

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- Deutsche Industriezeitung. Jahrg. 1874. No. 1, 2, 3.
Revue hebdomadaire. No. 47, 48.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 16.
 Vierteljahresschr. der naturforsch. Gesellsch. Zürich. Jahrg. 1869 und 1872.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 11.
 Annalen der Landwirtschaft. No. 102, 103, 104. (Hört auf zu erscheinen.)
Moniteur scientifique Quesneville. Jahrg. 1874.
 Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 3. (Juli, Aug., Sept.)
 Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Bd. 68. Heft 1 u. 2.
 Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 170. Heft 3.
Archives des sciences phys. et nat. (Genève). No. 192.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tables, tome XXI. No. 1.
 Chemisches Centralblatt. No. 51, 52. Jahrg. 1874. No. 1, 2, 3.
Journal of the Chemical society. December.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 4. Jahrg. No. 1, 2.
 Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Sept. October.
 Neues Repertorium der Pharmacie. Bd. 22. Heft 11, 12.
Revue hebdomadaire de Chemie. No. 46.
Revue scientifique. No. 25—30.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 15.

Durch Kauf:

- Comptes rendus*. No. 25.

Mittheilungen.

30. Hermann Vogel: Ueber die Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspektrums und über einen Apparat zur Messung derselben.

(Gelesen in der Sitzung vom 12. Januar vom Verfasser.)

Bei meinen spectral-photographischen Versuchen mit Bromsilberplatten suchte ich neben der Wirkung verschiedener zugesetzter Absorptionsmittel auch die chemische Wirkung des Sonnenspektrums auf reines Bromsilber genau festzustellen. Es war mir aber absolut unmöglich, trotz Einhaltung gleicher Bedingungen, gleiche Resultate zu erlangen, und deutete ich dieses in meiner letzten Abhandlung (siehe diese Berichte VI, S. 1303) auch schon an.

Die Wirkung ging bald mehr oder weniger in's Violett und Ultraviolett, bald mehr oder weniger weit in's Gelb und Roth hinein. Ich war anfangs geneigt, diese Schwankungen aus einer ungleichen Empfindlichkeit der Platten zu erklären. Probeversuche mit verschiedenen Platten, gleichzeitig mittelst einer Kamera mit zwei gleich lichtstarken Objectiven angestellt, zeigten jedoch, dass bei vorsichtiger Präparation diese Variationen in der Empfindlichkeit viel zu unbedeutend sind, um daraus die äusserst ungleiche Wirkung des Sonnenspektrums erklären zu können. Es konnten daher nur Veränderungen in der relativen Intensität der Spectralfarben selbst sein, welche die

ungleiche Wirkung veranlassten. Nun ist es bekannt, dass mit sinkender Sonne, wo die Strahlen einen längeren Weg durch die Atmosphäre zurückzulegen haben, die Intensität der violetten Seite des Sonnenspectrums in stärkerer Masse abnimmt, als der rothen; im Spectrum der untergehenden Sonne fehlt Violett oft ganz (Maclear). Bunsen und Roscoe erkannten, dass auch die chemische Kraft der verschiedenfarbigen Strahlen in verschiedenem Grade zu verschiedenen Tageszeiten von der Atmosphäre ausgelöscht wird. Beide Forscher haben jedoch diesem Gegenstande nur sehr wenige Experimente gewidmet (Poggendorff's Ann. 108, S. 267) und sich nur mit der Bestimmung der chemischen Totalwirkung des Sonnenlichtes befasst, wobei sie den Antheil, den jede einzelne Farbe an dieser Wirkung nimmt, ausser Betracht liessen. Sie erkannten die Abnahme der Gesamtintensität des Sonnenlichtes mit abnehmender Sonnenhöhe und mit dem Steigen des Barometers. Ihr für Roth, Gelb und Grün wenig empfindliches Chlorknallgas-Photometer liess wohl auch die Erkennung von Schwankungen in der chemischen Wirkung der rothen Spectralseite nur schwierig zu. In sehr deutlicher Weise zeigten nun meine Bromsilberplatten diese Schwankungen, und in beifolgender Tabelle sind diese graphisch dargestellt. Die senkrechten Linien stellen die sichtbaren Spectrallinien vor, die eingezeichneten horizontalen stellen die Ausdehnung der photographischen Wirkung des Spectrums auf Bromsilber zu den verschiedenen Beobachtungszeiten dar. Um den Einfluss von Sonnenhöhe, Belichtungszeit, Feuchtigkeitsgehalt und Barometerstand ermessen zu können, sind auch diese in der Tafel angegeben¹⁾. Man ersieht aus der obersten Horizontallinie die Ausdehnung des Spectrums am 7. October 1873 bis 6 Mm. über *H* und 5 Mm. über die Natronlinie *D* im Gelb.

Am 17. October war der Sonnenstand erheblich niedriger, ich nahm deshalb die Expositionszeit länger; dadurch stieg allerdings die Wirkung in's Ultraviolett hinein, keineswegs aber die des Orange oder Gelb, diese zeigten sich sogar ganz ohne Wirkung, ein Umstand, der auch durch die gewechselte Stellung des Heliostatenspiegels nicht erklärt werden kann. Interessant sind die Vergleiche zwischen den Resultaten vom 17. und 18. October (2. und 3. Linie). Die Spiegelstellung war dieselbe, die Sonnenhöhe und Belichtungszeit ebenfalls. Dennoch ist die Wirkung sehr ungleich, sie erstreckte sich am 17. bis in's Ultraviolett, 9 Mm. über die Linie *H* hinaus, erreichte aber auf der anderen Seite nicht die Natronlinie *D*; dagegen ging am 18. die Wirkung bis 6 Mm. über diese Linie hinaus, erreichte aber auf

¹⁾ Die meteorologischen Daten verdanke ich Hrn. Dr. Doergeus, die Sonnenhöhen habe ich durch Interpolation bestimmt nach einer Tafel, die für 12 um je einen Monat von einander abstehende Tage im Jahr die Sonnenhöhe für Berlin angiebt. Genauere Daten erwarte ich noch von der Sternwarte.

	1873										Sonnen- höhe	Belich- tungs- Zeit	Baro- meter	Dunst- druck 2 h. p. m.	
1											Octbr. 7. h. 2. p. m.	26.6°	7'	335.25	5.06
2											- 17. - 2. 30' p. m.	20.35°	10'	338.38	2.74
3											- 18. - 2. 30' p. m.	20°	10'	336.21	3.33
4											- 29. - 0. 30' p. m.	23.77°	10'	339.82	2.17
5											- 30. - 1. 40' p. m.	20.36°	10'	336.7	1.77
6											Nov. 1. - 11. 42' a m.	22.85°	10 $\frac{1}{2}$ '	332.2	2.84
7											- 12. - 12. 33' p. m.	19.55°	10'	340.77	1.62
8											Dec. 7. - 11. 18 $\frac{1}{2}$ ' a m.	14.9°	15'	343.52	—
9											- 7. - 2. 3 $\frac{1}{2}$ ' p. m.	11.14°	15'	343.71	2.00
10											- 31. - 1. 24' p. m.	12.93°	13'	336.76	1.69

der anderen Seite nicht einmal die Linie *H* im Violett. Aehnliches ergeben die vergleichenden Versuche vom 29. und 30. October (Linie 4 und 5). Hier war die Sonnenhöhe am 30. erheblich niedriger, und dennoch ergab sich eine bedeutend stärkere Wirkung am violetten Ende. Am 1. November (Linie 6) war von dieser Wirkung des Violetts Nichts mehr zu spüren, trotz grösserer Sonnenhöhe, trotz verminderten Luftdrucks und erhöhter Expositionszeit; dagegen zeigte sich wie am 29. October eine sehr weit gehende Wirkung im Roth. Der Monat November gestattete nur noch einen Versuch bei 19.⁰⁵ Sonnenhöhe. Der December erlaubte mir noch drei bei sehr niedrigem Sonnenstande. Davon wurden zwei am 7. December gemacht, der eine um h. 11, 16½ Min. a. m. und der andere h. 2. 3½ p. m. Hier nahm die chemische Intensität des violetten Lichtes mit sinkender Sonne ab, die des rothen Spectrumendes nahm dagegen zu. Sehr merkwürdig ist ferner das Resultat am 31. December (10. Linie). Trotz des niedrigen Sonnenstandes bekam ich eine relativ ganz ausserordentlich weit in's Ultraviolett gehende Wirkung (12 Mm. über *H* hinaus), auf der anderen Seite aber auch eine ziemlich weit in's Orange gehende Wirkung.

Zu allen diesen Versuchen wurde vollkommen heiterer Himmel gewählt. Die Ursache der Schwankungen der chemischen Wirkung des Spectrums kann daher nicht in Wolken u. dergl. liegen; dass sie auf der Sonnenoberfläche selbst zu suchen sei, ist mit Rücksicht auf die Kürze der Zeit, innerhalb welcher sich die Schwankungen offenbarten, nicht sehr wahrscheinlich. Ich selbst halte diese Beobachtungsreihe für eine zu unvollständige, um daraus weitergehende Schlüsse ziehen zu können. Im Allgemeinen scheint es, als wenn die Wirkung nach Violett hin abnimmt, wenn die Wirkung nach Roth hin zunimmt, und umgekehrt. Nur die Linie 10 macht eine Ausnahme. Der Feuchtigkeitsgehalt scheint von grösserem Einfluss zu sein, als der Barometerstand. In den vergleichbaren Linien 2 und 3, ferner 4, 5 und 6 ist eine Abnahme der Durchsichtigkeit für violettes Licht und Zunahme für rothes Licht bei zunehmender Feuchtigkeit erkennbar. Nur stimmt diese Ansicht nicht ganz mit Jansen's Beobachtung überein, der beim Wasserdampf nicht nur im Violett, sondern auch im Roth zahlreiche Absorptionslinien beobachtete.

Ich bemerke zum Schluss, dass man aus der Nichtwirkung des Violetts auf Bromsilber keineswegs zu dem Schlusse berechtigt ist, dass diese Farbe in dem Beobachtungsmoment in Wirklichkeit ganz und gar gefehlt habe. Das Violett war stets vorhanden und wenn es auch öfter auf Bromsilber keine Wirkung übte, so offenbarte es sich dennoch dem Auge und dem für violettes Licht stärker als Bromsilber empfindlichen Jodbromsilber. Chlorsilber ist noch viel unempfindlicher als Bromsilber, daher kommt es, dass Roscoe und Thorp damit bei

Sonnenhöhen unter 10^0 gar keine chemische Wirkung des weissen Sonnenlichtes mehr beobachten konnten, während eine photographische Jodbromsilberplatte selbst noch bei Sonnenuntergang ein Momentbild der Sonne liefert.

Die vorliegenden Versuche geben nur Schwankungen der Farben an, welche an der Grenze der Empfänglichkeit des Bromsilbers liegen. Ueber die (sicher vorhandenen) Schwankungen in den mittleren Theilen des Spectrums (indigo, blau, grün) geben sie keine Auskunft. Es dürfte sich aber leicht ein Apparat construiren lassen, der auch diese Variationen photographisch notirt. Man denke sich einen Spectralapparat, der statt des Spaltes mit parallelen Kanten einen keilförmigen Spalt besitzt. Dieser wird ein ungleich helleres Spectrum liefern, welches nach der Keilspitze zu immer dunkler, aber auch dafür in seinen Spectrallinien schärfer wird. Die Helligkeit in den einzelnen Theilen wird der bezüglichen Breite der Spaltöffnung proportional sein. Exponirt man in solchem Spectralapparat eine photographische Platte, so wird das Spectrum in horizontaler Richtung um so weiter ausgedehnt sein, je kräftiger Roth und Violett wirken; aber auch in vertikaler Richtung werden sich die Wirkungen mehr oder weniger tief nach der dunklen Horizontalseite des Spectrums hin erstrecken, je nach der Intensität der Wirkung der Einzelfarben, und erlaubt die Entfernung, bis zu welcher solche Wirkung geht, direct einen Schluss auf die chemische Lichtstärke der betreffenden Farbe. Der Apparat dürfte am besten ohne Heliostat zu benutzen und auf die Sonne direct zu richten sein. Ich werde zur Zeit eine speciellere Beschreibung eines solchen Instrumentes liefern.

Berlin, den 5. Januar 1874.

31. J. Volhard: Ueber Sulfoharnstoff und Guanidin¹⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Jedem, der sich mit der Darstellung von Sulfoharnstoff aus Rhodanammonium befasste, wird es aufgefallen sein, dass das Rhodansalz bei der von Reynolds²⁾ angegebenen Behandlung — mehrstündiges Erhitzen bei etwa 170^0 — nur zum kleinen Theil in den isomeren Sulfoharnstoff übergeht. Wenn die hohe Temperatur eine Umlagerung der elementaren Atome des Rhodanammoniums veranlasst, so sollte man denken, dass durch das Fortwirken der gleichen Ursache zuletzt die ganze Menge des Rhodansalzes in den isomeren Körper umge-

¹⁾ Der Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. mitgetheilt in der Sitzung vom 3. Jan. 1874.

²⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 150, 226.