

Damit ist aber nicht erreicht, was wir gewollt, damit sind lange nicht die Schäden beseitigt, welche sich bei den Chemikern gezeigt haben. Wir müssen nicht nur bessere chemische, sondern auch bessere naturwissenschaftliche Bildung verlangen. Wir müssen vor Allem ausdauernde, energische Männer mit grossem, weitem Gesichtskreis in der Industrie haben. Es darf sich nicht die grosse Zahl der Schwachen zum Studium der Chemie drängen, die freiwillig oder unfreiwillig vor dem Abschlussexamen die Schule verlassen und, in ihrer Energie vorzeitig erlahmt, der Schulpflicht müde, auf ein Abiturientenexamen verzichtet haben, sondern nur die geringere Zahl der gründlicher vorgebildeten Abiturienten, welche ausdauernd bis zum Schluss die Pflichten der Schule auf sich genommen, bei denen durch Auslese nur die tüchtigen und besseren Elemente erhalten geblieben sind, muss unserem Beruf zugeführt werden. Die Mitglieder des Verbandes der Laboratoriumsvorstände, welche offen den unserer Wissenschaft und Industrie und unserem Berufe drohenden Gefahren erkennen, sie sollten die Vereinigung benutzen, um für eine baldige Besserung der bestehenden traurigen Zustände zu wirken; sie sollten, nachdem sie das Staatsexamen für Chemiker zu Fall gebracht, oder doch wenigstens die Einführung desselben für die nächste Zeit vereitelt haben, dahin streben, dass zukünftig nur noch Abiturienten zum Verbandsexamen zugelassen werden, oder sie sollten, falls diese Forderung, wie es leider zu erwarten, nicht durchführbar ist, die bei den Chemiestudierenden in erschreckender Weise in Abnahme begriffene allgemeine Bildung dadurch zu heben suchen, dass sie bei den Universitäten eine Agitation in Scene setzen, um wenigstens zum Doctorexamen nur Abiturienten zuzulassen bez. die massenhaften Dispensationen zu beseitigen. Recht bald sollte im Sinne des von den technischen Hochschulen einzuführenden strengen Doctorexamens mit Forderung der Maturität auch das Doctorexamen an den Universitäten für die Chemiker in ganz Deutschland reformirt werden. Viele Laboratoriumsvorstände können auch jetzt schon in der Weise bessernd wirken, und einige thun dies bereits, dass sie bei dem grossen Andrang, der sich bei einzelnen Laboratorien geltend macht, nur Abiturienten auslesen. Baldige Hülfe ist erforderlich, denn tritt Besserung nicht ein, so kann es nicht ausbleiben, dass dann nicht nur die Interessen unseres Standes, die Interessen der deutschen chemischen Industrie, sondern auch die Interessen der deutschen chemischen Wissen-

schaft unter diesen Verhältnissen leiden werden. Für den Verein deutscher Chemiker aber erwächst die Pflicht, durch Eingaben an die Reichs- und Staatsregierungen und vor Allem an die Universitäten und speciell an die philosophischen und naturwissenschaftlichen Facultäten auf die unserer Wissenschaft, unserer Technik und unserem Stande drohende Gefahr rechtzeitig aufmerksam zu machen und im Sinne der obigen Vorschläge auf eine Reform des Doctorexamens an den Universitäten hinzuwirken.

Elberfeld, im Januar 1900.

Ueber den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Oele.

Von Dr. Walther Lippert.

(Mittheilung des Laboratoriums der Lackfabrik
F. A. Lippert, Halle a. S.)

Die Sauerstoffabsorption und das dadurch bedingte Austrocknen der sog. trocknenden Öle ist bekanntlich abhängig von Temperatureinflüssen. Licht und Wärme wirken befördernd ein, und auch die Feuchtigkeit der Luft ist — wie aus der Praxis bekannt — von Einfluss, obwohl ausführliche Untersuchungen, soweit mir dies bei der weit zerstreuten Litteratur nachzuforschen eben möglich war, meines Erachtens noch nicht veröffentlicht worden sind.

M. Weger¹⁾ widmet in seinen ausführlichen Abhandlungen über die Firnisschemie auch diesem Capitel einige Worte und glaubt auf Grund einiger qualitativer Versuche — indem er Glastafeln mit demselben Firniss gleichmässig bestrichen unter Glasglocken brachte, unter deren eine sich Schwefelsäure, in der anderen dagegen sich Wasser befand — die Beobachtung gemacht zu haben, dass Blei- und Bleimanganfirnisse in feuchter Luft schneller, Manganfirnisse dagegen langsamer trockneten als in trockner. Aber selbst wenn Weger glaubte, alle Versuchsbedingungen gleich gemacht zu haben, also denselben Firniss in möglichst gleich starker Schicht mehrmals aufgestrichen und bei nämlicher Temperatur, Beleuchtung und Feuchtigkeit trocknen gelassen hatte, erhielt er dennoch nicht stets dieselben Resultate. Er beruft sich dabei auf eine ähnliche Beobachtung Mulder's, der in seiner „Chemie der austrocknenden Öle“ S. 3 sagt: „Bemerkenswerth ist es, dass, wenn man die Gewichtszunahme eines trocknenden Öles täglich wiegt, man bei anderen Witterungsver-

¹⁾ Chem. Rev. 1898, 2.

hältnissen ganz andere Gewichtszunahmen erhält, ohne dass die Temperatur oder einige andere für unsere gewöhnlichen Mittel wahrnehmbaren Zustände der Luft darüber Rechenschaft geben.“

Diese immerhin etwas mystisch klingende Betrachtung des verdienstvollen holländischen Forschers bewog mich, wenigstens eingehende Versuche bezüglich des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf mit Sauerstoffüberträgern (Siccative) beschickte Öle, die sog. Firnisse, anzustellen.

Da es von den Manganfirnissen als feststehend gilt (Weger d. Z. 1899, 332), dass sie allein von allen Firnissen am längsten in ihren Eigenschaften constant bleiben und das einmal gelöste Mangan nach stattgefundenem Bodensatz beibehalten, so hielt ich es für zweckmässig, die bereits zu meinen früheren Versuchen verwandten Manganfirnisse (d. Z. 1898, 433; 1899, 542) hier wieder in Verwendung zu bringen und das seiner Zeit dabei getroffene Arrangement beizubehalten. Da ferner die Herstellungsweise dieser Firnisse, ihr Trockenvermögen und sonstiges Verhalten bekannt sind, dürften die hier erhaltenen Resultate besser hervortreten und zugleich, soweit ein Vergleich zulässig ist, zur Controle der alten dienen. Eine grosse Veränderung konnten diese Firnisse übrigens nicht erfahren haben, da sie während der ganzen Zeit gut verschlossen im dunklen Raume aufbewahrt worden waren. Einige andere, frisch bereitete Firnisse mussten natürlich noch hinzugezogen werden.

Diese Firnisse wurden grösstentheils auf Glastafeln nach dem von mir zuletzt beschriebenen Tafelverfahren (d. Z. 1899, 540) in dünnen Schichten aufgestrichen und nur in einzelnen, wenigen Fällen waren noch Aluminiumtafeln benutzt worden. Die Schichtendicken selbst fielen dünn, aber variabel aus.

Von Anfang an musste es bei der grossen Veränderlichkeit, welche die Feuchtigkeitsmenge in der Luft den Tag über erleidet, als nothwendig erscheinen, in gewissen Zeiträumen den Feuchtigkeitsgehalt zu ermitteln und nach Beendigung der Versuche eventuell das Mittel zu nehmen. Aber es zeigte sich, dass schon dann auffallende und übereinstimmende Resultate erhalten wurden, wenn man nur den Unterschied betrachtete, der durch das Trocknen der Firnisse im absolut trockenen Raume gegenüber dem der gewöhnlichen Luft verursacht wurde, so dass ich für diese Abhandlung von einer Bestimmung des Luftfeuchtigkeitsgehaltes absehen konnte, die sich jedoch für genauere Versuche durchaus als nothwendig erweisen dürfte.

Als lufttrockner Raum diente ein Scheibler'scher Exsiccator in der in der Figur angedeuteten Weise. Durch den Seitentubus trat die vorher zweimal mittels Schwefelsäure und einmal durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Luft ein und passirte dann noch einmal die am Boden des Exsiccators befindliche starke Schicht Phosphorsäureanhydrid, um dann nach Durchstreichen des Exsiccators durch die obere Öffnung in die Saugvorrichtung, die ihrerseits von dem Exsiccator durch eine Wulfsche Flasche mit Schwefelsäure getrennt war, abgesaugt zu werden. Die Glastafel, auf die der Firniss gestrichen werden sollte,

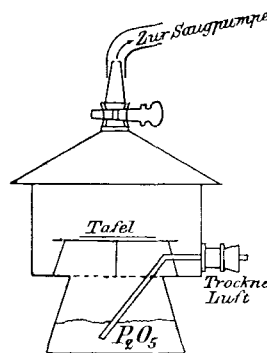


Fig. 11.

wurde jedesmal etwa 24 Stunden vor Anstellung des Versuches im Exsiccator getrocknet, nach dem Bestreichen sofort gewogen und dann vorsichtig auf das Porzellan-gestell gelegt. Hierauf wurde sofort trockne Luft eingeleitet, so dass vom Boden des Exsiccators her die Luft in wirbelnde Bewegung gerieth und somit in kurzer Zeit der ganze Raum als lufttrocken gelten konnte. Es ist nicht nöthig, während der ganzen Zeit des Versuches die Luft continuirlich passiren zu lassen, sondern mehrmaliges Erneuern nach einigen Stunden genügt vollständig.

Die zum Vergleiche in umgebender Luft sich befindende Tafel wurde in bekannter Weise zu gleicher Zeit mit einem Glaskasten bedeckt.

Da es nur möglich war, in den Exsiccator jedesmal eine Tafel unterzubringen, so konnte ein gleichzeitiger Controlversuch nicht ausgeführt werden, auch galt es für ausgeschlossen, mehrere Firnisse zu gleicher Zeit unter denselben Bedingungen, wie dies bei früheren Versuchen der Fall war, zu beobachten, so dass dadurch einerseits die Dauer der einzelnen Versuche sehr langwierig wurde, andererseits die beiden Factoren Licht und Wärme nicht in gleicher Weise einwirken konnten. Aber trotzdem sieht

man aus den vorliegenden, doch nur als roh zu bezeichnenden Versuchen stets übereinstimmende Resultate, so dass meines Dafürhaltens der Einfluss der Feuchtigkeitsmenge in der Luft auf das Trocknen der Öle als viel einschneidender anzusehen ist, als man wohl bisher angenommen hat. Ferner scheint es mir demnach auch nicht ausgeschlossen zu sein, dass beim Arbeiten über Sauerstoffabsorption von Ölen ganz gut übereinstimmende Resultate erhalten werden können, wenn nur die drei Factoren Licht, Wärme, Feuchtigkeit neben anderen gleichen Bedingungen in gleicher Weise einwirken könnten, welche Experimente allerdings mit Schwierigkeiten verknüpft sein dürften.

Das Ergebniss der vorliegenden Versuche ist ein sehr einfaches und bedarf zur Erläuterung nur weniger Worte. Bereits früher (d. Z. 1899, 541) habe ich gezeigt, dass stark Mn-haltige Firnisse im Anfangsstadium des Trocknens oft eine Verzögerung an den Tag legen, um dann plötzlich hart zu werden, welche Beobachtung übrigens auch häufig in der Praxis gemacht wird. Hier aber sieht man, dass im trocknen Raume die stark Mn-haltigen, selbst alte Firnisse (Tab. III, 1 und 2) sowohl schnelles Antrocknen, als auch schnelles Austrocknen zeigen, ganz abgesehen von der Schichtendicke, die ganz variabel theils zu Gunsten, theils zu Ungunsten des zu erwartenden Resultates ausgefallen war.

Ferner fällt der Unterschied auf, der zwischen der in einem Firniss befindlichen Mn-Menge und dem Zustand der Feuchtigkeitsatmosphäre besteht. Je reicher ein Firniss an Mangan ist, desto schneller findet das Trocknen im trocknen Raume statt und umgekehrt, je ärmer ein Firniss an Mangan ist, desto schneller erfolgt das Trocknen im feuchten Raume. Also die Wassermengen der Luft und die Mn-Mengen der Firnisse stehen in Bezug auf das Trocknen diametral zu einander.

Wenn Weger, wie in der Einleitung erwähnt, die Beobachtung gemacht hatte, dass Mn-Firnisse in feuchter Luft langsamer trockneten als in trockner, so stimmt dies vollkommen mit meinen Ergebnissen überein, da er es jedenfalls mit stark Mn-haltigen Firnissen zu thun hatte; andererseits aber dürften die unsicheren Resultate und Widersprüche, die er seiner Zeit (d. Z. 1897, 545) mit verschiedenen Mn-Firnissen erhielt, ganz besonders Mn-Boratfirnissen, die wohl sämmtlich als Mn-arm anzusehen sind, zum Mindesten auf den Einfluss der Feuchtigkeitsatmosphäre zurückzuführen sein. Ganz be-

sonders spricht das eine seiner angegebenen Beispiele dafür, wo ein Mn-Boratfirniss bei warmer, trockner Witterung über 12 Stunden zum Trocknen brauchte, während er nach einer Woche trotz kalten, feuchten Wetters schon in 6 Stunden trocken war.

Wie hoch sich die Grenze, wonach man einen Firniss als reich oder arm an Mn bezeichnen soll, belaufen muss, lässt sich allerdings aus meinen rohen Versuchen nicht deutlich ersehen, jedoch dürften solche Firnisse als Mn-arm zu bezeichnen sein, deren Gehalt unter 0,05 Proc. Mn liegt. Ob es ferner rathsam ist, nur Mn-arme Firnisse zu verwenden, wage ich nicht zu entscheiden, da die beiden Factoren Licht und Wärme, wie man sieht, bei meinen Versuchen der Hauptsache nach in den für sie ungünstigsten Monaten (November und December) einwirkten, also nicht dermaassen zur Wirkung kommen konnten, wie dies im Frühjahr oder Hochsommer der Fall ist. Von welcher Bedeutung sie aber auf den ganzen Verlauf des Processes sind, wird der aufmerksame Beobachter der Tabellen leicht ersehen können, wie es ja auch im Übrigen in den bisher erschienenen Abhandlungen stets hervorgehoben wurde.

Die meisten Manganfirnisse des Handels besitzen ungefähr einen Gehalt von etwa 0,2 Proc. Mn und wären somit als Mn-reiche Firnisse zu bezeichnen. Schon oft ist es bemerkt worden, wie zwecklos es ist, Firnisse mit Siccativen überladen zu wollen, und hier wieder ist es deutlich zu sehen, wie wenig Werth es haben würde, besonders stark Mn-haltige Firnisse zu verwenden, zumal bei Witterungen von grossem Luftfeuchtigkeitsgehalt.

Aus den vorliegenden Versuchen ist dann noch zu erkennen, dass die Form, in welcher das Mangan dem Firniss incorporirt wurde, ohne Einfluss auf die Resultate war. Angewandt wurden Manganoxxydhydrat, verschiedene Resinate und Borate. Auch eine theilweise Einwirkung auf das Öl, ein längeres Bleichen durch das Sonnenlicht bei theilweisem Luftzutritt änderte an dem Ergebnisse nichts (Tab. III, 5, 6), denn dass bei 5 der Process schneller verlief als wie bei 6, kann nur dem Einflusse der Wärme bez. dem Lichte zugeschrieben werden. Ob jedoch stark eingreifende Veränderungen im Öle andere Resultate zeitigen können, ist noch Sache der Untersuchung.

Was die Grösse der Sauerstoffzahl anbetrifft, so sieht man, dass im Allgemeinen im trocknen Raume die Tendenz zu grösseren Zahlen vorherrscht, als wie dies in gewöhnlicher Luft der Fall ist. Die Mn-reichen

Tab. I. Manganresinatfirnisse.¹⁾

1. Mn-Resinatfirniss: 100 ccm enthalten 0,2 Proc. Mn.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	22. Nov.	5	hell	9°	367 dm.	449 dm.
Nach ca. 24 Std.:	(23. -	4	-	14°)	+ 58 = 15,8 Proc. trocken	+ 5 = 1,1 Proc. nass
2. Mn-Resinatfirniss: Controlversuch von 1.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	24. Nov.	11	trübe	14 °	331 dm.	291 dm.
Nach ca. 5 Std.:	(24. -	4	-	14 °)	+ 17 = 5,1 Proc.	+ 5 = 1,7 Proc.
- - 24 - :	(25. -	11	-	14 °)	+ 46 = 14 - trocken	+ 9 = 3,1 - nass
- - 28 - :	(25. -	3	-	14,5°)	dasselbe	+ 10 = 3,5 -
Am 3. Tag:	(26. -	10	-	14,5°)	-	+ 44 = 15,1 - trocken
3. Mn-Resinatfirniss: 100 ccm enthalten 0,15 Proc. Mn.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	28. Oct.	4	hell	14 °	497 dm.	358 dm.
Nach ca. 20 Std.:	(29. -	12	-	14,5°)	+ 78 = 15,7 Proc. trocken	+ 4 = 1,1 Proc. nass
Am 3. Tag:	(31. -	3	-	14 °)	+ 73 = 14,7 -	+ 50 = 14 - trocken
- 4. - :	(1. Nov.	3	trübe	14 °)	weiter abg.	abg.
4. Mn-Resinatfirniss: 100 ccm enthalten 0,06 Proc. Mn.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	27. Nov.	11	trübe	14 °	319 dm.	345 dm.
Nach ca. 24 Std.:	(28. -	10	hell	12 °)	+ 28 = 11,9 Proc.	+ 27 = 7,8 Proc.
- - 30 - :	(28. -	4	-	15 °)	+ 53 = 16,6 - trocken	+ 47 = 13,6 - packend
Am 2. Tag:	(29. -	10	trübe	14,5°)	abgenommen	dasselbe
					abgebr.	
5. Mn-Resinatfirniss: 100 ccm enthalten 0,02 Proc. Mn.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	30. Nov.	12	hell	15°	388 dm.	310 dm.
Nach ca. 5 Std.:	(30. -	5	-	15°)	+ 3 = 0,8 Proc.	+ 8 = 2,6 Proc.
- - 24 - :	(1. Dec.	12	-	15°)	+ 29 = 7,5 -	+ 40 = 13 -
Am 2. Tag:	(2. -	11	-	15°)	+ 51 = 13,2 - packend	+ 50 = 16,1 - trocken
- 4. - :	(4. -	11	-	?)	+ 60 = 15,5 - trocken	abg.
- 5. - :	(5. -	11	-	14°)	+ 55 = 14,2 -	weiter abg.

Tab. II. Manganresinatfirnisse.²⁾

1. Mn-Resinatfirniss mit 3,9 Proc. Mn-Resinat gekocht bei 200°.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	7. Dec.	11	hell	16,5°	372 dm.	238 dm.
Nach ca. 4 Std.:	(7. -	3	-	17 °)	+ 20 = 5,4 Proc.	+ 5 = 2,1 Proc.
- - 24 - :	(8. -	10	-	17 °)	+ 52 = 14 - trocken	+ 29 = 12,2 - packend
- - 28 - :	(8. -	3	-	16 °)	+ 48 = 12,9 -	dasselbe
2. Mn-Resinatfirniss mit 1,5 Proc. Mn-Resinat gekocht bei 200°.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	9. Dec.	11	trübe	?	324 dm.	283 dm.
Nach ca. 6 Std.:	(9. -	5	-	16,5°)	+ 14 = 4,3 Proc.	+ 7 = 2,5 Proc.
- - 24 - :	(10. -	11	hell	16,5°)	+ 52 = 16 -	+ 44 = 15,6 -
- - 28 - :	(10. -	3	trübe	17,5°)	+ 50 = 15,4 -	dasselbe
Am 3. Tag:	(12. -	3	-	19 °)	+ 46 = 14,2 -	+ 35 = 12,4 Proc.
3. Mn-Resinatfirniss: 100 ccm enthalten 0,04 Proc. Mn.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	15. Dec.	11	trübe	15 °	295 dm.	445 dm. (grössere Tafel)
Nach ca. 6 Std.:	(15. -	5	-	14 °)	+ 10 = 4 Proc.	+ 4 = 0,9 Proc.
- - 24 - :	(16. -	11	-	14 °)	+ 21 = 7,1 -	+ 67 = 15 -
- - 30 - :	(16. -	5	-	14 °)	+ 27 = 9,2 - nass	+ 75 = 16,9 - trocken
Am 2. Tag:	(17. -	11	-	13,5°)	+ 39 = 13,2 -	+ 71 = 16 -
- 2. - :	(17. -	3	-	13 °)	+ 44 = 15,3 -	weiter abg.
- 4. - :	(19. -	9	-	12 °)	+ 57 = 19,3 -	-
- 4. - :	(19. -	6	-	15 °)	+ 54 = 18,3 -	-
4. Mn-Resinatfirniss: 100 ccm enthalten 0,007 Proc. Mn.						
	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft	
Aufstrich:	13. Dec.	11	hell	16 °	420 dm.	319 dm.
Nach ca. 24 Std.:	(14. -	11	trübe	16 °)	+ 25 = 6 Proc.	+ 37 = 11,6 Proc.
- - 30 - :	(14. -	5	-	16,5°)	+ 39 = 9,3 - nass	+ 56 = 17,6 - trocken
					abgebr.	

¹⁾ Vergleiche auch Tab. III d. Zeitschr. 1898, 433.²⁾ Vergleiche auch Tab. IV. d. Zeitschr. 1898, 433.

Tab. III. Verschiedene Manganfirnisse.

1. Manganoxydfirniss enthält 0,4 Proc. Mn. (Vergleiche Tab. B und D, d. Z. 1899, 542.)

	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 18. Oct.	5	trübe	10°	192 dmg	307 dmg (grössere Tafel)
Nach ca. 16 Std.: (19. -	9	-	10°)	+ 4 = 2 Proc.	+ 7 = 2,3 Proc.
- - 24. - : (19. -	4	-	10°)	+ 10 = 5,2 -	dasselbe
Am 2. Tag: (20. -	10	-	10°)	+ 30 = 15,6 - trocken	+ 13 = 4,2 Proc. nass
- 2. - : (20. -	5	-	10°)	dasselbe	+ 17 = 5,5 -
- 3. - : (21. -	10	-	11°)	-	+ 19 = 6,2 -
- 3. - : (21. -	4	-	11°)	-	+ 34 = 11 -
- 4. - : (22. -	11	-	11°)	-	+ 47 = 15,3 - trocken
- 4. - : (22. -	4	-	12°)	-	dasselbe
- 5. - : (23. -	11	hell	13°)	-	abgenommen
- 6. - : (24. -	11	-	14°)	-	weiter abg.

2. Manganoxydfirniss. Controlversuch von 1.

	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 25. Oct.	4	hell	15,5°	387 dmg	435 dmg
Nach ca. 19 Std.: (26. -	11	trübe	14 °)	+ 59 = 15,3 Proc. trocken	+ 2 = 0,5 Proc. nass
- - 24 - : (26. -	5	hell	14,5°)	dasselbe	dasselbe
Am 2. Tag: (27. -	11	trübe	14,5°)	abg.	+ 4 = 0,9 Proc.

3. Manganresinatfirniss; frisch aus Malerleinöl hergestellt bei 150° mit Spuren von Manganengehalt.

	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 19. Nov.	9	trübe	9,5°	422 dmg	465 dmg
Nach ca. 7 Std.: (19. -	4	hell	9,5°)	unverändert	+ 6 = 1,3 Proc.
- - 24 - : (20. -	10	-	8 °)	-	+ 14 = 3 -
Am 3. Tag: (21. -	3	-	7,5°)	+ 29 = 6,9 Proc. nass	+ 66 = 14,2 - trocken

4. Manganboratfirniss: frisch aus Malerleinöl hergestellt bei 180° mit Spuren von Manganengehalt.

	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 14. Nov.	11	hell	9,5°	420 dmg	469 dmg
Nach ca. 6 Std.: (14. -	5	-	9,5°)	unverändert	+ 7 = 1,5 Proc.
- - 24 - : (15. -	10	trübe	10 °)	+ 4 = 1 Proc.	+ 10 = 2,1 -
Am 2. Tag: (15. -	5	-	10 °)	dasselbe	dasselbe
- 4. - : (17. -	10	-	9,5°)	-	+ 27 = 5,8 Proc.
- 5. - : (18. -	10	-	9,5°)	-	+ 59 = 12,6 - fast trocken

5. Manganboratfirniss: Malerleinöl mit 0,25 Proc. bors. Mn-Oxydul bei ca. 180° erhitzt und ca. 9 Monate im Bleichkasten bei theilweisem Luftzutritt durch das Sonnenlicht gebleicht.

	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 2. Nov.	10	hell	13 °	499 dmg	421 dmg
Nach ca. 6 Std.: (2. -	4	-	16 °)	+ 10 = 2 Proc.	+ 13 = 3 Proc.
- - 24 - : (3. -	10	trübe	13,5°)	+ 30 = 6 - nass	+ 68 = 16,2 - trocken
Am 2. Tag: (3. -	5	-	14 °)	+ 45 = 9 -	dasselbe
- 3. - : (4. -	11	hell	13,5°)	+ 79 = 15 -	dasselbe
- 3. - : (4. -	5	-	13,5°)	+ 83 = 16,6 - trocken	dasselbe
- 4. - : (5. -	5	-	14 °)	dasselbe	abg.

6. Manganboratfirniss: Controlversuch von 5.

	Uhr	Witterung	Temp.	Trockene Luft	Feuchte Luft
Aufstrich: 8. Nov.	10	hell	10 °	441 dmg.	387 dmg.
Nach ca. 5 Std.: (8. -	3	-	10 °)	+ 5 = 1,1 Proc.	+ 2 = 0,5 Proc.
- - 11 - : (8. -	9	-	10 °)	Dasselbe	+ 4 = 1 -
- - 24 - : (9. -	11	trübe	10 °)	+ 11 = 2,5 -	+ 19 = 4,9 -
Am 2. Tag: (10. -	11	-	9,5°)	+ 31 = 7 -	+ 58 = 15 -
- 2. - : (10. -	5	-	9,5°)	+ 39 = 8,9 -	+ 61 = 15,7 -
- 3. - : (11. -	11	-	9,5°)	+ 63 = 14,3 -	+ 63 = 16,3 - trocken

noch packend.

Firnisse, welche früher nur 12 und 14 Proc. erreichten, gelangen hier im trocknen Raume bis zu Zahlen von 15 bis 16 Proc. trotz des Alters, das sie aufzuweisen haben. In manchen Fällen bleiben diese Zahlen auch längere Zeit constant (Tab. III, 1), nehmen aber auch bald wieder ab (Tab. III, 2), Erscheinungen, die natürlich wieder mit den Einflüssen von Licht und Wärme in Verbindung stehen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die alte Beobachtung, nach der die mit wenig Siccativ beladenen Firnisse im Allgemeinen in feuchter Luft zu höheren Zahlen gelangen als die an Siccativ reichen, hier wieder bestätigt wird. Trotzdem die Untersuchungen an verschiedenen Tagen ausgeführt wurden, also unter ungleichmässigen Bedingungen, und ich auch im Abfassen des Gewichtsmaximums nicht immer gerade glücklich

war, deuten die erhaltenen Resultate stets darauf hin. Besonders Tabelle II giebt mit ihren Zahlen davon ein hübsches Bild.

Auf die Bleifirnisse einzugehen, muss ich für diese Abhandlung noch verzichten, da einerseits die Resultate hier nicht so ein-

fach liegen, anderseits aber infolge des Nachlassens der Trockenkraft von Bleiausscheidungen grössere Schwierigkeiten zu überwinden sind. Jedoch hoffe ich, auch darüber noch in Bälde berichten zu können.

Halle a. S., Januar 1900.

Referate.

Physikalische Chemie.

E. Cohen und C. van Eijk. Physikalisch-chemische Studien am Zinn. (Z. physikal. Chem. 30, 601.)

Verf. geben zunächst eine lesenswerthe Übersicht der Litteratur über die Umwandlung des gewöhnlichen weissen Zinns in graues. Zur Entscheidung der streitigen Frage, ob weisses Zinn durch blosse Temperaturniedrigung in graues verwandelt werden könne, wurde reines Banca-Zinn in Blockform 18 Stunden lang einer Temperatur von -83° ausgesetzt; eine Umwandlung in die graue Modification fand nicht statt, auch nicht, als dieser Block bez. aus Banca-Zinn hergestellte Zinnfeile in Berührung mit der grauen Modification 18 Stunden lang auf -83° abgekühlt wurde. Dagegen tritt bei Anwesenheit grauen Zinns eine eventuell vollständige Umwandlung in die graue Modification selbst bei weit höheren Temperaturen (-7°) ein, wenn die Bedingungen längere Zeit andauern. Blockzinn war (bei -7°) nach ca. 8 Wochen zum grossen Theil, Zinnfeile ganz umgewandelt. Die Umwandlung wird in gleicher Weise durch eine Pinksalzlösung, ebenso durch ein Gemisch dieser Lösung mit grauem Zinn begünstigt. Bei niederen Temperaturen begonnene Umwandlungen setzen sich bei gewöhnlicher Temperatur fort. Auf dilatometrischem und elektrischem Wege wurde die Umwandlungstemperatur auf $+20^{\circ}$ festgestellt. Oberhalb derselben beginnt die Verwandlung des grauen Zinns in weisses. — Die Geschwindigkeit der Bildung von grauem Zinn aus weissem ist am grössten bei -48° und nimmt sowohl bei höheren wie bei niederen Temperaturen ab.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass das Zinn sich bei normalen Temperaturen (unter $+20^{\circ}$) in metastabilem Gleichgewicht befindet und die Bedingungen zur Bildung von grauem Zinn fast stets gegeben sind, sobald durch primäre Einflüsse eine geringe Menge der grauen Modification entstanden ist. *Kl.*

D. Gerner. Ueber die Umwandlungstemperatur der quadratischen und orthorhombischen Varietät des Quecksilberjodids.¹⁾ (Compt. rend. 129, 1234.)

Die Umwandlung der beiden allotropen Modificationen des Quecksilberjodids durch die Wärme ist ein umkehrbarer Process. Es muss daher eine Temperatur gefunden werden können, bei der sowohl das gelbe Jodid in das rothe, als auch das rothe in das gelbe übergeht. Diese Temperatur findet Verf. nach eingehenden Versuchen zu 126° ; gleichzeitig weist

er nach, dass diese wechselseitige Umwandlungstemperatur völlig unabhängig ist vom Druck, also bei Atmosphärendruck wie im Vacuum dieselbe bleibt. Auch macht er den Fehler Wybouroff's verständlich, welcher diese Temperatur im Vacuum zu 75° angegeben hatte. *Kth.*

J. R. Mowrelo. Neue Versuche über die Fähigkeit von Mangan, die Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums zu erhöhen. (Compt. rend. 129, 1236.)

Lecoq de Boisbandran hatte gezeigt, dass reines, wasserfreies Mangansulfat, mit anderen Sulfaten wie denen von Magnesium und Zink gemischt und geglüht, im Vacuum unter dem Einfluss der elektrischen Entladung eine röthliche Phosphoreszenz zeigt. Diese Thatsache hat Verf. verworther, um mit Hülfe von sehr kleinen Mengen des Mangansulfats die Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums zu erhöhen. Er stellte in sehr verschiedener Weise sorgfältige Mischungen her von 100 g Strontiumcarbonat, 30 g Schwefel, 0,2 g Mangansulfat, 2 g entwässerter Soda und 0,5 g Kochsalz und erhitze dieselben bis auf Weissglut; so erhielt er ein Schwefelstrontium, welches nur einer wenige Sekunden andauernden Belichtung durch diffuses Tageslicht bedurfte, um lange Zeit in intensivem prächtig grüngelben Lichte zu phosphoresciren. Das Mangansulfat erregt also, in ganz geringer Menge zugesetzt, die Phosphoreszenz des Schwefelstrontiums, erhöht sie und bewirkt längere Dauer derselben bei weit kürzerer Belichtung. Ähnliches war bereits vom Verf. für Mangancarbonat und basisch salpetersaures Wismuth beobachtet worden. *Kth.*

P. Curie. Wirkung des magnetischen Feldes auf Becquerelstrahlen. Abgelenkte und nicht abgelenkte Strahlen.¹⁾ (Compt. rend. 130, 73.)

Die wesentlichste Verschiedenheit in dem Strahlungsvermögen der radioactiven Körper lässt sich an der Einwirkung eines magnetischen Feldes auf diese Strahlen studiren. Es ist nunmehr mit Sicherheit nachgewiesen, dass von radiumhaltigen Verbindungen (Chlorid und Carbonat) ausgesandte Strahlen auch in der atmosphärischen Luft abgelenkt werden; diese abgelenkten Strahlen machen einen geringen Bruchtheil der ganzen Strahlung aus, derart dass der grösste Theil derselben vom Magneten nicht beeinflusst wird. Die abgelenkten Strahlen haben ein grösseres Vermögen, feste Körper zu durchdringen, als die nicht abgelenkten. Bringt man in den Weg der Radiumstrahlen ein

¹⁾ Vergl. Zeitschr. angew. Chem. 1890, 37.

¹⁾ Vgl. diese Zeitschr. 1900, Heft 4: „Über selbststrahlende Materie“.