

Wer einem anderen eine Ansichtssendung zugehen läßt, macht diesem ein Vertragsangebot. Ein Vertrag kommt erst dadurch zustande, daß der Empfänger der Ansichtssendung auf Grund derselben eine Bestellung macht. Tut er dies nicht, so liegt zweifellos ein Vertragsverhältnis nicht vor. Trotzdem kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die betreffenden Ansichtssendungen dem Kunden im geschäftlichen Verkehr anvertraut sind, und daß daher sehr wohl durch Mißbrauch des Inhalts der Ansichtssendungen ein Geheimnisverrat begangen werden kann. Auf die Frage, ob die von Rosenthal - Wehner vertretene Ansicht sich aus der Entstehungsgeschichte des Gesetzes begründen läßt, einzugehen, ist hier nicht der Ort. Wen diese Frage besonders interessiert, der möge den Aufsatz von Rechtsanwalt Wertheimer in Nr. 3 des neunten Jahrgangs der Zeitschrift „Markenschutz und Wettbewerb“ nachlesen. Beschränkt sich aber das Anwendungsbereich des § 18 nicht auf Vertragsverhältnisse, so fällt natürlich damit auch die Schlußfolgerung, daß mit dem Aufhören des Vertragsverhältnisses auch der Schutz des § 18 aufhört. Man wird also annehmen müssen, daß der § 18 gegenüber Angestellten auch über die Dauer ihres Dienstverhältnisses hinaus Anwendung findet. Soll dies nun aber unbeschränkt und bis in alle Ewigkeit der Fall sein? Eine solche Auslegung würde für die Angestellten ganz unübersehbare nachteilige Folgen haben. Man muß also aus dem Gesetz heraus, welches ausdrücklich hierüber nichts besagt, eine Begrenzung zu finden suchen. Diese Begrenzung liegt, wie Wertheimer in seinem vorerwähnten Aufsatz meines Erachtens zutreffend ausführt, in den Worten „zu Zwecken des Wettbewerbs.“ Fällt die Möglichkeit eines Wettbewerbs weg, dann erreicht auch das Verbot des § 18 sein Ende. Fehlt also jedes verständige Interesse des Anvertrauenden an der Geheimhaltung, da ein Wettbewerb gegen ihn nicht oder nicht mehr möglich ist, so entfällt auch der Schutz des Gesetzes. Man denke an den Fall, daß der Anvertrauende sein Geschäft oder den betreffenden Geschäftszweig aufgegeben hat. Es ist allerdings zuzugeben, daß sich hier gerade für den Angestellten oft sehr mißliche Konsequenzen ergeben werden, da es in den meisten Fällen sehr schwer sein wird, das Ende des Schutzes festzustellen, und da damit den Angestellten oft eine unlieidliche Beschränkung auf ganz unbeschränkte Dauer auferlegt werden kann. Eine andere Auslegung des Gesetzes ist meines Erachtens nach aber nun einmal nicht möglich, und es kann daher hier, wenn sich, wie vorauszusehen ist, erhebliche Mißstände ergeben werden, nur auf den Weg der Gesetzesänderung verwiesen werden. Ob das Reichsgericht etwa, wie schon in manchen Fällen, auch hier in irgend einer Weise auf Grund der bestehenden Gesetzgebung helfen wird, läßt sich jetzt nicht vorausschauen.

Die bisherige Erörterung hat sich im wesentlichen auf den strafrechtlichen Schutz gegen den Geheimnisverrat bezogen. In zivilrechtlicher Beziehung bestimmt § 19, daß Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften der §§ 17 und 18 außerdem zum Ersatz des entstandenen Schadens verpflichten. Der Angestellte, welcher sich des Geheimnisverraths nach §§ 17 und 18 schuldig macht, muß also

dem Geschäftsherrn allen ihm hierdurch erwachsenen Schaden erstatten. Daß bei unseren deutschen Gerichten die rechnungsmäßige Feststellung eines solchen Schadens oft auf große Schwierigkeiten stößt, dürfte allseitig bekannt sein. Daß dem Geschäftsherrn neben dem Schadenersatzanspruch auch ein Anspruch auf Unterlassung weiterer einen Geheimnisverrat darstellender Handlungen zusteht, ist im Gesetz zwar nicht ausdrücklich erwähnt, jedoch ergibt sich dies ohne weiteres aus allgemeinen Rechtsgrundsätzen. Es ist dies auch vom Reichsgericht stets angenommen worden. Ausdrücklich erwähnt ist dieser sog. Unterlassungsanspruch im § 1 des Gesetzes vom 7./6. 1909, welcher, wie bereits eingangs gesagt ist, ebenfalls für die zivilrechtliche Seite der Geheimnisverrats in Betracht kommen kann. Wenn § 1 nämlich bestimmt, daß derjenige auf Unterlassung und Schadenersatz in Anspruch genommen werden kann, welcher im geschäftlichen Verkehr zu Zwecken des Wettbewerbs Handlungen vornimmt, die gegen die guten Sitten verstößen, so sind darin eigentlich alle Fälle des unlauteren Wettbewerbs, soweit es sich um deren zivilrechtliche Verfolgung handelt, mit inbegriffen, also auch der Geheimnisverrat. Denn nach der Auslegung, welche das Reichsgericht in vielfachen Fällen dem Begriff der guten Sitten gegeben hat, im übrigen auch nach gesundem Menschenverstand, wird man wohl annehmen müssen, daß derjenige Angestellte, welcher ein ihm anvertrautes Betriebsgeheimnis zu Zwecken des Wettbewerbs unbefugt an andere mitteilt, eine Handlung begeht, welche gegen die guten Sitten verstößt.

Ich glaube, im wesentlichen diejenigen Punkte berührt zu haben, welche in bezug auf den Geheimnisverrat für chemische Angestellte von Bedeutung und wissenschaftlich sind. Wie die Rechtsprechung diese Vorschriften auslegt und weiter entwickeln wird, ist zurzeit noch nicht abzusehen. Wir wollen wünschen, daß dies in einer Weise geschehen wird, welche die berechtigten Interessen der Geschäftsherren und der Angestellten in verständiger Weise auszugleichen verstehen wird. [A. 149.]

Über quantitative Spektralanalyse.

Von

WALTHER HEMPEL u. RALPH L. VON KLEMPERER.

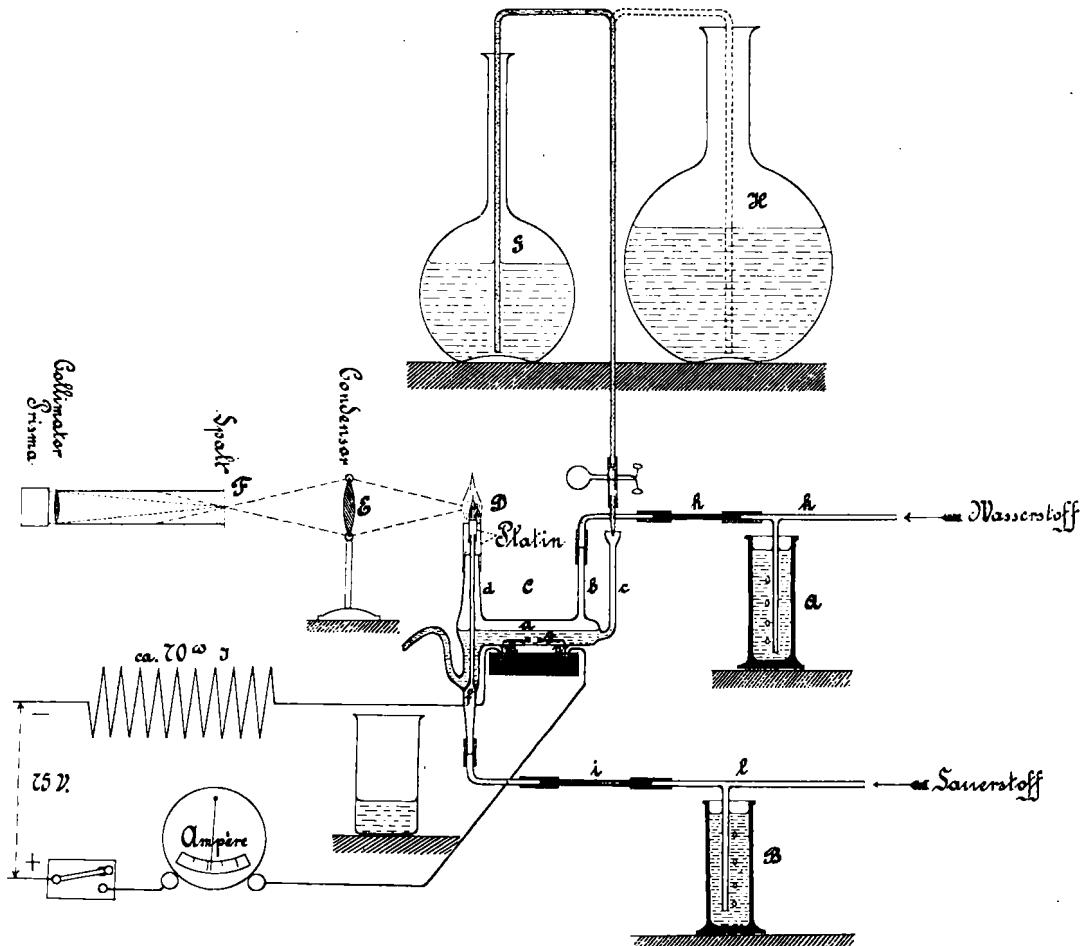
(Eingeg. 4.7. 1910.)

Während die Absorptionsspektren vielfach für quantitative Bestimmungen benutzt werden, ist bis jetzt keine Methode bekannt, mit der man Emissionsflammspektren für quantitative Untersuchungen verwenden könnte. Der Grund liegt in der Schwierigkeit, in Flammen genau bestimmte Quantitäten von Stoffen zur Verdampfung zu bringen. Bunsen und Kirchhoff führten zum Zwecke spektralanalytischer Beobachtungen die Substanz einfach in der Öse eines Platindrahtes in die Flamme; sie haben, um eine Natriumflamme zu erhalten, der Schwefelsäure ihres Apparates Kochsalz beigemischt, welches bei der Entwicklung des Wasserstoffes mit Zink in Form kleiner Flüssigkeitsbläschen mitgerissen wird.

Gouy, Lockyer und in neuester Zeit Beckmann haben eine ganze Anzahl von Methoden angegeben, um durch Zerstäubung von Flüssigkeiten, in welchen die fraglichen Salze gelöst sind, durch dieselbe leuchtende Flammen herzustellen.

Unsere Versuche haben ergeben, daß mittels der Beckmannschen Spektrallampe bei Druckgaszerstäubung einer Chlorkaliumlösung, die 2,5 bis 7,46 g KCl im Liter enthält, die Kalilinie im roten Teile des Spektrums gerade noch gesehen werden kann. Die Zerstäubungen durch Auflösen von Zink in mit den Salzen versetzten verd. Säuren waren wesentlich weniger empfindlich. Vielfach ist die

dingung zu erfüllen, in einer geeigneten Einrichtung stets gleiche Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff zur Verbrennung zu bringen. Nach vielfachen in der mannigfachsten Weise abgeänderten Versuchen (siehe Dissertation von Ralph Klemperer, Über quantitative Spektralanalyse. Technische Hochschule zu Dresden) gelang es, einen derartigen Apparat zu konstruieren, der unten dargestellt ist. Der Wasserstoff wird mittels eines gewöhnlichen großen Kippischen Apparates aus Zink und verd. Schwefelsäure entwickelt, der Sauerstoff wird einer Sauerstoffflasche mit Druckreduktionsventil oder aus einem Gasometer entnommen, beide Gase treten zuerst in die Druckregulatoren A



Zerstäubung durch die bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entstehenden kleinen Flüssigkeitsbläschen zur Einführung in die Flamme benutzt worden.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, eine Methode auszuarbeiten, mittels der es möglich wäre, das Emissionsflammspektrum einer Substanz zur quantitativen Bestimmung derselben zu benutzen. Von der Erwägung ausgehend, daß die Spektrallinien um so besser sichtbar sind, je heißer die dabei verwendete Flamme ist, wurde versucht, eine Knallgasflamme herzustellen, der durch elektrolytische Zerstäubung gleiche Mengen von Flüssigkeit beigemischt werden konnten.

Für quantitative Zwecke war hierbei die Be-

dingung zu erfüllen, in einer geeigneten Einrichtung stets gleiche Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff zur Verbrennung zu bringen. Nach vielfachen in der mannigfachsten Weise abgeänderten Versuchen (siehe Dissertation von R. Klemperer, Über quantitative Spektralanalyse. Technische Hochschule zu Dresden) gelang es, einen derartigen Apparat zu konstruieren, der unten dargestellt ist. Der Wasserstoff wird mittels eines gewöhnlichen großen Kippischen Apparates aus Zink und verd. Schwefelsäure entwickelt, der Sauerstoff wird einer Sauerstoffflasche mit Druckreduktionsventil oder aus einem Gasometer entnommen, beide Gase treten zuerst in die Druckregulatoren A

und B und von da in den Zerstäubungsapparat C. Die in demselben erzeugte Knallgasflamme D wird durch die Sammellinse E auf den Spalt des Spektralapparates F geworfen. Der Zerstäubungsapparat besteht aus einer 7 cm langen Glasröhre a von 1,45 cm Durchmesser. An dieses Rohr sind die beiden schwachen Röhren b und c an der einen Seite angesetzt, an der anderen befindet sich der Brenner d, in welchem das Sauerstoffzuführungsrohr f steckt. Um zu vermeiden, daß die Knallgasflamme sich beim Gebrauch durch die verdampfenden Bestandteile der Glasröhren d und f färbt, sind über die Enden derselben durch Zusammenrollen aus dünnem Platinblech hergestellte Rohrstückchen geschoben. Das innere ist

etwa 3 cm, das äußere 5 cm lang. Dieselben müssen vor der Benutzung durch Auskochen mit konz. Schwefelsäure und darauf folgendes Spülen mit destill. Wasser von jeder Spur von Verunreinigung befreit sein. Bei g sind zwei Platinelektrodenbleche, welche an Platindrähte angeschweißt sind, in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise in das Rohr eingeschmolzen. Die Bleche sind auf ihrer unteren Seite mit Glas überzogen und an den Enden mit Glaswülsten versehen. Man erreicht so leicht, daß die Gasentwicklung nur an der nach oben gekehrten Fläche stattfindet, hierdurch ist es möglich, durch elektrolytische Zersetzung der zu untersuchenden Flüssigkeiten einen ganz gleichmäßigen Gasstrom zu erzeugen. Sind die Platinbleche an ihrer unteren Seite nicht mit Glas überzogen, so sammeln sich bei der Elektrolyse unter den Blechen große Gasblasen an, die dann von Zeit zu Zeit an die Oberfläche treten und dadurch ein Zucken der Flammen verursachen. Das Rohr f des Brenners ist durch einen übergeshobenen Gummischlauch mit der Sauerstoffquelle verbunden, das Röhrchen b dient zur Zuleitung des Wasserstoffes, das Rohr c zur Zuführung der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Die Gasregulatoren bestehen aus ganz engen Glaskörpern h und i, denen der Wasserstoff und Sauerstoff durch die Dreieckstücke k und l zugeführt wird. Öffnet man die fraglichen Absperrhähne beim Versuch so weit, daß in den Standzylinern der Gasregulatoren etwas Gas in Blasen durch die Zweigröhren der Dreieckstücke aufsteigt, so werden die Gase unter stets gleichem Druck den Capillaren h und i zugeführt, infolge dessen natürlich auch stets ganz genau gleiche Quantitäten von Gas an den Knallgasbrennern zur Verbrennung gelangen müssen. Länge und Weite der Capillaren müssen durch dahinzielende Versuche ermittelt werden.

Es wurde anfangs versucht, zwei Knallgasflammen, von denen der einen die elektrisch zerstäubte Lösung einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalt zugeführt wurde, während die andere die elektrisch zerstäubte Lösung der zu untersuchenden Substanz enthielt, mittels eines Prismas miteinander zu vergleichen. Es zeigte sich jedoch, daß man besser übereinstimmende Werte erhielt, wenn man mit einem und derselben Knallgasflamme Lösungen von bekanntem Gehalt mit den unbekannten Lösungen verglich, indem man bestimmte, wie weit solche Lösungen verdünnt werden müssen, damit die am besten sichtbaren charakteristischen Linien der fraglichen Substanz eben noch gesehen werden könnten.

Es zeigte sich ferner, daß es sehr wichtig ist, daß die zu vergleichenden Lösungen nicht sehr verschiedene Temperatur haben, da die Staubmenge, die bei der Elektrolyse einer Flüssigkeit entsteht, von der Temperatur abhängig ist. Aus diesem Grunde bereitet man sich von den zu verwendenden Lösungen nicht nur wenige Kubikzentimeter, sondern stets Quantitäten von 500—1000 ccm, was nebenbei den Vorteil hat, daß genaue Verdünnungen so ohne die Notwendigkeit sehr fein eingeteilter Apparate gemacht werden können.

Die Lösungen wurden in gewöhnlichen Flaschen G und H auf einem Bänkchen so aufgestellt, daß man sie mittels einfacher Glasheber in den Zerstäubungsapparat tropfenweise einführen kann.

Sie durchströmen dann den Zersetzungssapparat ganz langsam und halten ihn dadurch auf der gleichen Temperatur.

Da ganz verdünnte Lösungen den elektrischen Strom schlecht leiten, so verfährt man in der Weise, daß man bei Herstellung derselben pro Liter 80 ccm einer in Vorrat gehaltenen Mischung von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Wasser zugibt. Der direkte Zusatz von konz. Schwefelsäure ist untrüglich, da dabei zuviel Wärme frei wird, was vermieden werden muß, da alle zu verwendenden Lösungen bei der Analyse Zimmertemperatur haben müssen.

Die Zuführung des elektrischen Stromes zum Zerstäuber C erfolgt mittels der Quecksilbernäpfchen m und n. Man bedient sich zweckmäßig des Stromes einer größeren Akkumulatorenbatterie, die man mittels eines Vorschaltwiderstandes J so weit abschwächt, daß ein Strom von genau 1 Amp. durch den Zerstäuber geht; man hat es so in der Gewalt, in dem Apparat stets genau gleiche Quantitäten von Wasserstoff und Sauerstoff zu verbrennen, denen durch den elektrischen Strom genau gleiche Quantitäten von Flüssigkeitsstaub zugemischt werden. Verwendet man zur Elektrolyse der Salzlösung eine Stromquelle von geringer Spannung, die eben ausreicht, um die Wasserzersetzung hervorzurufen, so gelingt es nicht, eine gleichmäßige Gasentwicklung zu machen, da der Widerstand im Zerstäuber ein zu schwankender ist. Es ist darum unumgänglich nötig, mit einem großen Vorschaltwiderstand zu arbeiten, durch den die Schwankungen im Elektrolyten beseitigt werden.

Es ist zweckmäßig, einen Spektralapparat zu verwenden, bei dem sich durch Abblendung nur der Teil des Spektrums beobachten läßt, der für die betreffende Untersuchung in Frage kommt.

Direkte Versuche lehrten, daß kleine Quantitäten von anderen flammenfärbenden Salzen ohne Einwirkung auf die Genauigkeit der Bestimmungen sind, daß jedoch große Mengen die Resultate beeinflussen.

Es ergaben z. B.

		5 ^{1/2} ccm enthalten	Sichtbarkeit der Linie
		0 g NaCl	gut
1.	0,00138 g CaCl ₂	0,00146 g "	"
		0,0117 g "	"
		0,117 g "	"
		0,198 g "	schwächer
		0 g NaCl	gut
2.	0,00746 g KCl	0,0144 g "	"
		0,0585 g "	schwächer
		0,28 g "	ganz schwach
		0 g MgCl ₂	gut
3.	0,001388 g CaCl ₂	0,095 g "	"
		0,356 g "	"
		0 g MgCl ₂	gut
4.	0,00746 g KCl	0,095 g "	"
		0,456 g "	"

Bei der Untersuchung einer Substanz auf einen Bestandteil, der ein gut sichtbares Spektrum gibt, verfährt man in der Weise, daß man sich zunächst 1 l der notwendigen Vergleichslösung macht. Für diesen Zweck löst man bei der Untersuchung auf Kalium 0,75 g KCl in etwa 500 ccm Wasser, bringt

die Lösung in einen Literkolben, setzt 80 ccm einer vorrätig gehaltenen Schwefelsäure (1 konz. H_2SO_4 auf 1 H_2O) zu und füllt auf ein Liter auf. Nach gutem Durchschütteln ist die Lösung zum Versuch fertig.

Für Lithium löst man 0,0177 g Li_2CO_3 oder 0,02 g $LiCl$, für Thallium 0,759 Thalliumalaun. Man löst dann eine beliebige, aber genau abgewogene Quantität der zu untersuchenden Substanz und beobachtet, bei welcher Verdünnung die fragliche Linie eben noch sichtbar ist. Bei der Beobachtung lässt man die Lösung tropfenweise mittels eines Glashebers in das Rohr einfließen. Da das Auge unter verschiedenen Verhältnissen und bei verschiedenen Personen wechselnde Empfindlichkeit hat, so darf man nicht verfehlten, mittels der vorhandenen Normallösung sich zu überzeugen, welche Verdünnung diese gerade noch sichtbare Linie gibt. Eine einfache Rechnung gestattet, den Gehalt der Substanz an dem fraglichen Bestandteil zu ermitteln.

Die Methode gibt in sehr kurzer Zeit gute Resultate, wenn es sich um Ermittlung von Bestandteilen handelt, die in geringer Menge vorhanden sind. Zur Bestimmung hochprozentiger Produkte ist sie unbrauchbar.

Sehr verwendbar ist die Methode zur Ermittlung des Kaligehaltes von Ackerböden.

Zu diesem Zwecke wird aus einer großen Menge Boden eine gute Mittelprobe genommen; davon werden etwa 300 g geeglüht, und zu den einzelnen Bestimmungen werden etwa 50 g der ausgeglühten Erde verwendet. Diese werden in einem Bleitopf mit 200—250 g rauchender roher Flussäure vorsichtig versetzt und hierzu langsam 100 g konz. Schwefelsäure gegeben. Man lässt dann bei mäßiger Wärme 12 Stunden stehen und röhrt von Zeit zu Zeit um. Es wird dann die Schale in einem Sandbad auf 200° so lange erhitzt, bis alle Flussäuredämpfe weg sind. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, auf ein bekanntes Volumen gebracht, filtriert oder abgesetzt gelassen und spektralanalytisch untersucht.

Will man schneller arbeiten, so kann man auch sofort nach der Zugabe der Schwefelsäure stark erhitzen, man braucht dann etwa 1—1½ Stunden, um alle Flussäure zu verjagen. Gewöhnlich findet sich in dem Ackerboden neben Kalium Lithium, dessen Menge man mit Leichtigkeit nebenbei bestimmen kann.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate einer Anzahl von Bodenanalysen zusammengestellt. Vergleichende Analysen, wobei das Kalium als K_2PtCl_6 bestimmt wurde, gaben eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate.

Ursprungsort	Geol. Beschaffenheit	Vom geeglühten Boden		Vom lufttrockenen Boden	
		% K_2O	% Li_2O	% K_2O	% Li_2O
1. Lößnitz	Lößsand	1,15 <i>1,3 1,4</i>	0,0082	1,12 <i>1,29 1,37</i>	0,0078
2. Räcknitz	Gehängelöß	1,94 <i>1,93 2,09</i>	0,013	1,86 <i>1,85 2,0</i>	0,0125
3. Außig	Trachyt	1,6 <i>1,8 1,8</i>	0,0113	1,46 <i>1,64</i>	0,01
4. Radeberg	alluvial	a) —	—	{ 0,60	—
Radeberg	alluvial	b) —	—	{ 0,63	—
5. Kohren	Ton, mager	—	—	1,5 <i>1,43 1,36</i>	0,0175
6. Kohren	Ton, fett	—	—	0,876	0,0175
7. Kohren	Lehm	—	—	1,19	0,0176
8. Rathewalde	alluv. Lehm	a) 0,95 b) 0,95	—	{ 0,67 0,67	—
9. Utzewalde	diluv. Sand	a) 0,62 b) 0,57	—	{ 0,45 0,42	—
10. Oschatz I	Lößlehm	0,65	—	0,56	—
11. Oschatz II	Geschiebelehm	0,67	—	0,57	—
12. Cotta	Basalt	0,73	0,0097	0,63	0,0084
13. Sachsenburg	Glimmerschiefer	1,51	0,025	1,16	0,019
14. Großschirma	Gneis	0,95	0,013	0,81	0,012
15. Pommritz	Granit	0,97	0,011	0,85	0,0097
16. Weischlitz	Grünstein	0,68	—	0,60	—
17. Rochlitz	Porphyry	0,86	0,012	0,77	0,0108
18. Nennmannsdorf	Tonschiefer	0,86	0,010	0,78	0,009
19. Lichtenwalde	rotliegend	0,75	0,035	0,68	0,032

Der Zerstäuber kann bezogen werden von Carl Wiegand, Dresden N., Hauptstraße 32.