens zeigt auch dieser Vergleich, daß es hauptsächlich Harz- und nur wenig Wachsrest enthält, im Gegensatz zum Braunkohlebitumen, in dem sich bedeutend mehr Wachsrest befindet. Die Pflanzen der Carbonzeit müssen also außerordentlich harzreich gewesen sein.

Ich möchte nun zum Anthrazit übergehen.

Der Anthrazit stellt das Endprodukt des Inkohlungsprozesses vor. Er enthält kein verschwelbares Bitumen mehr. Man nimmt an, daß dasselbe bei dem Inkohlungsprozesse mit inkohlt und unter Kohlebildung und Grubengasentwicklung vergast worden ist. Derartige Kohle heißt entgaste Kohle.

Mit diesen Ausführungen habe ich Ihnen den Werdegang des Inkohlungsprozesses und die Veränderungen, die das Bitumen in diesem Prozesse erleidet, beschrieben.

Wenn wir nun den Zustand dieses Bitumens mit dem des Erdöles vergleichen, so finden wir, daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Denn Braunkohlebitumen ist Anabitumen, Steinkohlebitumen Polybitumen, das Erdöl dagegen umgewandeltes Katabitumen. An dieser Verschiedenheit ändert die Tatsache nichts, daß Mabery⁵⁰ aus kanadischem Erdöl und Pictet⁵¹ aus dem Vakuumteer der Kohle je drei höchst wahrscheinlich identische Naphtenkohlenwasserstoffe isoliert haben. Denn bei der Depolymerisation der Wachs- und Harzreste in der Natur und im Laboratorium können natürlich dieselben Körper entstehen.

⁵⁰ C. F. Mabery, Amer. Chem. J. 19 (1897), S. 419/82 (Chem. Centr. 1897, II, S. 258/59; ebenda 33 (1905) S. 251/02 (Chem. Centr. 1905, I, S. 1348/50).

⁵¹ Ber. chem. Ges. 46 (1913), S. 3342/53; ebenda 48 (1915), S. 929.

Gleichwohl wäre es möglich, daß Steinkohlebitumen sich gespalten hätte und in Erdöl übergegangen wäre. Es soll zugestanden werden, daß dies in Ausnahmefällen⁵² vorgekommen sein kann. Wenn aber allgemein Erdöl aus Kohle entstanden wäre, dann müßten Anthrazit- und Erdöllager regelmäßig miteinander vergesellschaftet sein. In der Regel müßte immer eines in der Nähe des anderen vorkommen. Davon aber ist keine Rede.

Nun könnte man annehmen, daß das Erdöl außerordentlich große Strecken durchwandert und sich von den Kohleflözen weit entfernt hätte. Dem widersprechen jedoch die geologischen Tatsachen auf das Entschiedenste.

Die Idee, daß Erdöl auch aus der Humussubstanz der Kohle entstanden sei, und daß deswegen überhaupt kein Anthrazitrückstand geblieben wäre, ist gänzlich unhaltbar und heute verlassen. Prinzipiell ist freilich der Übergang der Humussubstanz in Erdölkohlenwasserstoffe möglich. Schon M. Berthelot⁵³ hat durch Hydrierung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Steinkohle zu 80% ihres Gewichtes in eine erdölartige Flüssigkeit verwandelt. Bergius⁵⁴ hat später bei Anwendung der Hochdruckhydrierung (200 Atm., 400°) ein ähnliches Resultat erhalten. Aber derartige Hydrierungsmittel sind natürlich in der Erde nicht vorhanden. So ist auch die Bildung des Erdöles aus Humussubstanz der Kohle ausgeschlossen.

Ein Hinweis auf den Gehalt mancher Erdöle an Phenolen kann auch nicht beweisend für Herkunft des Erdöles aus Steinkohle sein. Denn die Phenole entstehen durch Ddehydrierung von Harzalkoholen. Derartige Harze können aber im Faulschlamm vorhanden gewesen sein und bei der weiteren Umwandlung des Bitumens die Phenole geliefert haben.

Ich bin am Schlusse meiner Ausführungen und möchte noch einmal kurz zusammenfassen:

⁵² Vergl. E. Donath, Zeitschr. f. Petrol. 12 (1916/17), S. 364/65.

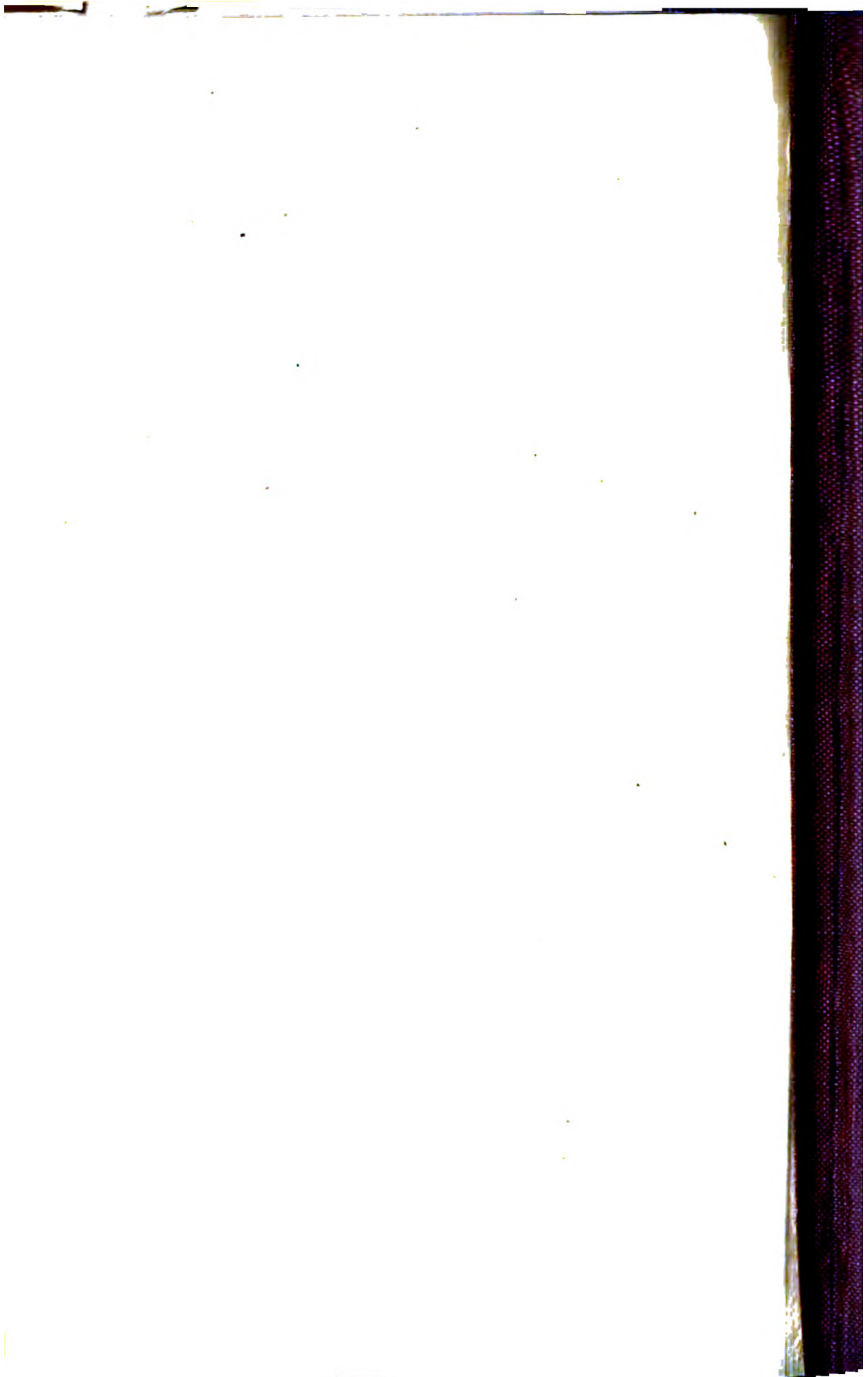
⁵³ Ann. Chim. Phys. XX. (1870), S. 530. M. Berthelot: „Les carbures d'hydrogène“ III, Paris 1901, Gauthier-Villars, S. 276—285.

⁵⁴ Bergius und Billwiller, D. R. P. Nr. 304 348 (Chem. Centr. 1919, IV, S. 940); D. R. P. Nr. 301 231 (Chem. Centr. 1920, II, S. 374); D. R. P. Nr. 303 893 (Chem. Centr. 1920, II, S. 615).

Die Substrate des Erdöl- und Kohlebitumens sind ähnlicher Natur. Sie bestehen hauptsächlich aus Fett- und Harzsubstanzen in wechselnder Zusammensetzung und Mischung. Aber beide Substrate haben ganz andere Bedingungen gefunden, unter denen sie sich im Laufe der geologischen Epochen umgewandelt haben.

Sie sind nicht zwei Äste an demselben Baume, vielmehr zwei Bäume, die in ähnlichem Boden wurzeln, aber verschiedene Entwicklungsbedingungen gefunden und daher durchaus verschiedene Formen angenommen haben.







UNIVERSITY OF MINNESOTA



3 1951 D00 649 970 V

Minnesota Library Access Center

