

wie chemisch homogenen Complexe bezeichnet, aus welchen sich ein inhomogenes System zusammensetzt. Homogen heisst ein System, in welchem nur ein Aggregatzustand vorhanden ist, inhomogen ein solches, in welchem verschiedene in sich homogene Complexe, d. h. verschiedene Aggregatzustände, an einander grenzen. Zwischen den verschiedenen Phasen kann Gleichgewicht bestehen, d. h. die gegenseitigen Mengenverhältnisse der den einzelnen Phasen angehörenden Stoffe ändern sich gegenseitig nicht mehr, wobei dieses Gleichgewicht als ein kinetisches zu betrachten ist. Diese Phasenregel und die auf Grund derselben angestellten zahlreichen Forschungen lassen sich kurz als eine Anwendung der Energiegesetze, vornehmlich des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bezeichnen. Wegen der Einzelheiten muss auf den Originalwortlaut des Vortrages verwiesen werden, den Prof. Bakhuys-Roozeboom bei Wilhelm Engelmann in Leipzig hat im Druck erscheinen lassen.

V.

Ueber die Theorie der Gasglühstrümpfe.

Von Dr. E. Baur.

Bekanntlich ist Auer von Welsbach nicht plötzlich auf die Entdeckung gestossen, dass eine gewisse Mischung von Thor- und Ceroxyd durch eine besondere Lichemission ausgezeichnet sei. Vielmehr machte er eine grosse Menge von Versuchen nach einem bestimmten System. Er suchte durch Mischen von Erden zu Körpern zu gelangen, deren Leuchtkraft in der Bunsenflamme grösser wäre, als die der Componenten. Hatte er gegründete Hoffnung, auf diesem Wege sein Ziel zu erreichen?

Versetzen wir uns in die Zeit vor der Auer'schen Erfindung. Es war bekannt, dass die Lichtaussendung der festen Körper mit der Temperatur zunimmt und dass nach dem Kirchhoff'schen Satze bei einer bestimmten Temperatur ein schwarzer Körper, wie z. B. Kohle, heller leuchten muss, als irgend ein nicht schwarzer. Im Allgemeinen musste es daher ausgeschlossen scheinen, in der Leuchtgasflamme einen Körper zu hellerem Leuchten zu bringen, als es die in ihr vertheilten Kohlepartikelchen schon thun. Daher ließen auch die früheren Bemühungen, feste Körper, seien es Oxyde, wie Kalk und Magnesia, oder Metalle, wie Platin, zu einer grösseren Lichtabgabe zu zwingen, als sie in der Gasflamme haben, darauf hinaus, sie einer intensiveren Heizquelle auszusetzen, also entweder der Sauerstoff-Wasserstoff- oder der Sauerstoff-Leuchtgasflamme, oder die Verbrennungsluft vorzuwärmen.

Wenn Jemand trotzdem nach Substanzen suchte, die in der Leuchtgasflamme heller leuchten würden, als die bekannten Körper es thun, so konnte er zwei besondere Möglichkeiten ins Auge

fassen. Erstens: er konnte sich vorhalten, dass die Temperatur der in der Gasflamme leuchtenden Kohletheilchen als schwarzer Körper weit unterhalb der Temperatur der Gasflamme selbst liegen müsse, dass dagegen Körper von einer gewissen besonderen Farbigkeit denkbar seien, die sich in der Gasflamme bis auf deren eigene Temperatur erhitzen würden, also höher als Kohletheilchen. Zweitens konnte man darauf speculiren, dass es grundsätzlich nicht ausgeschlossen ist, Substanzen zu finden, die bei ein und derselben Temperatur mehr Licht aussenden, als der schwarze Körper im Kirchhoff'schen Sinne. Das Plus von Licht war dann auf Rechnung einer allmählichen Veränderung des Leuchtkörpers zu setzen und musste Hand in Hand damit zurück gehen.

Da sich Auer von Welsbach über die Theorie seiner Erfindung nicht ausgesprochen hat, so bleibt es dunkel, welcher Gedanke ihn leitete. Sicher ist, dass die hohe Leuchtkraft des Auer'schen Thor-Cerkörpers grosse Verwunderung und längere Discussionen in der wissenschaftlichen Welt hervorgerufen hat. Daher haben wir es hier wohl mit einer jener Erfindungen zu thun, die man zum geringsten Theil der wissenschaftlichen Erwägung verdankt.

Ich will versuchen, eine kurze Darstellung von den Theorien zu geben, die hinterher aufgestellt wurden.

Das Erstaunen über die Leuchtkraft des Thor-Cerkörpers kam von zwei Unklarheiten her. Einestheils nahm man die Temperatur der Bunsenflamme zu niedrig an und dann hielt man die Leuchtkraft des schwarzen Körpers für kleiner als die des Thor-Cerkörpers bei der muthmaasslichen Temperatur seiner Incandescenz.

Was die Temperatur der Bunsenflamme anbetrifft, so lehrt die Thermochemie, dass dieselbe höchstens 2500° C. erreichen kann. Man erhält diese Zahl, wenn man die Verbrennungswärme des Leuchtgases dividirt durch die Wärmecapacitäten der verbrannten Gase und des zugemischten Stickstoffes. Da jedoch eine Flamme gegen ihre Umgebung nicht thermisch abgeschlossen ist, so wird diese Temperatur bei Weitem nicht erreicht. Nun hatte man früher nach den directen Bestimmungen von Rosetti und Rogers die wirkliche Temperatur der Bunsenflamme zu 1300° C. angesetzt, bis M. C. Crae (1895)¹⁾ mittels eines für hohe Temperaturen besonders geeigneten Thermoelementes aus Platin-Platinrhodium höhere Zahlen angab, nämlich 1725° C. für deren heisste Zone. Mit diesen Angaben steht die Bemerkung Bunte's²⁾ im Einklang, dass man einen haarfeinen Platin-draht in der Bunsenflamme bis zum Schmelzen erhitzen kann, was einer Temperatur von etwa 1800° C. entspricht. Damit ist eine obere Grenze für die Temperatur des Thor-Cerkörpers in der Bunsenflamme gegeben. Thatsächlich beträgt dieselbe nach den Versuchen von Le Chatelier und Boudouard³⁾ im Mittel 1650° C. Die genannten Forscher verfuhren dabei so, dass sie zuerst die Strahlungsintensität des Auer'schen Glüh-

¹⁾ Wied. Ann. d. Phys. 55, 95.

²⁾ Journ. f. Gasbl. 1898, 20.

³⁾ C. r. 126, 1861.

strumpfes in der Bunsenflamme mittels des Spectralphotometers maassen, dann die Masse desselben auf die Löthstelle eines Thermoelementes strichen und nun dieselbe mit dem Gebläse erhitzen, bis die Lichtausstrahlung wieder den nämlichen Betrag ausmachte wie vorher. Je nachdem das rothe oder blaue Ende des Spectrums untersucht wurde, trat dieser Moment ein, wenn das Thermoelement eine Temperatur von $1590^{\circ}\text{C}.$, bez. $1710^{\circ}\text{C}.$, also im Mittel $1650^{\circ}\text{C}.$ anzeigte. Dieser experimentelle Werth steht in ziemlicher Übereinstimmung mit dem neuerdings von Lummer und Pringsheim⁴⁾ durch Umkehrung der Wien'schen Formel berechneten Werthe von $1777^{\circ}\text{C}.$

Solange man diese Temperatur nicht kannte, sondern dieselbe niedriger schätzte, als sie in Wirklichkeit war, musste man unter dem Eindruck stehen, dass die Leuchtkraft des glühenden Auerkörpers diejenige des schwarzen Körpers überträfe, mit anderen Worten, dass jener „luminescire“. Diese Vermuthung geht zurück auf eine Betrachtung von Nichols und Snow⁵⁾, wonach glühendes Zinkoxyd anfänglich stark leuchtet, aber schon nach einigen Stunden „Brenndauer“ merklich nachlässt. Dieses Verhalten führten die englischen Forscher darauf zurück, das Leuchten des Zinkoxydes setze sich zusammen aus einem sich gleichbleibenden Betrage, der thermischen Strahlung, und aus einem schnell abnehmenden, der Thermoluminescenz. Als Energiequelle für diese letztere Wirksamkeit müssen wir dann eine chemische oder physikalische Veränderung des lichtaussenden Körpers verlangen. Eine solche kann zum Beispiel in dem Übergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand gegeben sein. Indem man diese Vorstellung auf den Thor-Cerkörper übertrug, hatte man nicht nur eine Erklärung seiner hohen Emission, sondern auch des Umstandes, dass dieselbe nach einer gewissen Anzahl Brennstunden in seiner Leuchtkraft nachlässt.

Allein dem Experimentum crucis gegenüber erwies sich diese Theorie als unhaltbar. Nach einem bekannten Gesetz von Kirchhoff verhält sich die Strahlung eines beliebigen Körpers in einem gleichmässig temperirten Raum so, als käme sie von einem schwarzen Körper, oder, anders ausgedrückt, die Summe der reflectirten und emittirten Strahlen in einem gleichmässig temperirten Raum ist für alle Körper gleich gross, d. h. sie scheinen gleich hell. Bunte⁶⁾ strich nun Magnesia und den Thor-Cerkörper auf kleine Chamotteblöcke und brachte dieselben in das Innere eines dünnwandigen Kohlerohrs, das durch den elektrischen Strom auf über $2000^{\circ}\text{C}.$ erhitzt werden konnte. Luminescire der Thor-Cerkörper, so musste derselbe heller scheinen als die Magnesia. Es war dies aber keineswegs der Fall, vielmehr sandten beide Substanzen gleich viel Licht aus. In ähnlicher Weise bewies C. H. John⁷⁾, allerdings nicht für den Thor-Cerkörper, sondern nur für einige reine seltene Erden, dass ihr Gesamtemissionsvermögen nicht über das des schwarzen Körpers hinaus gehe.

⁴⁾ Sitzgber. der Phys. Gesellschaft zu Berlin, 3. Febr. 1899.

⁵⁾ Philos. Mag. 1892, Bd. 33.

⁶⁾ Journal f. Gasbl. 1898, Bd. 41.

⁷⁾ Wied. Ann. 1898, Bd. 56.

War somit die Luminescenztheorie hinfällig, so musste nach einer anderen Erklärung gesucht werden. Nun war es aufgefallen, dass eine hobe Leuchtkraft mit solchen Gemischen hauptsächlich erzielt werde, die das Oxyd eines Metalles, das in mehreren Oxydationsstufen vorkommt, wie Cer, Uran, Chrom, enthalten, oder aber an Stelle dessen ein Metall aus der Platin- oder Osmiumgruppe. Für Platin, Palladium etc. ist es aber erwiesen, dass sie katalytisch auf die Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff bez. Leuchtgas einwirken, für ähnliche Körper kann man es annehmen. Es hat zuerst Killing⁸⁾ hierauf hingewiesen und behauptet, die katalytische Wirksamkeit dieser Körper bedinge die gesteigerte Leuchtkraft, wobei sich freilich Killing ganz unzutreffenden Vorstellungen über Katalysatoren hingab. In Wirklichkeit können dieselben in erster Linie nur Reactionsgeschwindigkeiten beschleunigen. In diesem Sinne ist dann diese Theorie von Bunte⁹⁾ weiter ausgebaut worden. Er stellte sich vor, dass an den in dem Thorskelett fein eingestreuten Cardioxydpartikeln eine sehr plötzliche Vereinigung der Flammengase eintrete, wobei örtlich sehr hohe Temperaturen erreicht würden, die dann für die hohe Lichtemission die genügende Erklärung wären.

Durch ein Experiment von Le Chatelier und Boudouard¹⁰⁾ ist indess auch dieser Erklärung der Boden entzogen worden, indem sie den Thor-Cerkörper in einer Atmosphäre erhitzen, die aus den verbrannten Verbrennungsgasen bestand, und constatirten, dass derselbe unter diesen Umständen ebenso leuchtet wie in der Bunsenflamme. Und kürzlich haben Nernst und Bose¹¹⁾ Versuche veröffentlicht, welche dasselbe in noch unzweifelhafterer Weise beweisen. Diese Forscher stellten von der Thor-Cermischung dünne Stäbchen her, erhielten dieselben einmal elektrisch, das andere Mal in der Flamme und fanden die Lichtemission beide Mal identisch, wenn die Temperatur die gleiche war. Die letztere wurde dann als gleich angesehen, wenn der mit der Temperatur sich stark ändernde elektrische Widerstand der glühenden Stäbchen der nämliche war.

Den Schlüssel zur richtigen Erklärung des Leuchtens des Thor-Cerkörpers giebt uns die Betrachtung der folgenden Tabelle von Le Chatelier und Boudouard, die in der Weise erhalten wurde, dass die Löthstelle eines Thermoelementes mit den nachstehenden Substanzen bestrichen und jeweils in die gleiche Zone derselben Bunsenflamme gebracht wurde. Dann las man die Temperatur, die das Thermoelement angab, ab und bestimmte mit dem Spectralphotometer die Strahlung in Roth, Grün und Blau im Vergleich mit der des schmelzenden Platins, die für alle Strahlen gleich 100 gesetzt wurde.

	Temp.	Roth	Grün	Blau
Thor-Cerkörper	1380°	7,0	12,5	12,5
Th O ₂	1290°	1,45	1,4	0,3
Ce O ₂	1110°	1,9	0,7	0,15
Pt	1290°	8,5	4,0	1,4
Fe ₃ O ₄	1080°	1,5	0,48	0,1

⁸⁾ Journal f. Gasbl. 1896, 697.

⁹⁾ I. c.

¹⁰⁾ I. c.

¹¹⁾ Physikalische Zeitschrift 1, 291.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zuerst, dass der Thor-Cerkörper um 300° heißer wird, als unter den gleichen Umständen ein schwarzer Körper im Kirchhoff'schen Sinne, wie das magnetische Eisenoxyd annähernd einer ist. Sodann fällt auf, dass die Strahlungsintensität von Roth nach Blau beim Eisenoxyd, Platin und Cerdioxyd in normaler Weise stark abnimmt, während dieselbe beim Thoroxyd in dem ganzen Bereich des Spectrums ungefähr gleich bleibt und beim Thor-Cerkörper sogar umgekehrt von Blau nach Roth abnimmt. Dieses auffallende Verhalten wurde auch von Nernst und Bose¹²⁾ bei ihren Strahlungsmessungen verschiedener Lichtquellen constatirt. Man darf nun annehmen, dass die Abnahme der Strahlung des Thor-Cerkörpers im Roth sich in das Infraroth fortsetzt, während sie für einen schwarzen Körper in dieser Region gerade am grössten wird, und erhält jetzt sofort die Erklärung dafür, dass jener in der Flamme eine exceptionell hohe Temperatur annimmt.

Ein schwarzer Körper strahlt nämlich, wenn er von einer constanten Heizquelle umgeben ist, in dem Maasse, in welchem er Wärme zugeleitet bekommt, solche auch wieder aus, und zwar um so mehr, je höher seine Temperatur steigt. Es wird daher eine gewisse Temperatur geben, bei der ein Gleichgewicht eintritt, dann nämlich, wenn der Wärmegewinn durch Leitung dem Wärmeverlust durch Strahlung gleich geworden ist. Nun ist klar, dass dieser Zustand erst bei einer höheren Temperatur eintritt, wenn statt des schwarzen Körpers ein solcher vorliegt, der im Infraroth wenig Strahlen aussendet, der also, solange er nicht die Temperatur der Gelbglühhitze erreicht hat, von der zugeführten Wärme durch Strahlung nur sehr wenig verlieren kann. Dies aber ist der Fall bei dem Thor-Cerkörper. Seine besondere Leuchtkraft ist hiermit zurückgeführt auf seine specifische „Farbigkeit“, Farbigkeit im Sinne von Strahlungscurve. Es bleibt der Zukunft vorbehalten, deren Verlauf im Infraroth für den Thor-Cerkörper mit derjenigen Genauigkeit festzustellen, wie dies für das Spectrum der Sonne und Bogenlampe mit Hülfe von Bolometer und Concavgitter geschehen ist; vorausgesetzt, dass das wissenschaftliche Interesse daran im Verhältniss zu der Kostspieligkeit der erforderlichen feinen Messinstrumente erheblich genug erscheint.

Es bleibt jetzt bloss noch die rein chemische Frage übrig, wie man es sich vorstellen soll, dass die Strahlungscurve des Thorcerkörpers so sehr von derjenigen abweicht, welche sich nach der Mischungsregel aus den Strahlungscurven der Componenten ergeben würde. Der Fall liegt ähnlich wie beim Eisen, dessen Eigenschaften sich durch geringe Beimischungen von Kohle, Phosphor, Wolfram, Chrom etc. so eingreifend verändern lassen. Auf diese Analogie hat z. B. Drossbach¹³⁾ hingewiesen; und wie man hier den Begriff der festen Lösung herangezogen hat, um die Abweichung vom „additiven“ Verhalten zu erklären, so wird man dies auch beim Thor-Cerkörper nicht ohne Grund thun können, wenn es auch vor-

läufig ausgeschlossen erscheint, durch ein geeignetes Experiment nachzuweisen, ob derselbe wirklich den Lösungsgesetzen gehorcht oder nicht. Jedenfalls erklärt sich durch die Annahme der festen Lösung sehr einfach der Umstand, dass es für die Mischung von Thor und Cer ein Verhältniss gibt, bei der die Leuchtkraft ein Maximum ist. Dasselbe liegt nach Drossbach bei einem Gehalt von 0,9 Proc. CeO_2 . Jeder weitere Zusatz von Cerdioxyd wäre dann in dem Thoroxyd nicht mehr in „gelöster“ Form vorhanden, sondern bloss darin mechanisch vertheilt, sagen wir suspendirt, und würde beim Erhitzen des Strumpfes wie jeder andere Fremdkörper dadurch die Leuchtkraft beeinträchtigen, dass er im Infraroth bedeutend strahlte und so den Glühstrumpf verhinderte, die hohe Temperatur anzunehmen, die er zu seiner vollen Lichtentwicklung braucht.

Es wäre vielleicht ungerechtfertigt zu sagen, dass wir heute in der Glühstrumpftechnik weiter wären, als wir sind, wenn man von Anfang an das Wesen des Auer'schen Glühstrumpfes richtig erkannt hätte; so viel aber steht fest, dass dann eine grosse Menge von zwecklosen Versuchen vermieden worden wäre, bei denen man von falschen Voraussetzungen ausgegangen ist. Denn wenn wir experimentiren, so experimentiren wir ja eigentlich, wie Gauss so treffend sagt, mit unseren Gedanken.

Ueber den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.

Von Dr. Ernst Erdmann.

Die nochmalige Erwiderung von Herrn Walbaum¹⁾ fügt meiner Darlegung²⁾ keine neue wesentliche Thatsache hinzu, ist aber geeignet, das klare Bild des Sachverhaltes, von welchem etwas zu „verschweigen“ ich nicht die geringste Ursache habe, zu verschleieren. Ich fasse daher das Ergebniss unserer Auseinandersetzung folgendermaassen zusammen:

Das Vorkommen von Anthranilsäuremethyl-ester im Neroliöl ist Herrn Walbaum seit 1895 zwar bekannt gewesen, von ihm indessen im Interesse der Firma Sch. & Co. als Geheimniss bewahrt worden. Die nämliche Entdeckung wurde von meinem Bruder und mir gemacht und in zwei fast gleichzeitig im Mai 1898 eingereichten Patentanmeldungen³⁾, welche inzwischen beide ertheilt worden sind, niedergelegt. Die Auslegung der ersten dieser Patentanmeldungen, welche die Darstellung des Anthranilsäureesters betraf, veranlasste die Publication Walbaum's⁴⁾ im „Journal für praktische Chemie“¹⁾, welche kurz vor unserer Veröffentlichung⁵⁾ in den „Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft“ erschien und über die Untersuchung des Neroliöles dasselbe enthält, wie unsere bereits 1 Jahr früher eingereichte, damals noch nicht ausgelegte Patentanmeldung E. 5958.

¹⁾ Zeitschr. f. angewandte Chemie 1900, 937.

²⁾ Zeitschr. f. angewandte Chemie 1900, 813.

³⁾ D.R.P. No. 110 386 vom 22. Mai 1898 und P.-A. E. 5958 vom 28. Mai 1898.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 59, 350.

⁵⁾ Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1899, 1213.

¹²⁾ I. c.

¹³⁾ Journal f. Gasbl. 41, 253.