

Rückstandes mit kohlensaurem Kalk geschüttelt, das Filtrat concentrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch glycolsaurer Kalk ausgefällt wurde.

0.2151 g des einmal umkrystallisirten, im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0.0495 g CaO oder 23.01 pCt. Ber. für $(C_2H_3O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$ 22.95 pCt. CaO.

Die alkoholische Lösung enthielt unverändertes Saccharin.

Demnach unterscheidet sich das Saccharin in seinem Verhalten zu Silberoxyd wesentlich von Dextrose und Levulose. Diese liefern, wie ich früher gezeigt habe, bei dieser Oxydation neben Kohlensäure, Oxalsäure und Spuren von Ameisensäure nur Glycolsäure, während aus dem Saccharin neben dieser Säure noch Essigsäure entsteht. Dieses Resultat scheint mir darauf hinzudeuten, dass das Saccharin eine Methylgruppe enthält. um so mehr, als auch bei der Oxydation desselben mit Chamäleon nicht blos Kohlensäure und Wasser, wie Peligot angiebt ¹⁾, sondern ebenfalls Essigsäure gebildet wird.

München, den 15. März 1882.

148. S. Kalischer: Ueber die Molekularstruktur der Metalle.

(Vorgetragen unter Vorzeigung der im Folgenden erwähnten Metalle von dem als Gast anwesenden Verfasser in der Sitzung vom 13. März.)

Fast alle Metalle sind in vollkommener Krystallform oder in krystallinischem Zustande bekannt, wie sie entweder beim Erstarren nach dem Schmelzen oder durch Fällung aus Salzen, sei es direkt durch Einwirkung chemischer Reagentien, sei es auf elektrolytischem Wege, erhalten werden. Dagegen gelten die Metalle in gewalzter Form, die Metallbleche, und die Drähte als unkrystallinisch, oder es liegen mit einer einzigen später zu erwähnenden Ausnahme überhaupt keine Beobachtungen über die Molekularstruktur der Metalle in diesen Formen vor. Ich habe nun im Anschluss an meine Arbeit über den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks ²⁾ ausgedehnte Untersuchungen über jenen Gegenstand angestellt, deren überraschende Ergebnisse in Folgendem mitgetheilt werden sollen.

In der eben erwähnten Arbeit habe ich gezeigt, dass das gewalzte Zink, an und für sich unkrystallinisch, durch Erwärmen über 150° krystallinisch wird, und dass sich die krystallinische Struktur desselben durch Anätzen, am besten mit Kupfervitriollösung, leicht nach-

¹⁾ Compt. rend. 90, 1142.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2747. — Carl's Repertorium der Physik XVIII, 193.

weisen lässt. Die von mir daselbst geäußerte Vermuthung, dass das Cadmium, welches so viele Analogien mit dem Zink darbietet, sich auch in dieser Beziehung demselben ähnlich verhalten dürfte, lag nahe genug, um so mehr, als es auch mit dem Zink die ausserordentliche Neigung, beim Erstarren zu krystallisiren, theilt. Allein es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es durch das Walzen seine krystallinische Struktur nicht völlig verliert. Cadmiumblech von 0.19 mm Dicke ist noch krystallinisch, und es ist wahrscheinlich, dass selbst noch dünner gewalztes Cadmium seine krystallinische Struktur beibehält, da dieselbe durch Aushämmern des Bleches von oben genannter zu 0.08 mm Dicke nicht völlig vernichtet wird. Wie beim Zink kann auch hier die krystallinische Struktur, welche durch Erwärmen des Cadmiums auf 200—250° deutlicher und schöner wird, durch Aetzen mit Kupfervitriollösung leicht und rasch sichtbar gemacht werden. Auch Schwefelsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, ist hierzu wohl geeignet. Dass übrigens das Cadmium wie das Zinn und das Zink »schreit«, ist in den chemischen Handbüchern von Gmelin und Berzelius und in dem »Dictionary of Chemistry« angegeben; auffälligerweise fehlt diese Notiz in anderen ausführlichen Handbüchern, wie im Graham-Otto und in dem »Neuen Handwörterbuch der Chemie.«

Das Zinn kommt im Handel als Blech wohl gar nicht vor. Ich habe es mir, wie das Cadmium, aus einer Stange walzen lassen und die krystallinische Struktur des gewalzten Zinns ebenfalls durch Aetzen mit Kupfervitriol oder Säuren nachgewiesen. Wird dasselbe auf etwa 200° erwärmt, so unterscheidet sich die Krystallisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erwärmten Zinns, indem erstere das Aussehen gewinnt, welches man als *moiré métallique* bezeichnet hat. Im Handel kommen verzinnete Geräthschaften vor, denen diese Krystallisation durch Aetzen ertheilt wird, doch geschieht das Verzinnen selbst entweder durch Giessen oder auf nassem Wege.

Am Eisenblech und Kupferblech glaubte ich zuerst Spuren einer krystallinischen Struktur wahrzunehmen, als ich sie 24 Stunden in Salzsäure, beziehentlich Salpetersäure liess. Der unzweifelhafte Nachweis gelang mir, als ich die genannten Metallbleche zu positiven Elektroden eines galvanischen Stromes in geeigneten Salzlösungen machte. Als solche wandte ich für das Eisen Kaliumsulfat und Eisenvitriol an, welche ein gutes Resultat geben. Dabei ist kein Unterschied wahrzunehmen, ob das Eisen vorher ausgeglüht wird oder nicht. Auch concentrirte Salzsäure ist wohl geeignet, die krystallinische Struktur des Eisenblechs wahrnehmen zu lassen. Das dünnste Eisenblech, welches ich bisher zu untersuchen Gelegenheit hatte, und das krystallinische Struktur besitzt, hatte eine Dicke von 0.63 mm. Dagegen zeigt Stahlblech keine Spur einer solchen.

Die krystallinische Struktur des gewalzten Kupfers, gleichviel ob es geglüht worden oder nicht, lässt sich am schnellsten nachweisen, wenn es als positive Elektrode in Kupfernitrat dient. Kupfervitriol oder ein anderes Sulfat ist gleichfalls geeignet, doch dauert es unter gleichen Umständen etwas länger, weil die Schwefelsäure das Kupfer weniger leicht löst. Ohne Anwendung des Stromes gelingt der Nachweis sehr leicht, wenn das Kupfer in eine mässig concentrirte Lösung von Eisenchlorid getaucht wird; auch Ammoniak macht die krystallinische Struktur sichtbar. Kupferblech von 0.3 mm Dicke, das dünnste welches ich ausser dem alsbald zu nennenden zu untersuchen Gelegenheit hatte, zeigt noch völlig deutlich krystallinische Struktur, aber das sogenannte Schablonenkupfer, welches eine Dicke von nur 0.08 mm hat, nicht mehr; vielmehr behält es, angeätzt, eine vollkommen glatte Oberfläche. Unter dem Einfluss der Wärme jedoch, wenn das Schablonenkupfer kurze Zeit in die Flamme gehalten wird, so dass es eben zu glühen anfängt, nimmt dasselbe den krystallinischen Zustand an.

Wie das Kupfer zeigen auch viele seiner Legirungen mit Zink und Zinn im gewalzten Zustande krystallinische Struktur. Dieselbe lässt sich beim Messing sehr leicht unter Anwendung eines galvanischen Stromes nachweisen, wenn dasselbe die positive Elektrode in Kupfervitriol oder Kupfernitrat oder irgend einem anderen schwefelsauren oder salpetersauren Salze bildet. Dasselbe leistet ohne Strom Eisenchlorid oder in etwas längerer Dauer freie Säure. Das dünnste Messing, welches ich bisher zu untersuchen in der Lage war, und das krystallinisch ist, hat eine Dicke von 0.2 mm. Indessen besitzen nicht alle Kupfer-Zinklegirungen im gewalzten Zustande krystallinische Struktur, welche vielmehr von der Zusammensetzung abzuhängen scheint.

Unter den verschiedenen von mir untersuchten Messingsorten war mir von vierten die Zusammensetzung durch die Liberalität der Bezugsquelle bekannt. Dieselbe ist wie folgt:

pCt.	I	II	III	IV
Cu	66	62.5	60	56.8
Zn	34	37.5	40	43.2

Bleche von I und II sind unzweifelhaft krystallinisch. Bleche von III scheinen unter dem Mikroskop Spuren einer krystallinischen Struktur zu zeigen. Ich muss jedoch bemerken, dass die Unterscheidung unter dem Mikroskop selbst in den Fällen, wo die krystallinische Struktur mit blossen Auge unzweifelhaft erkennbar ist, ausserordent-

lich schwierig ist. IV ist nicht krystallinisch und wird es auch durch Glühen nicht. Dasselbe zeigt, wenn es nur ein wenig angeätzt wird, kleine Aetzfiguren auf der Oberfläche, welche wohl die Ungleichartigkeit der Masse zu offenbaren scheinen, aber nicht berechtigen, das Blech als krystallinisch anzusehen. Ich hatte endlich Gelegenheit, eine Kupfer-Zinklegirung zu untersuchen, welche nach Angabe der Bezugsquelle aus 78.78 pCt. Cu und 21.22 pCt. Zn besteht und im Handel als Bronze bezeichnet wird, an welcher ich eine krystallinische Struktur nicht wahrnehmen konnte. Es scheint demnach ein mittlerer Gehalt an Zink die krystallinische Struktur der Kupfer-Zinklegirungen im gewalzten Zustande zu begünstigen. Das zuletzt genannte Blech hatte eine Dicke von 0.5 mm, und das Gussstück, aus welchem ich mir ersteres habe walzen lassen, eine Dicke von 2.6 mm.

Alle Tombackbleche, die ich untersucht habe, erwiesen sich als krystallinisch. Von dreien war mir die Zusammensetzung bekannt, nämlich:

pCt.	I	II	III
Cu	73.74	80.38	90.09
Zn	25.96	19.29	9.91
Sn	0.30	0.33	—

Dagegen vermochte ich an zwei Legirungen, die neben Kupfer und Zink erheblichere Mengen Zinn enthalten, als die zuletzt genannten, und welche bekanntlich, wie die reinen Kupferzinalegirungen in der Technik als Bronze bezeichnet werden, durch die gleiche Behandlung wie bei den vorerwähnten Metallen eine krystallinische Struktur nicht nachzuweisen. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

pCt.	I	II
Cu	90	88.23
Zn	5	8.82
Sn	5	2.95

Die Gussstücke, aus denen ich mir Streifen von 0.5 mm Dicke walzen liess, waren 1.6 beziehungsweise 1.1 mm stark.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass in den bisher betrachteten Fällen der galvanische Strom als solcher keinen Einfluss auf das Auftreten der Krystallisation hat. Denn die Intensitätsänderung desselben hat nur eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung,

ändert aber nicht das Aussehen der als Anoden dienenden Metalle; ferner kommt es bei der Wahl der Salzlösungen nur darauf an, dass der elektronegative Bestandtheil derselben lösend wirkt auf das Metall der Anode, und endlich leisten, wie erwähnt, freie Säuren oder unter Umständen Salzlösungen ohne Anwendung eines Stromes dasselbe, während diejenigen Metalle, welche durch freie Säuren oder Salzlösungen geätzt, kein krystallinisches Aussehen zeigen, dasselbe auch nicht unter Einfluss eines galvanischen Stromes annehmen. Man kommt mit demselben nur oftmals rascher zum Ziele, wohl weil die Einwirkung gleichmässiger und in dem Maasse als der Elektrolyt zersetzt wird, vor sich geht, und zwar wird stets diejenige Seite der Anode zuerst angegriffen, welche der anderen Elektrode zugewandt ist.

Gewalztes Blei ist krystallinisch, wie sich durch Anätzen in verdünnter Salpetersäure leicht nachweisen lässt.

Gewalztes, chemisch reines Silber, das ich in Streifen von 0.5 und 0.3 mm Dicke untersucht habe, ist nicht krystallinisch, wohl aber, wenn es zur Rothgluth erhitzt wird. Die Krystallisation, welche durch Anätzen mit Salpetersäure auftritt, hat ein geblümtes Aussehen; um sie deutlich hervorzurufen, muss die Säure ziemlich concentrirt und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt werden.

Auch gewalztes Gold (fein) von 0.25 mm Dicke ist an und für sich nicht krystallinisch, wird es aber zur Rothgluth erhitzt, so geht es in den krystallinischen Zustand über, welcher durch Anätzen mit gelinde erwärmtem Königswasser sichtbar gemacht werden kann. Selbst Goldfolie von nur 0.03 mm Dicke wird unter dem Einfluss der Wärme krystallinisch.

Was das Platin betrifft, so liegt eine Beobachtung von Phipson vor, nach welcher eine Platinplatte, die er etwa zwei Monate lang der Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Salzsäure bei mässiger Wärme ausgesetzt gelassen hatte, eine vollkommen krystallinische Oberfläche zeigte, welche, wie es unter geeigneter Vergrösserung sich erwies, aus zahllosen oktaëdrischen und tetraëdrischen Schüppchen bestand¹⁾. Noble hat beim Kochen von Platinstückchen mit dem Gemisch der genannten Säuren während einiger Stunden eine ähnliche Veränderung der Oberfläche jener beobachtet²⁾. Es ist recht auffallend, dass Phipson so lange Zeit zu seiner Beobachtung brauchte. In der That habe ich, ohne von derselben etwas zu wissen, die »Schüppchen« beobachtet, als ich Platinblech 24 Stunden in Königswasser bei gewöhnlicher Temperatur gelassen hatte. Erwärmt man

¹⁾ Jahresberichte über d. Fortschritte d. Chemie 1862, S. 229. Chemical News V, 144.

²⁾ Jahresberichte über d. Fortschritte d. Chemie 1862, S. 229. Chemical News V, 168.

dasselbe, so erkennt man in wenigen Minuten, dass Platinblech krystallinisch ist. Selbst Platinfolie von 0.025 mm Dicke, die dünnste, welche ich untersucht habe, besitzt krystallinische Struktur; das Aussehen der angeätzten Oberfläche der letzteren ist moireeartig.

Neusilberblech besitzt ebenfalls krystallinische Struktur. Ich habe Anfangs kaum Spuren derselben wahrgenommen, als ich das Neusilber zur Anode in Kupfernitrat machte, wobei ein Daniell'sches Element als Stromquelle diente, während sie unverkennbar war, wenn das Neusilber vorher stark geglüht worden war, obschon die so angeätzte Oberfläche stets amorphe Stellen neben solchen von krystallinischem Aussehen zeigte. Indessen beweist die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, dass das gewalzte Neusilber an und für sich krystallinisch ist.

Dagegen erwiesen sich als unkrystallinisch: Nickel, welches ich in Streifen von 1 mm Dicke untersuchte; Aluminium in Platten von 3.1 mm Dicke und dünneren Blechen; Magnesium, welches ich jedoch nur in Band von 0.17 mm Dicke zu untersuchen in der Lage war. Cobalt ist zu spröde, um sich walzen zu lassen, aber ich will vorwegnehmen, dass es auch in Barren unkrystallinisch ist.

Die hier nicht erwähnten Metalle habe ich bisher zu untersuchen keine Gelegenheit gehabt.

Es ist bisher stillschweigend vorausgesetzt worden, dass die Metalle, welche im gewalzten Zustande krystallinisch sind, oder es unter dem Einfluss der Wärme werden, auch in gegossenem Zustande krystallinisch sind, oder mit anderen Worten, dass das Material, aus welchem die Metallbleche hergestellt werden, selbst eine krystallinische Struktur besitzt. So unwahrscheinlich auch die entgegengesetzte Annahme ist, so wäre es doch denkbar, dass die Metalle durch die mechanische Einwirkung des Walzens erst krystallinisch werden. Denn es wird beispielsweise allgemein angenommen, dass das geschmiedete Eisen durch andauernde mechanische Erschütterung krystallinisch wird¹⁾. Indessen würden gegen jene Annahme von vornherein mehrere der hier mitgetheilten Thatsachen sprechen: so, dass das Zink, welches ja eine so ausserordentliche Neigung zum krystallisiren hat, durch das Walzen seine krystallinische Struktur unzweifelhaft verliert und dieselbe erst unter dem Einfluss einer höheren Temperatur wieder annimmt, dass ebenso gewalztes Gold und Silber nicht krystallinisch sind, es

¹⁾ Ich will bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen zu bemerken, dass auch das geschmiedete Eisen von fadiger sehniger Textur, wie die Behandlung desselben mit concentrirter Salzsäure ergibt, krystallinische Struktur besitzt. Diese kann daher nicht die Ursache des Brüchigwerdens durch mechanische Erschütterung sein. Es ist mir vielmehr wahrscheinlicher, dass die Lockerung des Zusammenhangs durch eine Aenderung der Textur bedingt ist.

aber unter dem Einfluss der Wärme werden, und dass endlich sehr dünn gewalztes Kupfer an und für sich nicht krystallinisch ist, während dickeres Blech eine krystallinische Struktur besitzt.

Um jedoch die hier aufgeworfene Frage auf direktem Wege zu entscheiden, habe ich von einigen Metallen Gussstücke in derselben Weise wie die aus diesem Material hergestellten Bleche untersucht. Ich habe mir von einem kleinen Kupferblock, wie er im Handel vorkommt, dünne Platten gesägt, um sie als positive Elektroden in Kupfervitriol oder Kupfernitrat anzuwenden, und gefunden, dass sie dieselbe krystallinische Struktur zeigen, wie das gewalzte Metall.

Auf dieselbe Weise konnte ich constatiren, dass alle oben erwähnten Messingsorten, von denen ich Bleche auf ihre Molekularstruktur untersuchte, in gegossenem Zustande krystallinisch sind. Merkwürdigerweise ist das Aussehen der geätzten Flächen moireeartig, oder genauer so, als wenn Krystalle oder krystallinische Theilchen in einer sonst amorphen Masse eingesprengt wären. Auch die mit III. und IV. bezeichneten Messingsorten haben in Gussstücken, wenn sie angeätzt werden, dasselbe Aussehen wie die anderen, und das Gleiche gilt auch von den Bronzesorten, an denen ich, wie erwähnt, im gewalzten Zustande eine krystallinische Struktur nicht nachweisen konnte.

Auch Walzeisen erweist sich durch Anätzen mit concentrirter Salzsäure als krystallinisch.

Dass das Zinn in Barren krystallinisch ist, ist bekannt, und am Zink und Cadmium lässt sich die krystallinische Struktur in Barren, wie auf dem Bruche, so auch durch Anätzen leicht wahrnehmen.

Dagegen ist am Aluminium, das im gewalzten Zustande unkrystallinisch ist, auch in Barrenform, und am Nickel in Würfeln eine krystallinische Struktur durch Ätzen nicht zu erkennen.

Von grossem theoretischen Interesse ist die Frage nach der Molekularstruktur der Metalle in Form von Drähten, da neben der Natur ihrer Substanz die Molekularstruktur ohne Zweifel der einflussreichste Faktor ist, von welchem ihre elektrische Leitungsfähigkeit abhängt. Die Frage erscheint von um so grösserem Interesse als bekanntlich die Leitungsfähigkeit vieler Drähte durch Erwärmen und Glühen geändert, oft nicht unbedeutend erhöht wird. So ist nach Siemens¹⁾ das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten harter und weicher, ausgeglüheter Drähte folgendes:

	Silber	Kupfer	Platin	Messing
durchschnittlich	100:110	100:106	100:100,3	100:118

Nach Matthiessen²⁾ erhöht sich die Leitungsfähigkeit des geglühten Silbers gegen hartgezogenen Draht um 6—10 pCt., die des Kupfers um 2.2 pCt. und die des Goldes um 1.3 pCt.

¹⁾ Pogg. Ann. CX, 18.

²⁾ Pogg. Ann. CXVIII, 363; CX, 222.

Es erscheint mir daher von nicht geringer Bedeutung, dass nach meinen Beobachtungen die Drähte von Platin¹⁾, Gold und Silber, an und für sich unkrystallinisch, durch Erhitzen zur Rothgluth krystallinisch werden, wie sich durch Behandlung derselben mit Königswasser, resp. Salpetersäure nachweisen lässt, und es darf wohl dieser Aenderung der Molekularstruktur die erhöhte Leitungsfähigkeit zugeschrieben werden. Der Golddraht und Platindraht hatte einen Durchmesser von 0.5 mm, der Silberdraht, an welchem die Krystallisation sehr schön auftrat, einen Durchmesser von 1.5 mm, während ich dieselbe an Drähten von 0.5 mm Durchmesser nicht deutlich wahrzunehmen vermag.

Kupfer- und Messingdrähte werden zwar durch Glühen nicht krystallinisch, aber dennoch lässt sich unter dem Mikroskop ein Unterschied in der Molekularstruktur geglühter und ungeglühter Drähte, die in gleicher Weise geätzt werden, wahrnehmen. Insbesondere finde ich diesen Unterschied bei Kupferdrähten deutlich. Ungeglühter Kupferdraht hat eine streifige Textur, geglühter Draht zeigt eine Aggregation von Theilchen, die, bei aller Unregelmässigkeit der Aneinanderlagerung und Verschiedenheit des Aussehens, sich dennoch einer bestimmten Gestalt zu nähern scheinen. Messingdrähte geben ein ähnliches Bild, doch ist der Unterschied, wie erwähnt, nicht so deutlich ausgesprochen, wie beim Kupferdraht.

Schon früher habe ich gefunden, dass der Zinkdraht durch Erwärmen krystallinisch wird und dass die Leitungsfähigkeit des auf 300° erwärmten und hierdurch krystallinisch gewordenen Zinkdrahtes um etwa 3 pCt. grösser ist als die des gewöhnlichen Drahtes²⁾. Wenn übrigens Matthiessen die Leitungsfähigkeit des Zinkdrahtes nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° nicht verändert fand, so erklärt sich diese Abweichung zum Theil daraus, dass Matthiessen chemisch reines Metall anwandte, und seine Drähte nicht gezogen, sondern gepresst waren. Die Molekularstruktur der durch Pressung hergestellten

¹⁾ In Betreff des Platins hat Noguès (Compt. Rend. XLVII, 822; Jahresberichte über d. Fortschr. d. Chemie 1858, S. 209) die Beobachtung gemacht, dass 2—3 mm dicke Platindrähte, welche mehrere Tage, während jedes Tages 6—8 Stunden, in einer Flamme von Wasserstoff, der einige Procent Kohlenoxyd und sehr kleine Mengen Kohlensäure enthält, die übrigens nur dazu dient, durch ihre Unverbrennlichkeit zu verhindern, dass die Temperatur zu rasch steigt, zur Rothgluth erhitzt werden, auf der Oberfläche und durch die ganze Masse hindurch krystallinisch werden, und zwar geben sich die Krystalle als in einander verstrickte Würfel oder reguläre Oktaëder deutlich zu erkennen. — Wie jedoch oben mitgetheilt, bedarf es nur eines ganz kurzen Rothglühens des Platindrahtes in einer gewöhnlichen Gasflamme, um die krystallinische Struktur anzunehmen, die durch Ätzen mit Königswasser sichtbar wird.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2750 f. Carl's Repertorium d. Physik XVIII, 196 f.

Drähte mag aber an und für sich eine andere sein als die der gezogenen Drähte; übrigens werden letztere auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht krystallinisch, sondern es gehört eine beträchtlich höhere Temperatur dazu.

Auch Cadmiumdraht wird durch Erwärmen über 150° krystallinisch. Um die krystallinische Struktur durch Aetzen mit Kupfervitriol sichtbar zu machen, empfiehlt es sich, die Lösung recht verdünnt anzuwenden. Was das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten des krystallinischen und des gewöhnlichen Drahtes betrifft, so habe ich nach dem Erwärmen des Drahtes bald gar keine Aenderung, bald eine geringe Abnahme, bald eine geringe Zunahme des Widerstandes gefunden. Dieses eigenthümliche Verhalten des Cadmiumdrahtes veranlasste mich eine grössere Anzahl von Messungen unter verschiedenen Bedingungen auszuführen, um so mehr als diejenigen von Matthiessen, wie er bemerkt, verloren gegangen sind; aber das Resultat war immer dasselbe. Durchschnittlich ergibt sich eine geringe Abnahme des Widerstandes, während Matthiessen eine sehr geringe Abnahme der Leitungsfähigkeit nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° gefunden hat. Indessen waren seine Drähte aus chemisch reinem Metall durch Pressung hergestellt, und dass die Molekularstruktur derselben eine andere war als die der meinigen, folgt daraus, dass Matthiessen von seinen Drähten angiebt, dass sie durch Erwärmen spröde wurden, während die aus käuflichem Metall gezogenen Drähte durch Erwärmen noch sehr viel weicher werden als sie es ohnehin schon sind.

In der folgenden Tabelle gibt die Columnne I die Länge der Drähte in Millimetern, II den Widerstand in Siemens'schen Einheiten vor dem Erwärmen, III nach Erwärmung im Luftbade, in IV und V sind diese Widerstände pro Meter angegeben resp. berechnet. Die Messungen wurden vermittle der Wheatstone'schen Brücke und im Uebrigen ganz so wie diejenigen des Widerstandes des Zinkdrahtes ausgeführt.

A. Durchmesser 0.63 mm. Die Drähte wurden nach der ersten Messung auf 250° erwärmt.

I	II	III	IV	V
500	0.11296	0.11265	0.22592	0.22530
500	0.11339	0.11265	0.22658	0.22530
941	0.21543	0.21565	0.22893	0.22917
500	0.11513	0.11656	0.23026	0.23312
500	0.11607	0.11420	0.23214	0.22840
1000	0.22750	0.22771	0.22750	0.22771
		Mittel	0.22855	0.22816,

woraus sich eine Abnahme des Widerstandes um 0.17 pCt. ergibt.

B. Durchmesser 0.53 — 0.52 mm. Die Drähte nach der ersten Messung auf 200 — 217° erwärmt.

I	II	III	IV	V
500	0.16244	0.16009	0.32488	0.32018
500	0.16346	0.16624	0.32692	0.33248
750	0.24688	0.24432	0.32900	0.32576
450	0.14613	0.14613	0.32472	0.32472
400	0.13058	0.13122	0.32640	0.32804
500	0.16346	0.16346	0.32692	0.32692
500	0.16312	0.16009	0.32624	0.32018
500	0.16177	0.16245	0.32354	0.32490
600	0.19545	0.19580	0.32570	0.32633
		Mittel	0.32603	0.32550,

woraus sich eine Abnahme des Widerstandes um 0.16 pCt. ergibt.

C. Durchmesser 0.48 — 0.49 mm. Die Drähte nach der ersten Messung auf 150 — 155° erwärmt.

I	II	III	IV	V
377	0.15506	0.15506	0.41129	0.41129
363	0.15373	0.15181	0.42341	0.41792
400	0.16279	0.16177	0.40699	0.40442
393	0.16015	0.16207	0.40750	0.41238
		Mittel	0.41229	0.41150,

woraus sich eine Abnahme des Widerstandes um 0.19 pCt. ergibt.

Die Temperatur war ungefähr 24° und schwankte nur um einige Zehntel Grad. Die Abweichung der einzelnen Werthe untereinander erkläre ich mir zum Theil daraus, dass der Querschnitt der zu jeder dieser Gruppen gehörigen Drähte nicht ganz gleich war. In Folge der grossen Dehnbarkeit des Cadmiumdrahtes erhält nämlich beim Ziehen desselben das vordere Ende stets einen kleineren Durchmesser als das hintere, und die Differenz wächst natürlich mit der Länge. Obschon ich, als ich dies wahrnahm, stets nur geringe Längen von höchstens 1 Meter zog und sie abschnitt, war eine Ungleichheit des Durchmessers doch nicht ganz zu vermeiden. Im Uebrigen glaube ich über die Struktur des Cadmiumdrahtes noch Folgendes sagen zu dürfen. Unter allen von mir untersuchten Drähten kommt die Molekularstruktur des Cadmium-

drahtes, nach den angeätzten Flächen desselben zu urtheilen, der krystallinischen am nächsten. Die Aenderung der Molekularstruktur unter Einfluss der Wärme ist daher gering, und daraus mag sich auch die geringe Aenderung der Leitungsfähigkeit erklären.

Zwischen geglühtem und ungeglühtem Eisen- und Stahldraht habe ich einen Unterschied der Molekularstruktur nicht wahrzunehmen vermocht.

Ich glaube somit als Resultat der vorliegenden Untersuchungen aussprechen zu dürfen, dass der krystallische oder krystallinische der natürliche Zustand der meisten Metalle ist, der ihnen durch mechanische Einwirkung, den einen leicht, den anderen schwer, einigen vielleicht gar nicht genommen werden kann, und in den viele von ihnen unter Einfluss der Wärme wieder übergeführt werden können. Aus der unter diesem Einfluss erfolgenden Annahme der krystallinischen Struktur der Drähte einiger Metalle erklärt sich mindestens zum Theil die grössere elektrische Leitungsfähigkeit derselben, die sie durch Erwärmen, Glühen erlangen.

Es dürfte übrigens von Interesse sein, auch mit Rücksicht auf die in neuerer Zeit bestrittene Behauptung von der Constanz des Verhältnisses der Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektricität und Wärme ¹⁾, zu untersuchen, ob auch die Leitungsfähigkeit der Drähte für Wärme durch Erwärmen und Glühen analoge Aenderungen erfährt, wie ihr elektrisches Leistungsvermögen.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass die Methode des Aetzens, von den Mineralogen vielfach angewandt, von den Physikern und Chemikern bisher wenig geübt zu sein scheint. Durch die vorliegenden Untersuchungen glaube ich aber die Fruchtbarkeit dieser Methode zur Erkenntniss der Molekularstruktur dargethan zu haben. Sie dürfte auch geeignet sein, manche andere Aufschlüsse über die Constitution der Körper zu gewähren, z. B. über den Grad der Homogenität einer zusammengesetzten Masse. So habe ich beispielsweise beobachtet, dass Gussstücke des oben mit III bezeichneten Messings mit der Dauer des Aetzens unter Einfluss des galvanischen Stromes abwechselnd roth und wieder gelb wurden; auch war das Aussehen der angeätzten Fläche nicht immer krystallinisch, sondern zuweilen amorph. Ich würde mich freuen, durch diese Arbeit Andere zu ähnlichen Untersuchungen angeregt zu haben.

¹⁾ H. F. Weber, Monatsberichte d. Berl. Akad. 1880, Mai, S. 457. Vergl. Kirchhoff u. Hanseemann, Monatsber. d. Berl. Akad. 12. Mai 1881; Wiedemann's Ann. XIII, 406, und Lorenz, Wiedemann's Ann. XIII, 422 und 582.