

Jahrbuch
der
Erfindungen.

Begründet von
H. Gretschel und H. Hirzel.

Herausgegeben von
A. Berberich,
Georg Bornemann und Otto Müller.

Einunddreißigster Jahrgang.



Mit 18 Holzschnitten im Text.

Leipzig
Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.
1895.

Dresden

Verzeichnis

der Familien
des Fürstlichen Hauses

von
L. Friedrich

Georg Forstmann auf dem Schloß

in Dresden



Verlag von

W. G. Neumann, Neudammstr. 12

1881

Handwritten notes or signatures at the bottom of the page.

Jahrbuch
der
E r s i n d u n g e n

und Fortschritte auf den Gebieten

der
Physik, Chemie und chemischen Technologie, der
Astronomie und Meteorologie.

Begründet von S. Gretschel und S. Hirzel.

Herausgegeben von

A. Berberich,

Astronom am Rechen-Institut der kgl. Sternwarte in Berlin,

Dr. G. Bornemann,

und

Dr. Otto Müller,

Lehrer der Chemie

Lehrer der Physik

an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

Einunddreißigster Jahrgang.



Mit 18 Holzschnitten im Text.

Leipzig
Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.
1895.

* 4630

466.15

Sächsische
Landesbibliothek
Dresden

Inhaltsübersicht.

Astronomie.

	Seite
Die Sonne	3
Thätigkeit der Sonne im Jahre 1894, 3. Drehung der Sonnenflecken 7. Verticale Bewegungen in der Sonnenatmosphäre 7. Deslandres' spectrographische Aufnahmen 8. Sauerstoff in der Sonne, Helium auf der Erde 9. Wärmestrahlung der Sonne 10. Sonnenrotation 12. Sonnenparallaxe 13.	
Die Planeten und ihre Monde	16
Mercur: Anomalien seiner Bewegung 16. — Venus: Rotation 18. — Erde: Alter derselben 19. Schwerebestimmungen 22. Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Erdbeben 23. Polhöhenänderungen 24. — Erdmond: Photographische Aufnahmen 25. Mondatmosphäre 28. Veränderliche Flecken 30. Böschungswinkel der Mondgebirge 31. Monddurchmesser 32. — Mars: Beobachtungen der Marsoberfläche im Jahre 1894, 33. Wolken und Nebel auf dem Mars 36. Marsatmosphäre 39. — Planetoiden: Neuentdeckungen 41. Durchmesser einiger derselben 42. — Jupiter: Oberflächenerscheinungen 45. Die älteren Jupitermonde 47. Der V. Jupitermond 48. — Saturn: Dimensionen 48. — Uranus: Abplattung 49. — Neptun: Berechnung seiner Abplattung aus der Bewegung des Neptunmondes 50. — Neue Untersuchungen über Planetenspectra 51.	
Kometen	53
Neue Kometen: 1894, I., Bahn desselben 53; II., Schweifbildung 54; III. 56; IV. Identität mit K. de Vico 57; 1895 I. Ende'scher, Helligkeit und Bahnbewegung 58; Finsterniskomet vom 16. April 1893, 62. — Aeltere Kometen: 1851 III. 62; 1873 V. 63; 1886 II. 63; Ueber hyperbolische Bahnen 64; K. 1891 I. 64; 1892 V. 65.	

	Seite
Fixsterne	65
Entfernung der F. 65; Eigenbewegungen 68; Doppelsterne 69; Veränderliche Sterne 70; Z Herculis 72; Spectralunter- suchungen an veränderlichen Sternen 75; Sterne des V. Typus 80; Nova Aurigae 83.	
Sternhaufen und Nebelflecken	86
Die Plejaden 86; Die Milchstraße 87; Andere Sterngruppen 89; Spectrum der Nebelflecken 91.	
Physik und Meteorologie.	
Allgemeine Physik	97
Abnahme der Schwere mit der Höhe 97. — Einfluß der Zu- sammensetzung der Gläser auf ihre physikalischen Eigenschaften 99. — Künstliche Gletscher 103. — Oberflächenspannung des Wassers und Quecksilbers 105. — Dichtigkeit verdünnter Lösungen 109. — Neue Quecksilberluftpumpe 114.	
Akustik	115
Resultirende Töne 115.	
Optik	121
Reflexion des Lichtes an Metallen 121. — Versuche mit einem rechtwinkligen Prisma 131. — Spectrum des Blitzes 133. — Linienpectra der Elemente 134. — Spectrum des Sauer- stoffs 140. — Dispersion ultrarother Strahlen 144. — Emission der Gase 146. — Beginn der Lichtemission glühender fester Körper 165. — Spectrophotometer 166. — Haltbare Blättchen mit Newton'schen Ringen 168.	
Wärmelehre	168
Quecksilberthermometer für hohe Temperaturen 168. — Volum- änderung der Körper beim Schmelzen 172. — Vorgänge beim Schmelzen von Blei-Zinnlegirungen 175. — Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen 178. — Neues Actinometer 180.	
Elektricität und Magnetismus	182
Ursprung der Reibungselektricität 182. — Wasserfallelektricität 187. — Streifenbildung bei galvanischen Niederschlägen 188. — Kathodenstrahlen 190. — Magnetische Ablenkung der Ka- thodenstrahlen 197. — Tesla's Versuche mit Wechselströmen von hoher Wechselzahl 199.	
Meteorologie	207
Resultate der meteorologischen Beobachtungen am Pic du Midi 207. — Ergebnisse wissenschaftlicher Fahrten des Münchener Vereins für Luftschiffahrt 212. — Der tägliche Gang des Dampfdruckes 215. — Tägliche Periode der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit 216. — Ueber continentales und oceanisches Klima 218. — Reduction der Beaufort'schen Wind- scala auf absolutes Maas 221. — Gefärbte Dämmerungs- strahlen 222. — Neue Beobachtungen über den Staub 222.	

Chemie und chemische Technologie.

	Seite
Die Elemente und einige Verbindungen derselben	225
Stickstoff	225
Rolle des N in der Entstehungsgeschichte der Erde 225. Darstellung und Eigenschaften 226. Salpetersäurefabrikation 229. Eigenschaften der Salpetersäure 234. Untersalpetersäure 236. Salpetrige Säure 238. Stickoxyd 240. Stickoxydul 243. Hyponitrite 244.	
Argon und Helium	245
Entdeckung des Argons in der Atmosphäre durch Rayleigh und Ramsay 245. Eigenschaften des Argons 249. Andere Darstellung 251. Chemische Reactionen 252. Spectrum 253. Constitution des Argons 254. Argon in Mineralien 258. Helium in Mineralien 259. Nachträge 369.	
Strontium	261
Atomgewicht 261. Nitrid, Carbid. Oxyd und Hydroxyd 262. Chlorid 267. Strontiumsalz barytfrei 268. Bromid 269. Carbonat 270. Sulfat 271. Phosphat, Arsenat 272.	
Zinn	272
Gewinnung des Zinns 272. Raffination 276. Besondere Methoden 277. Gefälltes Zinn 278. Modificationen des Zinns 280. Eigenschaften, Atomgewicht 281. Weißblech, Entzinnung 282. Verwendung 285. Zinnoxid, Zinn- säure 286. Chlorür 288. Chlorid 289. Zinnchloridchlorwasserstoffsäure 290. Bromür, Bromid 291. Zinnbromidbromwasserstoffsäure 292. Sulfat 293. Schwefelzinn 294.	
Blei	295
Blei, Gewinnung 295. Eigenschaften, Atomgewicht 302. Einwirkung von Säuren, von Wasser 303. Bleirohre für Trinkwasserleitung 304. Oxyd, Hydroxyd 307. Bleisäure 309. Mennige, Superoxyd 310. Plumbate 312. Halogenverbindungen. Chlorid, Tetrachlorid 314. Bromid, Jodid. Doppelhalogenide 316.	
Organische Verbindungen	317
Acetylen und Calciumcarbid	317
Acetylen, Entdeckung 317. Synthese und Darstellung 318. Eigenschaften 319. Metallverbindungen 321. Vorkommen 323. Calciumcarbid, Darstellung 324. Eigenschaften 326. Technische Darstellung und Verwendung von Acetylen 327. Acetylen als Leuchtgas 329. Zum Carburiren von Leuchtgas 331. Kosten des Acetylens 333. Besondere Verwendungsarten 335.	
Gasglühlicht	336
Geschichtliches 337. Auerlicht 338. Glühkörper 339. Brenner 342. Einstellen der Flamme 344. Anzünden. Schutzcylinder 345.	

	Seite
Straßenbeleuchtung 346. Leuchtkraftdauer 347. Die seltenen Erden des Strumpfes 349. Lichtstärke 350.	
Anthracen, Anthrachinon und Alizarin	351
Anthracen. Reinigung 352. Neue Gewinnungsmethoden, Synthesen 353. Paraanthracen. Derivate 355. Anthrachinon 357. Darstellung, Reinigung, Synthesen 357. Derivate 359. Alizarin 360. Trockenes Alizarin 361. Derivate 362.	
Ueber Constitution der Farbstoffe	363
Ansichten von Graebe und Liebermann 364. Theorie von Witt: Chromophore, Chromogene und Auxochrome 365. Weizenziehende Farbstoffe nach v. Kostanecki 366. Tinkto-gene 367. Farbstoffbildung durch Hydrirung nach Bam-berger. Spectra der Farbstoffe nach Schütze 368. Licht-empfindlichkeit von Eosinfarbstoffen nach Vogel 369.	
Nachtrag zu Argon und Helium	369
Argon in Steinsalz 369, in Mineralquellen. Spectrum. Verbindungen 370. Constitution 371. — Helium in Mine-ralien. Spectrum 372. Eigenschaften 373.	
Hekrolog	374

Jahrbuch der Erfindungen.

I. Astronomie.

Die Sonne.

Thätigkeit der Sonne im Jahre 1894. — Die Abzählung der Flecken, Fackeln und Protuberanzen, sowie die Abschätzungen der Ausdehnung und Größe dieser Gebilde zeigen, daß die eruptive Thätigkeit an der Oberfläche der Sonne weniger heftig gewesen ist als sie im Jahre 1893 war. Nur im zweiten Quartal zeigte sich bei den Flecken eine beträchtliche Vermehrung und Vergrößerung, im Allgemeinen ist dagegen die Abnahme der Sonnenthätigkeit unverkennbar. Tacchini's Beobachtungen in Rom haben folgende Mittelzahlen geliefert¹⁾

1894	Relative Häufigkeit		Relative Größe		Tägliche Zahl der Flecken- gruppen
	der Tage ohne Flecken	der Sonnen- flecken	der Sonnen- flecken	der Fackeln	
Januar . . .	0·00	24·37	106·05	74·21	7·16
Februar . . .	0·00	19·35	136·25	65·75	6·25
März	0·00	17·51	48·05	57·50	4·80
April	0·00	22·20	114·75	63·50	5·55
Mai	0·00	32·29	114·62	80·00	6·14
Juni	0·00	30·93	138·18	86·07	7·14
Juli	0·00	28·58	125·55	63·87	7·06
August	0·00	24·39	93·58	121·45	5·74
September . .	0·00	25·74	35·89	108·52	6·44
Oktober	0·00	21·55	95·25	69·25	4·50
November . . .	0·00	17·12	39·72	82·80	4·60
December . . .	0·00	18·86	61·90	82·24	4·48

Besonders interessant ist nach Tacchini's Beschreibung eine Fleckengruppe, welche im Februar 1894 erschienen war

1) Memorie degli Spettroscopisti Italiani Bd. XXIII u. XXIV.

und starke Veränderungen erfuhr. Erst vergrößerte sie sich bis zu 125'' Durchmesser, nahm dann eine längliche Form an, theilte sich in drei Theile, die schnell abnahmen. Die Flächenausdehnung kann für die verschiedenen Tage durch folgende Zahlen ausgedrückt werden:

15. Febr.	1·00	22. Febr.	3·55
19. "	2·95	24. "	3·09
20. "	3·51	26. "	2·40
21. "	4·20	28. "	1·48

Nach Beobachtungen, die in England gemacht sind, bedeckte der Fleck im Maximum eine Fläche, die 12 mal so groß war als die Oberfläche der Erde.

Eine andere große Gruppe trat im August nahe am Sonnenaequator auf; die Zahl der ihr angehörenden Flecken (F) und kleineren Kerne (K) sowie ihre Ausdehnung in ostwestlicher Richtung (A, wo 1'' rund 100 g. Meilen entspricht), sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

13. Aug.	F = 4	K = 4	A = 145''
16. "	6	10	200
18. "	8	15	215
19. "	3	20	210
22. "	4	6	190

Es mag hier eingeschaltet werden, daß am 20. Febr. um 3^h 15^m Nachm. in Greenwich eine starke magnetische Störung beobachtet worden ist. Eine noch heftigere trat am 23. Febr. um 3^h Nachm. ein. — Ferner wird von solchen Störungen berichtet, welche am 20. August stattfanden, als der große Fleck in der Mitte der Sonne stand. Auch vom 14. bis 15. Sept. waren die magnetischen Instrumente stark gestört; damals passirte ein Fleck den Mittelmeridian der Sonne, der halb so groß war als der Augustfleck.

Bei den Protuberanzen hatte schon während des Jahres 1893 sich eine Abnahme, wenn auch nur in der Zahl, bemerkbar gemacht. Im Jahre 1894 ist diese Abnahme stark ausgesprochen; sie kommt auch in den Höhen dieser Gasausbrüche zur Geltung. Die in der letzten Columne der nachfolgenden Tacchini'schen Beobachtungsergebnisse¹⁾ an-

1) Mem. Spett. Ital. Bd. XXIII und XXIV.

geführte größte Höhe einer Protuberanz in dem betreffenden Monat braucht nicht die größte Höhe überhaupt zu sein, da diese Erscheinungen oft nur beschränkte Dauer besitzen und daher nur von einem Theile der Beobachter, zuweilen auch gar nicht bemerkt werden.

1894	Zahl der Beobachtungstage	Mittlere Zahl	Mittlere Höhe der Protuberanzen	Mittlere Ausdehnung	Größte Höhe
Januar . . .	14	6·00	37·1"	1·6 ⁰	91"
Februar . . .	18	7·11	37·4	2·6	96
März	18	8·11	37·5	2·2	106
April	18	5·00	38·5	2·3	70
Mai	17	5·94	35·7	1·7	100
Juni	26	6·38	32·5	3·7	62
Juli	31	4·71	36·8	1·8	90
August	30	5·20	36·3	1·8	75
September . .	19	5·53	38·5	2·2	100
Oktober	16	4·56	32·0	1·8	50
November . . .	22	4·64	38·8	1·7	80
December . . .	17	3·11	35·3	1·8	290

Zu der Bemerkung über die „größte Höhe“ der Protuberanzen eines bestimmten Zeitraumes bildet die große Protuberanz vom 24. Dec. eine interessante Illustration. In Rom wurde sie von Palazzo um 11^h 26^m zuerst wahrgenommen¹⁾, wo sie 212" hoch war und sich rasch zu verändern schien. In der That fand ein rapides Aufsteigen statt bis 11^h 51^m, wo sie bis 290" Höhe reichte. Dann löste sie sich allmählich auf, während ihre Basis sich nach Süden verschob. Die weiteren Höhenmessungen ergaben um 12^h 2^m noch 223", um 12^h 21^m 189", dann 12^h 36^m noch 110 und um 12^h 50^m war nur noch die gewöhnliche Chromosphäre sichtbar.

Die nämliche Protuberanz wurde aber auch von P. Fényi in Kalosca beobachtet²⁾, der sie schon um 9^h 15^m (Greenw. Zt. = 10^h 5^m römische Ortszeit) auffand. Der von ihm mitgetheilten Tabelle von Höhenmessungen sind folgende Daten entnommen, welche genügen das rasche Aufsteigen erkennen zu lassen; unter V ist die Geschwindigkeit in Kilometern pro

1) Mem. Spettr. Ital. Bd. 24 p. 19.

2) Astrophysical Journ. Bd. I p. 212.

Secunde angegeben, berechnet aus der Differenz der danebenstehenden gegen die vorangehende Höhe:

Greenw. Zt.	Höhe	V	Greenw. Zt.	Höhe
9 ^h 15·0 ^m	124''	—	11 ^h 6·5 ^m	402''
10 18·0	212	+ 16	11 10·0	446
10 20·6	217	—	11 11·3	464
10 33·8	374	+ 131	11 12·7	397
10 37·1	434	+ 231	11 24·9	358
10 42·2	515	+ 194	11 38·1	271
10 49·4	568	+ 85	11 39·4	151
10 55·4	661	+ 180	12 9	20?

Die oberen Theile der Protuberanz waren ziemlich schwach und sind deshalb von Palazzo gar nicht gesehen worden. In ihrer ganzen Erscheinung war diese Eruption die intensivste seit den vom 19. und 20. Sept. 1893, über die wir im Jahrb. XXX. S. 6 berichtet haben. Wie diese zwei Protuberanzen erschien auch die jetzige aus einzelnen Streifen und Bändern zusammengesetzt, die sich kreuzten. Während der Abnahme der Höhe nahm die Breite zu, vielleicht auf das Doppelte. Die größte Höhe 661'' beträgt 0·676 des Sonnenhalbmessers, etwa 15000 g. Meilen mehr als die Entfernung des Mondes von der Erde.

Am 11. April 1894 war eine Protuberanz von 235'' Höhe von Deslandres am westlichen Sonnenrand 18° 16' vom Südpol der Sonne abstehend gesehen worden.¹⁾ An derselben Stelle herrschte schon seit Ende März lebhafte Bewegung. Zwei Tage später trat eine andere schöne Protuberanz auf, aber am entgegengesetzten Ende des Sonnenrandes, in 68° nördlicher Breite auf der Ostseite. Das fast gleichzeitige Erscheinen solcher sich diametral gegenüberstehenden Eruptionen war schon früher von Fényi bemerkt worden (Jahrb. XXX, S. 7).

J. Guillaume in Lyon hat seine Aufzeichnungen der Flächenräume, welche von den Flecken und Faceln in jedem Monat bedeckt waren, auch 1894 fortgesetzt.²⁾ Die Fleckenareale sind in Millionteln, die der Faceln in Tausendteln der sichtbaren Sonnenhälfte ausgedrückt:

1) Bull. Astron. Bd. XI p. 305.

2) Comptes rendus Bd. CXVIII, CXIX und CXX.

1894	Flecken	Fackeln	1894	Flecken	Fackeln
Januar	2788	65.3	Juli	3005	64.0
Februar	2295	60.0	August	1932	63.8
März	929	76.8	September	1087	75.6
April	3000	41.3	October	1980	70.3
Mai	3245	66.5	November	1565	58.2
Juni	3447	71.3	December	1663	50.8
Summe	15704	381.2	Summe	11232	382.7

Im ersten Halbjahr wurden auf der Südhalbkugel 141 Flecken und 171 Fackeln gezählt, auf der Nordhalbkugel 99 Flecken und 126 Fackeln. Im zweiten Semester standen südlich vom Aequator 120 Flecken und 139 Fackeln, nördlich dagegen 94 Flecken und 134 Fackeln. Von den beiden Hemisphären ist also immer noch, wie seit Jahren, die südliche in lebhafterer Thätigkeit befindlich als die nördliche.

Drehung der Sonnenflecken. — Auf Flammarion's Sternwarte zu Juvisy bei Paris wurden 1894 zahlreiche Messungen der Positionen von Sonnenflecken und deren Kernen angestellt.¹⁾ Sie führten zu dem schon vor vielen Jahren von Th. Köhl ausgesprochenen, und u. A. durch Beobachtungen von H. C. Wilson in Northfield bestätigten Ergebnis (vgl. Jahrb. XXX, S. 5), daß die Fleckenkerne der nördlichen Sonnenhalbkugel sich in einer dem Uhrzeiger entgegengesetzten Richtung drehen. Als Beispiel theilt Flammarion die Stellungen mehrerer Kerne des großen Augustflecks mit.

Verticale Bewegungen in der Sonnenatmosphäre, analog der Luftcirculation auf der Erde, werden durch den Umstand angedeutet, daß die feine Umkehrungslinie auf der breiten Calciumlinie diese an vielen Stellen der Sonnenoberfläche in zwei ungleich breite Componenten theilt. Namentlich ist dies in der Umgebung der Flecken der Fall und zwar ist auf verschiedenen Seiten der Flecken die Verschiebung der dunklen Linie gegen die Mitte der breiten hellen Linie zuweilen entgegengesetzt. In den Spectren der Fackeln liegt die dunkle Linie in der Regel genau mitten auf der hellen. Uebrigens machte Deslandres, von dem vorstehende Beobachtungen herrühren,²⁾ auch die merkwürdige Wahr-

1) Comptes rendus Bd. CXIX p. 532.

2) Ebendas. p. 457.

nehmung, daß auch im künstlichen Calciumspectrum die K-Linie durch ihre Umkehrung nicht ganz symmetrisch getheilt wurde. Ferner ergab die Vergleichung des Funkenspectrum von Eisen und Calcium mit dem Chromosphärenspectrum, daß in letzterem die dunkle Umkehrungslinie an gewissen Punkten leicht gegen Roth verschoben war, während die Mitte der hellen Linie ihre normale Position hatte oder nur eine sehr geringe Verschiebung gegen Violett erkennen ließ. Es entsteht so die Frage, ob diese Verschiebungen nur in Folge von Bewegungen des leuchtenden Stoffes längs der Gesichtslinie entstehen, eine Frage, die auch für die Erklärung der in gleichem Sinne erfolgten Linienverschiebungen in den Spectren der zwei neuen Sterne in Auriga und Norma von Bedeutung ist.

Seine spectrographischen Aufnahmen der Sonnenatmosphäre hat Deslandres in verschiedener Weise modificirt.¹⁾ Von dem ganzen Sonnenspectrum, welches das eigentliche Spectroskop erzeugt, wird durch den hinter diesem angebrachten zweiten Spalt ein schmales Stück, ein helles Intervall zwischen zwei dunklen Linien isolirt. Bewegt sich dann der ganze Apparat über die Sonnenscheibe hin, so erhält man das gewöhnliche Sonnenbild mit den Flecken und Fackeln. Diese Gebilde heben sich sehr stark gegen den Sonnenhintergrund ab, wenn der isolirte Spectralausschnitt in Blau oder Violett liegt. Wurde dagegen nur das helle Licht der Calciumlinie durch den zweiten Spalt hindurchgelassen, so erhielt man ein Bild der Chromosphäre, wie man diese sehen würde wenn die Photosphäre ganz fehlte. Bei einer Einstellung des zweiten Spaltes auf dunkle Linien ergaben sich Bilder, welche die Mitte halten zwischen Photosphären- und Chromosphärenbildern. Hier sind die sog. „Fackelflammen“ weniger hervorstechend, dagegen heben sich die Flecken scharf vom Grunde ab. Wir erhalten hier ein Bild der umkehrenden Schicht, in welcher die dunkeln Linien entstehen und können auf diese Weise die Vertheilung und Dichte der den ausgewählten Linien entsprechenden Stoffe studiren. Zu den interessantesten dieser Stoffe gehören Calcium, dem die oft

1) Comptes rendus Bd. CXIX p. 148.

dreifach umgekehrten K- und H-Linien zugeschrieben werden (auf einer sehr breiten dunkeln Linie liegt eine schmale helle, in deren Mitte bisweilen noch eine sehr feine dunkle Linie zu sehen ist) und das sich also in den verschiedenen Schichten der Sonnenatmosphäre im Gaszustande findet, ferner das Helium, ein Stoff, auf dessen Existenz man aus der Linie D_3 geschlossen hat, und endlich der Sauerstoff.

Was den Sauerstoff betrifft, so wäre den Bemerkungen im vorigen Bande (XXX, S. 20) noch eine Mittheilung von Arthur Schuster¹⁾ beizufügen, der 1877 vier Linien des einen Sauerstoffspectrums, welches bei niedriger Temperatur gleichzeitig mit dem Bandenspectrum von Stickstoff und anderen Gasen austritt, im Sonnenspectrum identificirt hat. Bemerkenswerth sei, sagt Schuster, daß Young sehr oft die Linien β und γ im Chromosphärenspectrum gefunden habe, wo man auch am ehesten die Anwesenheit von Sauerstoff vermuthen sollte. Die von Schuster gemessenen Wellenlängen der Linienmitten und der Breite der Linien sind:

	Sauerstoff	Breite	Sonne
α	615·686 $\mu\mu$.	0·060 $\mu\mu$	615·670 $\mu\mu$
β	543·555	0·060	543·544
γ	532·941	0·120	532·930
δ	436·762		436·758

Man wird aber noch weitere Untersuchungen abwarten müssen, ehe man die Existenz von Sauerstoff in der Sonne für bewiesen ansieht.

Der umgekehrte Fall liegt beim Helium vor, das bisher auf der Erde nicht gefunden werden konnte. Nun wurde im Jahre 1894 von Rayleigh die Entdeckung gemacht, daß in der Atmosphäre ein bisher unbemerkt gebliebenes Gas in großer Menge, 1 Procent der Luft ausmachend, vorhanden ist, das wahrscheinlich sich als ein chemisches Element erweisen dürfte. Das Spectrum wurde von W. Crookes untersucht.²⁾ Es läßt sich vorläufig nicht sagen, ob die Uebereinstimmungen der Linien mit solchen des Sonnenspectrums zufällige sind oder ob man daraus auf das Vorkommen dieses

1) Comptes rendus Bd. CXVIII p. 137.

2) Nature Bd. 51, p. 354.

Stoffes auf der Sonne schließen darf. Prof. Ramsay glaubte, von Miers am „British Museum“ aufmerksam gemacht, das Gas, dem man den Namen Argon beigelegt hat, in dem seltenen norwegischen Mineral Cleveit finden zu können.¹⁾ Dieses gab, mit schwacher Schwefelsäure gekocht, eine ziemlich beträchtliche Menge Gas, dessen Spectrum die Hauptlinien des Argon, außerdem aber noch andere zeigte, von denen die hellste eine gelbe Linie in der Position der Heliumlinie D_3 ist. Damit scheint also das Helium auch auf der Erde entdeckt zu sein. Crookes fand den Unterschied der Wellenlänge der neuen Linie gegen die zweite Natriumlinie gleich 1.46μ . Die letztere hat nach der Potsdamer Beobachtung die Wellenl. 589.030 , so daß die neue Linie 587.57 erhält. Für die Linie D_3 im Sonnenspectrum ist die Wellenlänge durch Rowland gleich 587.60 bestimmt worden. — Weitere Untersuchungen von Ramsay und Locher lassen an der Identität der gelben Linie mit D_3 keinen Zweifel mehr.²⁾ Locher fand noch mehrere Linien die er glaubt mit Linien des Chromosphärenspectrums identificiren zu können (458.1 , 452.3 , 451.3 , 446.95 , 417.7 , 415.6 , 415.25 , 414.4μ).

Wärmestrahlung der Sonne. — W. E. Wilson und P. L. Gray haben bei hohen Temperaturen („über 600° oder $700^\circ C$ “) Versuche über das Strahlungsgesetz angestellt³⁾ und das Stefan'sche Gesetz bestätigt gefunden, daß die Wärmeausstrahlung eines heißen Körpers proportional ist der vierten Potenz der Temperatur. Sie bestimmten die wahre Sonnenstrahlung, indem sie die Absorption, welche die Atmosphäre im Zenith bewirkt, zu 29 Proc. annahmen, wie sie von Rossotti ermittelt worden war; die Zahl 41 Proc., welche Langley erhalten hatte, betrachten sie als zu groß. Auch für die Strahlung erhitzten Platins wurde Rossotti's Werth beibehalten. Durch Vergleichung der Strahlung der Sonne und des Platins ergab sich dann die effective Sonnentemperatur gleich $6200^\circ C$. Ähnlich war die

1) Nature Bd. 51, p. 543.

2) Nature Bd. 52, p. 7.

3) Proceedings Royal Soc. London, Bd. LV p. 250.

Zahl, zu welcher Le Chatelier vor einigen Jahren gelangt war (Jahrb. XXIX, S. 13), nämlich 7600° . Das Mittel, rund 7000° C, wird jedenfalls von der Temperatur des Sonneninnern sehr bedeutend übertroffen, doch läßt sich nicht abschätzen in welchem Grade.

Außerdem als die der gewöhnlichen Sonnenoberfläche ist die Wärmestrahlung der Sonnenflecken, über welche neue Beobachtungen von W. E. Wilson angestellt worden sind.¹⁾ Das Sonnenbild wurde durch eine achromatische Linse auf 1.2 m Durchmesser vergrößert, so daß man den Thermoapparat (ein Boys'sches Radiomikrometer) sehr genau auf jede beliebige Stelle der Sonnenscheibe richten konnte. War erst ein Fleckenkern eingestellt, dann wurde zur Vergleichung ein anderes Stück der hellen Sonnenoberfläche ausgewählt, das von der Mitte der Scheibe so weit abstand wie jener Fleck; hierdurch sollte die Absorption in der Sonnenatmosphäre unschädlich gemacht werden. Zuletzt wurde jedesmal die Wärmestrahlung C in der Sonnenmitte bestimmt. Wilson fand für die Wärmestrahlung eines Flecks im Vergleich zu der der Sonnenmitte $u : C$ die Größe 0.356. Dieses Verhältnis ist eigenthümlicher Weise fast unabhängig vom Abstand der Flecken vom Mittelpunkt der Sonnenscheibe, während die Strahlung der Photosphäre von der Mitte gegen den Rand der Scheibe stark abnimmt. Wilson gibt für diese Abnahme folgende Tabelle, in welcher D den Abstand von der Mitte und R die Strahlung bedeutet:

D	R	D	R	D	R
0.0	100.0	0.5	95.3	0.90	72.0
0.1	99.8	0.6	92.2	0.95	61.8
0.2	99.5	0.7	87.8	0.98	51.5
0.3	98.9	0.75	85.4	1.00	42.9
0.4	97.2	0.8	82.5		

Wenn der Gegensatz zwischen der Photosphäre und Flecken bezüglich der Wärmestrahlung wirklich besteht und nicht etwa von Beobachtungsfehlern herrührt, dann müßten die Flecken als oberhalb der absorbirenden Sonnenatmosphäre befindlich angenommen werden.

1) Proceedings Royal Soc. London, Bd. LV p. 246

Mittels eines Spectralapparates, dessen Objectiv und Prismen aus dem wärmedurchlässigen Steinsalz geschliffen sind, hat S. P. Langley die Sonnenwärme in ein Spectrum zerlegt. Diese ultrarothten Strahlen sind nun allerdings für das Auge unsichtbar; auch die photographische Platte ist für sie ganz unempfindlich. Wenn man aber eine Thermosäule diesem Wärmespectrum entlang führt, so werden die wärme-losen Stellen, welche den dunkeln Fraunhofer'schen Linien des sichtbaren Sonnenspectrum's entsprechen, sich durch verminderten Ausschlag der Nadel im Galvanometer kenntlich machen. Langley sammelt die Sonnenwärme durch einen 20 zölligen Spiegel und sein Wärmemessapparat, das Bolometer, ist jetzt so vervollkommenet, daß er damit Temperaturunterschiede von weniger als ein Milliontel Celsiusgrad messen kann. Er läßt durch ein Uhrwerk das Sonnenspectrum vor dem Bolometer gleichmäßig vorbeiführen und ebenso bewegt sich eine photographische Platte beim Galvanometer vorüber. Auf dieser registriren sich alle Bewegungen der Nadel, welche in Folge der warmen und der Absorptionsstellen des Wärmespectrum's auftreten. Für jede Ausbiegung der Galvanometercurve konnte genau die Wellenlänge der entsprechenden Spectralstelle ermittelt werden. So wurden innerhalb kurzer Zeit mehr als 2000 unsichtbare Spectrallinien erkannt. Auch in den sichtbaren Theil des Spectrum's hinein hat Langley diese Untersuchungen ausgedehnt; eine Copie der Aufnahme der Region bei D zeigt die doppelte Natriumlinie sowie die dazwischen befindliche feine Nickelinie durch Ausbiegungen der Curve scharf ausgeprägt. Da die Wellenlängen der zwei D-Linien nur $0.60 \mu\mu$ von einander verschieden sind, so läßt sich die hohe Genauigkeit abschätzen, mit welcher auch die Wellenlängen der „Linien“ im Ultraroth bestimmt werden können.¹⁾

Sonnenrotation. — Belopolsky und Stratonoff haben von 1891 bis 1893 zahlreiche Sonnenaufnahmen gemacht, auf denen der letztere 2158 Positionen von Faceln gemessen hat, welche mindestens an zwei aufeinander folgenden Tagen leicht identificirt werden konnten.²⁾ Diese Messungen

1) Comptes rendus Bd. CXIX p. 388.

2) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 165.

dienten zur Bestimmung der Sonnenrotation, jedoch wurden solche Faceln außer Acht gelassen, welche entweder dicht am Rande lagen, wo größere Messungsfehler entstehen können, oder welche nach einem Tage um mehr als 1° in Breite differirten und wahrscheinlich unregelmäßige Eigenbewegungen besaßen. Die übrigen Faceln gaben für verschiedene heliographische Breiten b den täglichen Rotationswinkel F in folgender Tabelle, wo noch der Rotationswinkel nach Spörer's Fleckenbeobachtungen F_1 und der Drehungswinkel nach Dunér's spectroscopischen Untersuchungen der Linienverschiebungen an entgegengesetzten Sonnenrändern D beigelegt ist:

b	F	F_1	D
0°	14.60°	14.35°	14.14°
15	14.25	14.15	13.66
30	14.13	13.95	13.06

Die entsprechende Dauer der Sonnenumdrehung in Tagen ausgedrückt wäre hiernach:

b	F	F_1	D
0°	24.66	25.09	25.46
15	25.26	25.44	26.35
30	25.48	25.81	27.57

Man kann nicht, wie es früher Wilking gethan, für die Facelregion eine gleichförmige Rotation in allen heliographischen Breiten annehmen. Die Faceln nehmen ebenfalls an der rascheren Sonnendrehung am Aequator Theil und verlangsamen ihre Bewegung gegen die Pole hin nahezu in gleicher Weise wie die Flecken. Die Unterschiede zwischen Faceln und Flecken, welche in obigen Tabellen noch vorhanden sind, mögen rein auf die Schwierigkeit und Ungenauigkeit der Beobachtungen zurückzuführen sein.

Parallaxe der Sonne. — Seit Jahren empfiehlt S. Franz in Königsberg statt der Mondränder beim Durchgang des Mondes durch den Meridian einen kleinen fast sternartig glänzenden Kraterkegel nahe der Mondmitte zu beobachten. Man würde so wesentlich genauere Positionen des Mondmittelpunktes erhalten. Er lieferte auch Hilfstabellen, um die nothwendigen Reductionen des Kraterortes auf den eigentlichen Mondort zu erleichtern. Seinem Vorschlag wurde von verschiedenen Seiten schon Folge geleistet und Franz

selbst hat durch eigene Beobachtungen bewiesen,¹⁾ daß seine Methode zwei- bis dreimal genauere Resultate liefert als das gewöhnliche Verfahren. So erhielt er auch die sogen. parallaktische Störung des Mondes mit großer Zuverlässigkeit und konnte daraus für die Sonnenparallaxe den bis auf etwa $0.02''$ sicheren Werth $\pi = 8.770''$ ableiten.

Eine ausführliche Discussion der bisherigen Bestimmungen der Sonnenparallaxe liefert Newcomb in seinem Werke über „die Bahnelemente der vier inneren Planeten und die Fundamentalconstanten der Astronomie.“²⁾ Die Parallaxenwerthe sind geordnet nach den verschiedenen Methoden:

1. Aus der Mondgleichung	8.818''	\pm 0.030''
2. Aus den Venusdurchgängen		
a) aus Mikrometermessungen	8.854	\pm 0.016
b) aus Contactbeobachtungen	8.794	\pm 0.022
3. Aus Aberration und Lichtgeschwindigk.	8.799	
4. Parallakt. Mondstörung nach Beobacht.		
a) Greenwich und Washington	8.802	
b) Battermann, Sternbedeckung.	8.789	
c) Franz cf. oben	8.767	
5. Beobachtungen kleiner Planeten		
a) Victoria	8.800	\pm 0.006
b) Iris	8.825	\pm 0.008
c) Sappho	8.796	\pm 0.012
6. Gill's Marsbeobachtungen	8.780	\pm 0.020
7. Aus der Erdmasse	8.759	\pm 0.010

Hierzu ist zu bemerken, daß 1. die Constante der „lunaren Ungleichheit“, die Abweichung des Erdmittelpunkts vom Schwerpunkt Erde=Mond, von der Sonne aus gesehen den Betrag $P = 6.465'' \pm 0.015''$ erreicht. Diese Constante ist eng mit der Sonnenparallaxe und der Mondmasse verknüpft, für welche letztere Newcomb den Werth $1 : 82.58$ (aus der Nutationsconstante) abgeleitet hat. Die unter 2. genannten Mikrometermessungen sind bei den Venusdurchgängen von 1874 und 1882 theils an den photographischen Platten, theils direct mit Heliometern (deutsche Expeditionen) ausgeführt; das Ergebnis weicht völlig von allen anderen Resultaten für die Sonnenparallaxe ab, muß also mit irgend einem unbekanntem

1) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 353.

2) Amer. Ephemeris f. 1897, Anhang.

constanten Fehler behaftet sein, so daß es bei der Ermittlung des definitiven Schlußwerthes nicht wohl oder nur mit geringem Gewichte berücksichtigt werden kann. Die Contactbeobachtungen, von denen die der inneren Berührungen von Venus- und Sonnenrand viel genauer waren, als die der äußeren, sind von einem solchen Fehler frei. Newcomb hat alle Beobachtungen verwerthet, auch die 1761 und 1769 erlangten. Die inneren Contacte gaben $8.776'' \pm 0.023''$, die äußeren $8.908'' \pm 0.06''$. Die Aberrationsconstante ist von Newcomb aus Pulkowaer Beobachtungen gleich $20.493'' \pm 0.011''$, aus allen anderen Bestimmungen gleich $20.463'' \pm 0.013''$ ermittelt worden. Für die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum zieht er aus den Messungen von Michelson und eigenen den Werth $= 299860 \pm 30$ Kilometer. Nun würde für

$$\begin{array}{ll} A = 20.46'' & \pi = 8.8076'' \\ A = 20.50 & \pi = 8.7903 \\ A = 20.54 & \pi = 8.7730 \end{array}$$

werden, sodaß den obigen zwei Werthen von A ein Werth $\pi = 8.793''$ bezw. $8.806''$ entsprechen würde. Auf diesem Wege wird die Parallaxe schon zwischen enge Grenzen eingeschränkt. Bei der Bestimmung 6., die auf Marsbeobachtungen beruht, welche Gill 1877 auf Ascension gemacht hat, sind wegen der rothen Farbe und der Scheibenform des Planeten größere constante Fehler nicht ausgeschlossen. Die Abweichung des Werthes 7., der eigentlich am meisten frei von constanten Fehlern sich ergeben sollte, veranlaßte Newcomb zu einer genauen Untersuchung der Verschiebung der Bahnknoten der Venus, woraus er dann $\pi = 8.768''$ ableitete. Indem er statt 7. diesen Werth einführte und die Gewichte aller Bestimmungen der Sonnenparallaxe nach der Zuverlässigkeit ansetzte, die sich aus Erwägungen über die zufälligen und constanten Fehler abschätzen ließ, gelangte er schließlich zu dem endgültigen Werth für die Sonnenparallaxe:

$$\pi = 8.7965'' \pm 0.0045''$$

entsprechend einer Entfernung der Sonne von der Erde von

$$R = 149.56 \text{ Mill. km} = 20.43 \text{ Mill. g. Meilen.}$$

Außerdem ergab sich die Masse der Sonne gleich 328743 ± 505 Erdmassen.

Die Planeten und ihre Monde.

Mercur. — Dieser sonnennächste Planet bildet für die theoretische Astronomie einen Gegenstand von merkwürdiger Schwierigkeit. Schon vor Jahrzehnten hat Leverrier aus zahlreichen Beobachtungen namentlich von Vorübergängen des Mercur vor der Sonne die Thatsache nachgewiesen, daß sich das Bahnperihel schneller verschiebt als aus der berechenbaren störenden Wirkung der Planeten Venus, Erde und Mars folgen würde. Er hat bekanntlich eine Erklärung dieses Unterschiedes zwischen Beobachtung und Rechnung in der Annahme gesucht, daß zwischen Mercur und Sonne noch ein Planet vorhanden sei, dem sogar schon ein Name, Vulcan, beigelegt wurde. Man hat viele Zeit aufgewendet um diesen Planeten wirklich aufzufinden. Bei allen totalen Sonnenfinsternissen wurde die Umgebung der Sonne nach ihm durchforscht, aber alles vergebens. Einige kleine runde Flecken, die gelegentlich auf der Sonnenscheibe gesehen worden sind, hat man eine Zeitlang für den „Vulcan“ gehalten; am bekanntesten ist der von Lescaubault im Jahre 1859 beobachtete Fleck. In Wirklichkeit mögen sie aber alles andere gewesen sein, nur kein Planet. Denn so andauernd und an so vielen Orten auch jetzt die Sonne direct und photographisch überwacht wird, so ist doch nie mehr irgend eine Wahrnehmung gemacht worden, welche sich auf einen solchen intramercuriellen Planeten beziehen ließe.

Dabei bleibt aber nach mehreren neuen Untersuchungen, so von Bauschinger und jetzt von Newcomb, jene anomale Verschiebung des Mercurperihels vollkommen bestehen. Außerordentlich umfassend sind die Arbeiten von Newcomb, der über 60 000 Beobachtungen der vier inneren Planeten verwerthet hat und auch bei der Venus und beim Mars kleine Abweichungen der wahren Bewegungen gegen die berechneten entdeckte. Auch dieser Gelehrte bemüht sich, die Ursache der Nichtübereinstimmung zu ergründen, die nur in einer von zwei Annahmen (oder in beiden) zu finden ist. Entweder sind noch unbekannte Massen vorhanden, welche die Planetenbewegungen stören, oder aber das Newton'sche Schweregesetz ist etwas zu modificiren. Sollten störende Massen die Veranlassung bilden, so können diese Massen nicht innerhalb der Mercursbahn sich

befinden, da sonst die Sonne abgeplattet erscheinen müßte. Dagegen hält Newcomb es für denkbar,¹⁾ daß ein Planet oder ein Planetoidenring zwischen Mercur und Venus existire, welchem er folgende Bahnelemente zuschreiben zu dürfen glaubt:

$$\begin{aligned}\pi &= 10^{\circ} \\ \delta &= 35 \\ i &= 7.5 \\ e &= 0.04 \\ a &= 0.48\end{aligned}$$

Die Masse sollte etwa 1:37 Millionen der Sonnenmasse betragen, also viermal kleiner als die Mercursmasse und über hundertmal kleiner als die Erdmasse sein. Zu erwähnen wäre auch die von E. v. Haerdtl aufgestellte Theorie²⁾, daß die Unregelmäßigkeit der Mercurbewegung verschwinden würde, wenn man annehme, daß dieser Planet einen Mond besitze. Doch kann diese Erklärung nur theoretisches Interesse beanspruchen, weil für die Masse dieses Mercurmondes ein so großer Werth folgen würde, daß man seine Unsichtbarkeit nicht begreifen kann. Bei dem letzten Mercurdurchgang vom 10. Nov. 1894 hat Campbell auf der Licksternwarte nach einem etwaigen Mercursmonde gesucht, konnte aber nichts finden.

Nun soll andererseits eine Aenderung des Newton'schen Schweregesetzes die vorliegenden Schwierigkeiten lösen helfen. Es ist zu bemerken, daß nur die Erfahrung, also die Beobachtung uns über das wahre Gesetz der gegenseitigen Massenanziehung belehren kann. Nach Newton wirkt die Anziehung umgekehrt im Verhältniß des Quadrates der Entfernungen. A. Hallen zeigt nun³⁾, daß man statt des Quadrates bloß die Potenz 2.00000016 zu nehmen braucht, um die Mercurbewegung ohne Restfehler zu erklären. Auch Newcomb findet diese Correctur zulässig; sie würde aber noch eine geringe Aenderung der Planetenmassen oder auch eine Verminderung der Sonnenparallaxe um 0.03'' bedingen.

Es wurde oben die Mercursmasse erwähnt. Diese scheint nun endlich durch Backlund's Arbeiten über den Ende'schen

1) Comptes rendus Bd. CXIX p. 983.

2) Wiener akad. Anzeiger 1894 Nr. 18.

3) Astr. Journal Bd. XIV, p. 49.

Kometen ziemlich genau ermittelt worden zu sein.¹⁾ Die von diesem Gelehrten und mehreren Mitarbeitern auf Kosten des Fabrikanten E. Nobel in St. Petersburg ausgeführten Berechnungen umfassen den Lauf des Kometen von 1819 an bis 1891 und geben auf verschiedenen Wegen für die Mercurmasse den Werth $1 : 9700000$ der Sonnenmasse, fast genau ein Dreißigstel der Erdmasse. Da der Durchmesser des Mercur $\frac{3}{8}$ von dem der Erde, das Volum also etwa $\frac{1}{19}$ ist, so beträgt die Dichte des Planeten 0.63, wenn die Erde als Einheit gewählt wird; bezogen auf Wasser ist die Dichte 3.5.

Venus. — Die Frage der Venusrotation ist noch immer als eine offene zu betrachten. Indessen spricht doch die überwiegende Wahrscheinlichkeit für eine kurze Dauer derselben von etwa 24 Stunden und nicht für die Hypothese von Schiaparelli, daß die Rotation dem Umlauf der Venus um die Sonne gleich sei. In letzterem Falle würde, wie E. Flammarion darlegt²⁾, das Kältemaximum auf der ewig von der Sonne abgewendeten Nachtseite des Planeten sich befinden; längs der ganzen Lichtgrenze, also an den Orten, für welche die Sonne im Horizont steht, müßten die gleichen klimatischen Bedingungen herrschen. Nun haben aber wiederholt die Beobachter zwei an entgegengesetzten Randstellen stehende weiße Flecken gesehen, welche den Polarflecken auf dem Mars sehr ähnlich sind; auch Flammarion erwähnt solche auf seiner Sternwarte zu Suvisy gemachte Wahrnehmungen. Die Temperaturverhältnisse, welche an diesen beiden Orten der Venusoberfläche statthaben, finden sich also an den übrigen Orten längs der Lichtgrenze nicht, woraus man nothwendig zu dem Schlusse gelangt, daß für die letzteren Orte die Sonne nicht immer tief am Horizont oder unter diesem stehen kann. Wir hätten somit einen indirecten Beweis für die rasche Rotation der Venus. Die Stellung der beiden Polarflecken würde andeuten, daß die Rotationsaxe nahezu senkrecht auf der Bahnebene des Planeten steht. Eine Verschiedenheit der Jahreszeiten wie auf der Erde oder auf dem Mars wäre unter diesen Umständen ausgeschlossen; die Aequatorzone hätte beständigen tropischen

1) Bull. Astr. Bd. XI, p. 473.

2) Comptes rendus Bd. CXIX p. 670.

Sommer, die mittleren, gemäßigten Zonen ewigen Frühling, während der Winter sich für immer nach den beiden Polen zurückgezogen hat, wo er freilich gemildert sein kann durch die von den Tropen kommenden Luftströmungen.

Die Masse des Planeten Venus ergab sich aus Bäcklund's Untersuchungen über die Bewegung des Encke'schen Kometen von 1819 bis 1891 gleich $1 : 414270$ der Sonnenmasse oder nahezu acht Zehntel der Erdmasse. Nimmt man den Venusdurchmesser in der Einheit der Entfernung gleich $17.2''$ an, so würde die Dichte des Planeten, bezogen auf Wasser, 4.75 sein.

Die Erde. — Das Alter der Erde, das heißt die Zeit, welche seit der Erstarrung der Oberfläche und während der Ausbildung der Erdrinde verflossen ist, sucht man auf zwei Wegen zu ermitteln. Der Geologe benützt die Erfahrungen, welche heutzutage über die Geschwindigkeit der Ablagerung von Sedimenten z. B. an Flußmündungen gemacht werden, der Astronom und der Physiker gehen von den Gesetzen aus, nach welchen heiße Körper in kalter Umgebung sich abkühlen. Mehr als Schätzungen können freilich weder bei dem einen noch bei dem andern Wege herauskommen, denn die Entstehung von Sedimentformationen ist in verschiedenen Epochen zweifellos in ungleichem Tempo erfolgt, wie auch noch jetzt die größten örtlichen Unterschiede vorkommen, andererseits verhalten sich die einzelnen Gesteine bei der Abkühlung oft total verschieden. Durch eine in letzter Zeit zwischen hervorragenden englischen Gelehrten entstandene Discussion¹⁾ scheint diese interessante Frage ihrer Lösung, soweit eine solche überhaupt verlangt werden kann, um einen Schritt näher gebracht worden zu sein, insofern wenigstens als die auf den beiden Wegen erlangten Zahlen ziemlich gut mit einander übereinstimmen.

Die Rechnungen, welche Lord Kelvin (W. Thomson) im Jahre 1862 ausführte, gründen sich auf die Annahme, daß der Erdkörper eine gleichförmige Gesteinmasse von überall gleicher Leitungsfähigkeit für Wärme sei, in dem heißeren Inneren wie an der kühleren Oberfläche. Er setzte damals

1) Nature Bd. LI, p. 224, 438, 535, 549, 607.

voraus, daß die Schmelztemperatur für die bekannten Gesteine der Erdrinde 7000°F (3871°C) sei und suchte der beobachteten Thatsache Genüge zu leisten, daß die Temperatur in der Erde um je 1°C wächst, wenn die Tiefe um 28 m zunimmt. Sein Ergebnis lautete, daß wir mit großer Wahrscheinlichkeit sagen könnten, die Erstarrung sei vor mindestens 20 Millionen Jahren eingetreten, weil andernfalls die Erdwärme in der Tiefe schneller zunehmen müßte, sie könne aber auch nicht länger als 400 Millionen Jahre zurückreichen, weil sich sonst die Temperatur unter der Erdoberfläche schon mehr ausgeglichen haben müßte, also langsamer nach unten hin zunehmen würde. Gegen diese, einen freilich noch sehr weiten Spielraum gewährenden Zeitschätzungen wendet J. Perry ein, daß zuerst die Richtigkeit der Annahme zu beweisen wäre, daß die Gesteine bei hoher Temperatur die Wärme nicht besser leiten als bei niedriger. Denn wenn die Wärme von dem heißen Erdinnern durch gut leitende Substanzen leicht zur Oberfläche geführt würde, würde die Abkühlung der letzteren stark verzögert. Er berechnete denn auch das Alter der Erde zu Tausenden von Jahrtausenden, indem er auf einige von R. Weber gemachte Angaben gestützt, eine steigende Leitungsfähigkeit der Gesteine bei wachsender Temperatur annahm. Doch hat R. Weber diese älteren Angaben später unterdrückt, da er zufolge einer Mittheilung an Lord Kelvin durch neue Versuche in den Jahren 1885 und 1886 andere Resultate erhielt. Darnach ändern Basalt und Marmor ihre Leitungsfähigkeit für Wärme gar nicht (zwischen 0° und 110°C), während Steinsalz, Anhydrit und Quarz eine Abnahme um 44 bezw. 24 und 19 Proc. für 100°C zeigen. Perry hatte dagegen eine Zunahme um 75 % für 100° angenommen! An Schiefer, Sandstein und Granit hat Lord Kelvin selbst Versuche angestellt, die noch nicht ganz abgeschlossen sind, aber gleichfalls eine Abnahme der Wärmeleitung bei höherer Temperatur zu ergeben scheinen.

In Amerika führte vor 12 Jahren Carl Barus eine wichtige Reihe von experimentellen Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften von Gesteinen bei hoher Temperatur aus. Er fand, daß z. B. Diabas schon bei 1200°C völlig flüssig ist; dies ist nur 0.310 der von Lord Kelvin

früher angenommenen Zahl 3870°. Die Abkühlungsdauer verringert sich dadurch auf 0.31^2 oder auf etwa den 10. Theil, also höchstens 40 Mill. Jahre. Clarence King, in dessen Laboratorium Barus arbeitete, leitet aus diesen Versuchen als Alter der Erde seit der Erstarrung der Oberfläche eine Zeit von 24 Millionen Jahren ab und dieses Resultat glaubt auch Lord Kelvin für zuverlässig und seinen eigenen verbesserten Rechnungen entsprechend halten zu dürfen. Diese Zeit, sagt Cl. King, stimmt mit den 15 bis 20 Millionen Jahren, seitdem nach den Forschungen von Newcomb, Helmholtz und Kelvin die Strahlung der Sonne in der jetzigen Weise erfolgt.

J. Perry hatte die Frage des Alters der Erde wieder aufgeworfen, weil Lord Kelvin's frühere Rechnungen jetzt benützt würden „um die von Geologen und Biologen „nachgewiesenen Thatsachen“ in Mißcredit zu bringen,“ denn für die Geologie seien 20 und selbst 400 Millionen Jahre keine genügende Zeit. Bei genauerer Betrachtung verliert indessen diese Meinung stark an Bedeutung. Geikie hat berechnet, daß der Mississippi jährlich den Boden seines Stromgebietes um $\frac{1}{20}$ mm durch Erosion erniedrigt. Haughton hat die Erosion von sechs anderen großen Flüssen berücksichtigt und im Durchschnitt den doppelten Betrag für die Denudation gefunden. Nach einer weiteren Correction, die von C. Davison herrührt, beträgt die Erniedrigung $\frac{1}{8}$ mm im Jahre. Das Schwemmmaterial wird von den Strömen im Meere abgelagert. Wie die Untersuchungen des Meeresbodens bei der Challenger-Expedition beweisen und wie A. N. Wallace hervorhebt, verbreiten sich diese Ablagerungen eines Stromes nicht über den ganzen Meeresboden, sondern immer nur über eine kleine küstennahe Fläche, die im Maximum gleich $\frac{1}{19}$ der Oberfläche des betreffenden Stromgebietes ist. Hiermit sind die Daten gegeben, um die Zeiten berechnen zu können, welche die einzelnen Sedimentformationen zu ihrer Entstehung gebraucht haben müssen. W. J. Sollas findet die Summe der Maximalhöhen jener einzelnen Schichten gleich 50 Kilometern. Natürlich sind an bestimmten Orten immer nur wenige dieser Formationen von größerer Mächtigkeit, manche fehlen oft gänzlich, weil zur Zeit ihrer Bildung die betreffende

Gegend wasserfrei war. Nimmt man nun die oben genannte jährliche Menge von Sinkstoffen als unveränderlich an für alle Zeiten, rechnet man also mit einer Erhöhung des Meeresbodens an einzelnen Stellen von $\frac{19}{8}$ mm im Jahr, so würden in 21 Mill. Jahren alle Sedimentschichten sich haben bilden können. Es wäre denkbar, daß zu Zeiten die Abtragung des Bodens durch die Flüsse langsamer gewesen sei. Andererseits könnte man aber auch zu dem Schlusse kommen, daß in den früheren Perioden mit wärmerem Klima auf der ganzen Erde das Wasser noch stärker nivellirend gewirkt habe. Was man aus dem einen Grunde zu obiger Zahl hinzufügen wollte, wäre man durch die andere Ursache genöthigt wieder in Abrechnung zu bringen. Sollas erwähnt noch einen Einwand, der vielleicht gemacht werden könnte, daß man die nöthigen großen Landgebiete nicht finden könnte, von denen die einzelnen Sedimentschichten herkommen sollen. Er führt die englische Kohlenformation an, deren größte Mächtigkeit 3600 m beträgt und die etwas über 1 Million Kubikkilometer Material enthält, auf einer Grundfläche von etwa 735 000 Quadratkilometern. Diese Gesteinsmassen würden in 1 200 000 Jahren aus einem etwa 5.5 mal größeren Landgebiet von den Flüssen zusammengeschwemmt worden sein (bei 3 mm jährlicher Erhöhung des Meeresbodens), „und daß ein Land von noch mehrfach größeren Dimensionen im Norden und Westen der britischen Inseln während der Steinkohlenperiode existirt haben mag, ist eine Behauptung, welche die meisten Geologen zu vertheidigen bereit sein dürften.“

Aus allem Vorstehenden geht also hervor, daß man das Alter der erstarrten Erde höchstens auf wenige Dekaden von Jahrmillionen schätzen kann. Wie lange sie als selbständiger Himmelskörper seit ihrer Entstehung aus dem Urnebel vorher existirt hat, bleibt noch ein völliges Geheimniß.

Schwerebestimmungen im Rheinthale von Dornbirn und Bregenz an bis herab nach Basel sowie an einigen nördlich vom Rhein gelegenen Orten, die von J. B. Messerschmitt angestellt worden sind¹⁾, deuten auf einen Massen-

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 157.

defect, der von Tirol bis nach Laufenburg a. Rh. reicht, worauf bis Basel ein Massenüberschuß sich durch vermehrte Schwerewirkung geltend macht. Diese Beobachtungen stimmen mit den geologischen Formationen überein. Unterhalb von Sädingen beginnt eine große Verwerfung, bei welcher eine Granitscholle in die Tiefe abgesunken ist. Die Grenze der Scholle läuft zwischen den Orten Viestal und Waldenburg hindurch, wo in der Schwerewirkung eine starke Aenderung eintritt ($+ 0.00030$ m und $- 0.00025$ m Unterschied der beobachteten und der berechneten Schwere). Zwischen Hohentwiel ($- 6$) und dem am Fuße desselben gelegenen Singen ($- 62$) tritt ebenfalls ein großer Unterschied auf, den Messerschmitt durch die schweren vulkanischen Massen des Berges erklärt, die sich auch in Lothablenkungen fühlbar machen.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Erdbeben konnte im vorigen Jahre wieder in verschiedenen Fällen ermittelt werden. So hat der Hauptstoß des Bebens vom 19. Dec. 1892 (Beludschistan) die 5290 km lange Strecke bis Straßburg in 16^m zurückgelegt, was eine Geschwindigkeit von 5.51 km in der Secunde liefert, ähnlich wie bei dem Beben von Wjernoje vom 11. Juli 1889. Dr. Agamennone fand für die Erdbeben, welche 1893 auf Zante vorkamen, folgende Geschwindigkeiten¹⁾: 31. Jan. = 4.04 ± 1.2 km; 1. Febr. = 3.28 ± 0.70 km; 20. März = 2.33 ± 0.34 km; 17. April = 2.34 ± 0.30 km; 4. Aug. = 2.12 ± 0.27 km; im Mittel 2.43 ± 0.07 km. Die entfernteste Station, auf der diese Beben noch verspürt wurden, war Straßburg, 1600 km entfernt, für das vom 17. April Potsdam in 1730 km Abstand. Ein Beben, das am 5. Nov. 1893 in Taschkent und Samarkand verspürt wurde, scheint nach einer Potsdamer Wahrnehmung in der Secunde 2.6 km zurückgelegt zu haben. Die schwere Katastrophe, welche am 10. Juli 1894 Konstantinopel traf, hat an vielen Orten in großer Distanz sich bemerklich gemacht. E. Davison hat alle bekannt gewordenen Nachrichten zur Berechnung der Geschwindigkeit der Ausbreitung der Erschütterung benützt und folgende Zahlen erhalten²⁾:

1) Nature Bd. XXXXIX p. 439.

2) Nature Bd. L. p. 451.

Ort	Abstand von Epicentrum	Zeit- intervall	Geschwindigkeit
Buarest	416 km.	131 ^s	3·18 km
Nicolajeff	707	156	4·53
Pola	1303	517	2·52
Potsdam	1742	504	3·46
Wilhelmshafen .	2097	625	3·36
Utrecht	2185	540	4·05
Paris	2240	720	3·11
Kew	2518	780	3·23

Im Mittel kann man die Geschwindigkeit gleich $3·42 \pm 0·12$ km, oder wenn die aus irgend einer Ursache vielleicht ungenauen Angaben von Nicolajeff und Utrecht weggelassen werden gleich $3·20 \pm 0·07$ km annehmen. Jedenfalls existiren in der Fortpflanzung solcher Bodenbewegungen große Unterschiede, die in Zukunft noch zu wichtigen Aufschlüssen über die innere Beschaffenheit der Erdkruste an verschiedenen Gegenden führen können.

Polhöhenänderungen. — H. G. van de Sande Bahuyzen hat aus einer großen Zahl von Beobachtungen, welche in den letzten fünfzig Jahren angestellt sind, die Größe und die Periode der Polhöhenschwankungen abgeleitet¹⁾. Er erklärt es für ein nicht hoch genug anzuschlagendes Verdienst Chandler's bewiesen zu haben, daß diese Aenderung aus zwei Theilen besteht, von denen der eine die Periode von 431 Tagen, der andere, von meteorologischen Einflüssen abhängige, eine jährliche Periode besitzt. Pulkowaer Beobachtungen von 1842 bis 1849 geben den Coefficienten des ersten Gliedes gleich $0·056''$, Greenwicher von 1851 bis 1858 gleich $0·069''$, während er von 1860 bis 1890 zwischen $0·13''$ und $0·23''$ lag; es scheint also, daß der Betrag dieser Schwankung sich verändert. Auch die Periode ist vielleicht nicht constant; jedoch läßt sich hierüber Genaueres noch nicht sagen, man ist wenigstens nicht gezwungen sie für variabel anzusehen und kann die Beobachtungen bis jetzt genügend durch den Werth 431·2 Tage darstellen. Das jährliche Glied (365 Tage Periode) ist zu sehr von den instrumentalen und anderen constanten Fehlern beeinflusst, als daß die großen Differenzen im Coefficienten

1) Astr. Nachr. Bd. 136 S. 337 und 137 S. 161.

bei verschiedenen Beobachtungsreihen irgend welche sichere Folgerungen zuließen.

Man kann es als wahrscheinlich betrachten, daß mit der periodischen Aenderung der Lage der Drehungsaxe der Erde auch eine solche Schwankung der mittleren Meereshöhe verbunden ist. Zur Untersuchung dieser Frage benützte Bakhuizen die an dem Mareographen zu Helder registrirten Wasserhöhen aus den 38 Jahren von 1855 bis 1892. Es wurden die Höhen in Monatsmittel vereinigt und diese 456 Mittel in 14 Gruppen vertheilt, wo jede Gruppe einer bestimmten Phase der 431 tägigen (14 monatlichen) Periode entsprach. Die vom Einfluß der Sonne und des Mondes herrührenden Höhenänderungen wurden durch kleine Correctionen, welche niemals 2.4 mm überschritten, eliminirt. Gegen das Mittel aller Höhen gaben dann die 14 Gruppen folgende Abweichungen in Millimetern:

I + 3.8	V - 1.8	VIII + 1.3	XII + 3.0
II - 11.6	VI - 14.2	IX + 4.1	XIII + 14.7
III - 2.6	VII - 7.5	X + 5.0	XIV + 7.0
IV - 3.1		XI + 2.0	

Wenn auch die Zahlen selbst nicht allzu genau sein mögen, so geht doch schon aus dem Gegensatz der Zeichen hervor, daß die Meereshöhe in 14 Monaten periodisch veränderlich ist; die Amplitude der Aenderung beträgt 8.2 mm. Diese Amplitude kann auch theoretisch aus gewissen Annahmen über die innere Beschaffenheit der Erde (Starrheit oder innere Flüssigkeit) abgeleitet werden; sie könnte einst über diese Annahmen eine Entscheidung bringen, wenn erst festgestellt wäre, welche Anziehungskraft die festen Theile der Erdoberfläche auf das Wasser ausüben und wie sie in Folge dessen die Wasserhöhe beeinflussen.

Der Erdmond. — Die photographische Abbildung der Mondoberfläche wird in ihren bisherigen Leistungen durch ein Prachtwerk, den dritten Band der Publicationen der Licksternwarte illustriert, in welchem die Methoden der Mondaufnahmen und ihrer Reproduction in vergrößertem Maaßstabe geschildert werden. Hier finden wir die von Weinek mit so großer Mühe und Sorgfalt vergrößerten Zeichnungen mehrerer Mondformationen, sowie directe photographische Vergrößerungen ein-

zelner Mondaufnahmen, alles in wunderbarer Ausführung. In Paris haben Loewy und Puisseux mit dem großen „Ellbogenrefractor“ (Equatorial Coudé) von 60 cm Oeffnung ebenfalls mit großem Erfolg den Mond photographirt, der hier auf den Negativen einen Durchmesser von 18 cm, auf den Positiven von 13 cm hat. Wollte man direct im Fernrohr größere Bilder erhalten, so müßte man die Platten länger exponiren und würde Gefahr laufen, daß in Folge der Luftunruhe und der so ungleichförmigen Bewegung des Mondes die Bilder weniger scharf ausfallen. Jetzt ist die Aufnahmedauer etwa 2 Secunden; man kann rasch hinter einander mehrere Bilder erhalten, deren Vergleichung Verwechslungen von Plattenfehlern mit Mondgebilden verhindert. Weinek hat von zwei Pariser Aufnahmen Vergrößerungen hergestellt, über welche Loewy in der Pariser Akademie Bericht erstattet.¹⁾ Der Krater Linné, über dessen Veränderlichkeit so viel geschrieben worden ist (vgl. dieses Jahrb. XXX, 28), zeigt sich hier mit einem Durchmesser von nur 1 km, übereinstimmend mit anderen Pariser Platten und mit Schiaparelli's Beobachtungen. Das Innere des Albategnius, in welchem die Mondkarten fast gar kein Detail anzeigen, enthält nicht weniger als zehn Krater. Westlich vom Triesnecker findet sich ein Netz sehr feiner Spalten oder Thäler. Etwa dreißig hatte in neuester Zeit Krieger in Gern bei München auf einer im „Sirius“ publicirten Zeichnung angegeben; die Photographie zeigt vielleicht die doppelte Zahl. Diese Spalten verbinden die ausgedehnten Rillensysteme des Triesnecker, Hyginus und Ariadaeus. Sie haben keine Aehnlichkeit mit unsern Flüssen, denn sie münden nicht wie diese in einander, sondern schneiden und durchkreuzen sich unter den verschiedensten Winkeln. Eher erinnern sie an die Spalten und Brüche, die an manchen Stellen des Erdbodens vorkommen. Die Analogien zwischen Mond und Erde sind, wie in dem Bericht hervorgehoben wird, nicht in den „großartigen“ ausgedehnten Formationen zu suchen, sondern im kleinen Detail.

W. S. Pickering beschreibt²⁾ einige Mondaufnahmen,

1) Comptes rendus Bd. CXIX, p. 875.

2) Annals of Harvard Coll. Obs. Bd. XXXII, p. 107.

die mit einem 13 Zöllner auf der Harvardsternwarte sowie auf der Beobachtungsstation auf dem Mt. Wilson in Südkalifornien gemacht worden sind. Die Bilder wurden direct am Fernrohr vergrößert, so daß die Scala auf den Platten 10'', 5'', 2'' oder 1'' auf 1 mm erhalten werden konnte. Für Mercur, Mars, Jupiter und Saturn konnte man die 2''-Scala nehmen, für Uranus und Neptun die von 5'', für den Mond die 10''-Scala; nur Sonne und Venus konnten mit der stärksten Vergrößerung photographirt werden. Pickering hat daher keine günstige Meinung von der Mondphotographie; auch er verlangt wie manche andere Leute unmögliche Dinge, wenn er gleichzeitig alles Monddetail auf den Platten deutlich sehen will. Ebenso könnte man die directe Mondbeobachtung für sehr geringwerthig erklären, wollte man an den Beobachter die Anforderung stellen, er solle mit einem Blicke das ganze Bild des Mondes mit seinen unendlich vielen Einzelheiten in sich aufnehmen und festhalten; selbst ein geübter Zeichner wird in stundenlanger Arbeit nur ein ganz beschränktes Gebiet darstellen können. Was aber die technischen Schwierigkeiten betrifft, welche der Mondphotographie zur Zeit noch anhaften, so werden diese in Zukunft gewiß mehr und mehr sich vermindern lassen. Man erinnert sich bei solchen kritischen Aeußerungen, wie der von Pickering, an den vom berühmten Berliner Astronomen Bode vor drei Menschenaltern gethanen Ausspruch, die damaligen 4 bis 5 zölligen Refractoren seien das äußerste, was man zweckmäßiger Weise von den Optikern verlangen könne. Denn erstens sehe man durch diese Instrumente schon sehr viel, jedenfalls alles, was wissenschaftlich wichtig sei, und zweitens würden in größeren Fernrohren die Sterne, die Planeten oder der Mond so schnell das Gesichtsfeld durch-eilen, daß man an diesen Gestirnen doch nichts mehr deutlich unterscheiden könne. An die Anbringung eines Uhrwerks hat Bode eben nicht gedacht.

Ueber die Verwerthung photographischer Mondaufnahmen macht Fauth den Vorschlag¹⁾, nach den Photographien oder nach Vergrößerungen die Umrisse von Mondformationen kartographisch aufzuzeichnen und das Detail nach directen Be-

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 203.

obachtungen nachzutragen. In dieser Weise könnte mancher Beobachter an der Erforschung des Mondes sich betheiligen und nützliche Arbeiten liefern. Es ist richtig, daß die ungleiche Helligkeit dicht benachbarter Mondobjecte eine scharfe Darstellung auf einer Platte nicht zuläßt; das helle Object wird überexponirt und verdirbt das Bild des dunkleren Nachbarn. Doch wird diese Schwierigkeit sich vermindern, wenn man im Fernrohre direct vergrößerte Mondbilder gewinnen kann, sei es mit empfindlicheren Platten als die jetzt angewandten, oder mit größeren und besser construirten Fernrohrobjectiven. Mußte doch der 36 zöllige Lickrefractor, um gute photographische Bilder zu geben, auf 8 Zoll abgeblendet werden, was einer Lichtverminderung auf kaum den 16. Theil gleichkommt. Mit voller Oeffnung müßte man den Mond direct mit 0.5 m Durchmesser erhalten können, ohne daß die Aufnahmezeit verlängert würde.

Mondbeobachtungen in Peru, angestellt von W. S. Pickering auf der Harvardstation zu Arequiba mit einem 13-Zöller, wurden in diesem Jahrbuche (XXIX, 24, XXX 27) wiederholt erwähnt, da sie manche interessante Einzelheiten betrafen. Pickering hat nun einen Gesamtbericht über seine Wahrnehmungen geliefert¹⁾, die Beachtung verdienen, wenn auch seine Schlussfolgerungen bisweilen mit Vorsicht aufgenommen werden müssen. So hält er die Existenz einer Mondatmosphäre für bewiesen und zwar auf Beobachtungen von Dämmerungserscheinungen hin. Man liest oft, daß die Schatten auf dem Mond völlig schwarz seien. Dies ist nicht ganz zutreffend. Denn vielfach ist das Innere von Kratern in mattem Licht sichtbar, bei einem mehr, bei anderen weniger gut, obwohl es völlig im Schatten liegen sollte. Diese Art von Aufhellung rührt von der Reflexion des Sonnenlichtes an den Bergwänden her. Wirkliches Dämmerlicht, sagt Pickering, habe er gesehen beim ersten oder letzten Viertel, als schwaches, die Hörnerspitzen verlängerndes Glühen, durch welches jene Partien des Mondrandes entschieden heller beleuchtet waren, als andere, die nur den „Erdschein“ zurückstrahlten. Photographien, welche vom Jupiter kurz vor und nach einer Bedeckung gemacht worden

1) Annals of Harvard Coll. Obs. Bd. XXXII, p. 81.

sind, ließen die Scheibe des Planeten schwach zusammen gedrückt erscheinen (um $0.5''$), als Wirkung der Refraction in der Mondatmosphäre. Diese Abplattung würde auf eine Dichte der Mondluft schließen lassen, welche in der Erdatmosphäre erst in einer Höhe von 73 km zu finden wäre. Die Aufnahmen, welche von der theilweise verdeckten Jupiterscheibe gemacht sind, zeigen auf dieser ein $3''$ breites dunkles Band längs des Mondrandes, das direct von fast allen Beobachtern gesehen worden ist. Man hat dieses Band als Contrasterscheinung erklärt, weil eine Mondluft, welche eine so starke Absorption hervorbringen sollte, so dicht oder noch undurchsichtiger sein müßte wie unsere Atmosphäre, und weil man dann erwarten müßte, daß das Band viel breiter ist. Die Photographie beweist die Realität des Bandes. Pickering glaubt es als die Wirkung einer in der dünnen Mondluft schwebenden niedrigen Staubschicht ansehen zu sollen, oder vielleicht für Wasserdunst, der unter dem Einfluß der Sonnenwärme vom Boden aufsteigt und nach Sonnenuntergang sich wieder verdichtet.

So kommt man auf die fernere Frage, ob jetzt noch Wasser auf dem Monde vorhanden ist oder ob Anzeichen für ein ehemaliges Vorhandensein aufzufinden sind. Es gibt wohl nur wenige Mondbeobachter, welche nicht den Eindruck gewonnen haben, daß einmal die sog. Meere und Seen unserer Mondkarten wirkliche Wasseransammlungen gewesen sind. Ihr ebener Boden, in dem man fast nur langgestreckte niedrige Hügelreihen findet, ihre von der der Gebirgsregionen ganz verschiedene Färbung, die vielfach leicht zu verfolgenden Küstenlinien, dünenartige Hügelketten, die z. B. Elger längs der Ufer da und dort gefunden hat, und andere Eigenthümlichkeiten lassen jene Meinung als keineswegs unglaubhaft erscheinen. Pickering erklärt sich jedoch nicht damit einverstanden. „Was bei schwacher Vergrößerung die Wirkung von Wasser anzudeuten scheine, sehe unter starker Vergrößerung eher wie eine Wirkung der Hitze aus, als ein Schmelzen von Kratern oder anderer vorher entstandener Oberflächengebilde.“ Man solle die Wirkung des Wassers im kleinen und kleinsten Detail auffuchen und hier glaubt Pickering auch, solche Spuren gefunden zu haben. Er hat einige Duzend sehr kleine Rillen entdeckt, die ganz unseren Flußläufen gleichen. Wie diese sind

sie am einen Ende stets breiter als am andern; das breite Ende mündet in einen birnförmigen Krater; ihr Lauf besteht aus lauter scharfen Windungen; ein Ende ist fast immer merklich höher gelegen als das andere. Aber hier liegt auch der Hauptunterschied gegen unsere Flüsse, das weite Ende ist nämlich das höhere. Dies würde bedeuten, daß ein See in einen Fluß geflossen ist, nicht wie bei uns, wo die Flüsse in die Seen münden. Pickering denkt nun, daß die Seen von sehr kleinen für uns nicht erkennbaren Bächen gespeist wurden und daß die Abflüsse der Seen, eben jene gewundenen Rillenflüsse sehr bald in dem trockenen Boden versiegten. Zwingend ist, wie man sieht, diese Beweisführung für das ehemalige Vorkommen von Wasser auf dem Monde keineswegs. Denn wenn man die Wasserspuren der „Meere“ als Täuschung ansieht, kann man auch für die Rillen, große wie kleine, eine einheitliche Erklärung geben als Sprünge, die in Folge von Einstürzen oder Faltungen in der Mondrinde entstanden sind oder beim Ausbruch von Kratern sich gebildet haben. — Die Mehrzahl der „Flußrillen“ liegt auf der Nordhälfte der Mondscheibe, 10 unter 35 finden sich in unmittelbarer Nähe beim Aristarch.

Bei der Beschreibung einer Anzahl von Flecken, die sich im Innern von Kratern finden und im Verlaufe einer Lunation auffällig ihre Helligkeit wechseln, von einer völligen Unsichtbarkeit bei niederem Sonnenstande bis zu tiefem Dunkel bei hohem Stande, ist Pickering wieder rasch bereit, auf eine Vegetation als mögliche Ursache der Veränderung hinzuweisen. Er fügt indessen hinzu, ehe man eine so extreme, wenn auch bequeme, Annahme mache, müsse man erst noch triftigere Gründe für die Existenz von Wasser in Flüssen oder Teichen vorführen können. Immerhin ist der Eifer, mit dem Pickering solche feine Einzelheiten an der Mondoberfläche aussuchte und studierte, sehr anzuerkennen. Die von ihm gefundenen Beobachtungsthatsachen bleiben immer werthvoll. Von den „veränderlichen Flecken“ schreibt er, daß er in allen Meeren solche gefunden habe, nur nicht im Oceanus Procellarum. Sie bedecken dort oft große Flächen, so daß ihr Farbenwechsel sogar für das bloße Auge sich bemerkbar mache. Er nennt als Beispiel das Mare Fecunditatis, das erst heller als das Mare Crisium ist, später aber erheblich dunkler erscheint. Zu be-

achten ist die Thatsache, daß auch auf geneigten Flächen solche Flecken entdeckt wurden. Man dürfe also nicht etwa die Hypothese aufstellen, daß eine gefrorene Wasserfläche aufthauet unter der Wirkung der Sonnenstrahlen und daß auf diese Art die Farbenänderung von Hell in Dunkel zu Stande komme. Eigentliche „Färbung“ ist übrigens nur an einem solchen Fleck (im Ringgebirge Endymion) beobachtet worden. Dieser Fleck war deutlich gelb.

Bei dem Studium der Mondoberfläche haben die Beobachter, abgesehen von Ausdehnung und Structur der Formationen und von Unterschieden der Färbungen, ihr Augenmerk noch auf Ermittlung der Berghöhen gerichtet. Weniger Aufmerksamkeit wurde im Allgemeinen der Steilheit der Berghänge gewidmet, so daß in den meisten Fällen ein sehr wichtiger Factor fehlt, dessen man zur Berechnung der z. B. im Walle eines Ringgebirges aufgethürmten Masse bedarf. Will man die Entstehung dieser für uns Erdbewohner so fremdartigen Gebirgsform erforschen, dann ist die Kenntniß der Massenvertheilung unerläßlich. Ph. Fauth hat die in dieser Hinsicht existirende Lücke der Selenologie auszufüllen versucht¹⁾, indem er durch mehr als tausend Beobachtungen an Bergwällen die Zeiten ableitete, zu welchen die Schatten an denselben gerade verschwanden. Die zugehörige, leicht zu berechnende Höhe der Sonne über dem betreffenden Object gibt den Böschungswinkel an. Selbstverständlich sind derartige Beobachtungen mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft; auch kommen natürlich die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Gebilden vor. Aber im Mittel läßt sich doch sagen, daß der Böschungswinkel 23° beträgt, also nicht allzu steil ist. Indessen scheint durch diese Beobachtungen das Gesetz außer Zweifel gestellt zu sein, daß die Wälle um so steiler sind, je kleiner die Durchmesser der Ringgebirge sind. Fauth gibt folgende Zahlen:

Durchmesser	Böschung
unter 30 km	33°
30— 50 km	23°
50—100 km	15°
über 100 km	12°

1) Astr. Nachr. Bd. 138, S. 17.

Ähnliche Resultate hatte H. Ebert erhalten, in dem er bei den mittelgroßen Kratern die Einsenkung gleich 10 Proc., bei den Wallebenen nur gleich 2.5 bis 3 Proc. des Durchmessers fand.

Um über die Vertheilung der Ringgebirge des Mondes nach Zahl und Größe ins Klare zu kommen, hat Fauth Zählungen und Messungen auf Photographien, und wo diese fehlten, auf Schmidt's Mondkarte vorgenommen. Mit Weglassung der unzähligen Krater unter 5 km Durchmesser ergab sich folgende Tabelle über die Anzahl von Kratern einer gegebenen Größe:

5—10 km : 630	30—40 km : 96	70—85 km : 21
10—15 km : 268	40—50 km : 59	85—100 km : 16
15—20 km : 144	50—60 km : 33	100—150 km : 19
20—25 km : 75	60—70 km : 24	über 150 km : 7
25—30 km : 62		

Die absolute Zahl der Kraterformen nimmt also rasch ab von den ganz kleinen Kratern bis zu solchen von 25 km Durchmesser; bis 45 km ist die Abnahme unregelmäßig, dann gleichförmig und langsam.

Im vorigen Jahre wurde von L. Struve das endgültige Ergebnis der Beobachtungen von Sternbedeckungen veröffentlicht¹⁾, welche bei den zwei totalen Mondfinsternissen vom 4. Oct. 1884 und 28. Jan. 1888 zur Ermittlung des Monddurchmessers angestellt worden sind. Bei der ersten Finsternis wurden an 42 Orten 239 Ein- und 175 Austritte von 56 Sternen erhalten, bei der zweiten waren die Zahlen 433 Ein- und 408 Austritte von 122 Sternen an 60 Orten erreicht worden. Die schwächsten Sterne gaben 1888, wo der Mond sehr hell geblieben war, den Durchmesser um 1.25'' größer als die hellsten Sterne; 1884 war der Mond dunkel und das Resultat ist aus hellen und schwachen Sternen gleich. Der Monddurchmesser würde nach diesen Untersuchungen sein:

$$D = 31' 5.29'' \pm 0.09''$$

oder im Verhältnis zum Erddurchmesser im Aequator = 0.272535.

H. Battermann hatte vor einigen Jahren den Durchmesser, ebenfalls aus Sternbedeckungen, gleich 31' 5.26'' ab-

1) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 169.

geleitet, während J. Küstner aus Bedeckungen der Plejaden den etwas größeren Werth $31' 5.7''$ bestimmt hatte.

Mars. — Mitte October 1894 stand der Mars in Opposition zur Sonne und war damals von der Erde 64 Mill. km entfernt. Seine Stellung war sehr günstig und es ist daher nicht zu verwundern, daß zahlreiche Beobachter aufs Eifrigste dem Studium seiner Oberfläche oblagen. Ein Amerikaner, Percival Lowell aus Cambridge, errichtete sogar in Arizona, wo das Klima sehr trocken und die Luft außerordentlich rein und durchsichtig ist, in 7300 Fuß über Meer, ein eigenes Observatorium, das mit einem 18zölligen Refractor für directe Beobachtungen und Spectroskopie und einem 12zölligen photographischen Fernrohr ausgestattet wurde. Lowell will dazu beitragen, die Lebensbedingungen auf andern Welten zu erforschen, einschließlich der Frage der Bewohnbarkeit durch Wesen gleich oder ungleich den Menschen, und diese Frage hält er für lösbar, ja die Lösung für bald bevorstehend. Obwohl nun Lowell und der ihn begleitende W. S. Pickering mit einer vorgefaßten Idee ihre Marsstudien begonnen haben, so müssen wir diesen doch einen hervorragenden Werth beimessen, da sie eben unter ausnehmend günstigen Umständen gemacht sind. Für die gute Sichtbarkeit des feinen Details auf Planetenoberflächen ist es weniger nöthig, besonders große Fernrohre zur Verfügung zu haben; das Hauptforderniß ist ein gutes Klima. Diese Thatsache betont auch L. Brenner, der eine von Frau Manora in Lussinpiccolo (Istrien) gegründete Sternwarte leitet und daselbst mit einem Siebenzöller von Reinfelder & Hertel den Mars beobachtet hat. Die Klarheit und Ruhe der Luft erlaubt bis 600fache Vergrößerungen beim Monde anzuwenden. Bekanntlich hat Schiaparelli in Mailand 1877 die Marskanäle mit einem achtzölligen Refractor entdeckt, ebenfalls nur, weil er durch ein vorzügliches Klima begünstigt war. Diese Entdeckung begegnete manchen Zweifeln, bis sie einige Jahre später auf der neuen, ebenfalls sehr günstig gelegenen Sternwarte zu Nizza voll und ganz bestätigt wurde. Schiaparelli war auch der Erste, der mit Bestimmtheit physische Veränderungen an dem feinen Detail der Marsoberfläche nachwies, die aber periodischer Natur zu sein und mit dem Wechsel der Jahreszeiten auf dem Planeten

zusammenzuhängen schienen. Als im vorigen Jahre die Beobachtungen begannen, war auf der uns vorzugsweise zugekehrten Südhalbkugel der Frühling eben eingetreten (am 7. April). Der Sommeranfang fiel dann auf den 31. August 1894 und der Herbstanfang auf den 7. Februar 1895. Die Jahreszeiten sind fast doppelt so lang als auf der Erde, ihr Einfluß auf die Natur sollte demnach auch viel intensiver sein.

Am leichtesten zu erkennen ist dieser Einfluß an den Aenderungen der Größe der Polarflecken. Flammarion und Lowell sahen am 1. Juni den Südpol fleck bis etwa zum 60° Breitegrad herabreichen; er bedeckte also mehr als die ganze südliche Polarzone. Der erstere Beobachter gibt für den Durchmesser des Flecks folgende hier auszugsweise angeführten Zahlenwerthe: ¹⁾

1. Juni	3900 km	1. Aug.	1800 km
15. "	3000 "	23. "	900 "
1. Juli	2520 "	27. Sept.	660 "
15. "	2100 "	1. Nov.	300 "

Den weißen Fleck umgab ein dunkles Band, ein Gürtel, der im Juni an der breitesten Stelle 350 km, an der schmalsten die Hälfte maasß. Jene Stelle befand sich da, wo die dunklen Flecken, die Marsmeere, am ausgedehntesten sind. In der Gegend zwischen den hellen Landflecken Hellas und Chersonesus war eine Ausbuchtung zu sehen, die etwa das Dreifache der gewöhnlichen Breite des Bandes besaß. Lowell bemerkt, unter den besten Sichtbarkeitsverhältnissen habe diese Bucht ein tiefes Blau gezeigt; für ihn besteht kein Zweifel, daß der ganze Gürtel nichts anderes als das vom abschmelzenden Polarschnee herstammende Wasser ist. Vom 8. Juni an sah Lowell an einer Reihe von Abenden sternartig glänzende Punkte in der Schneezone gerade südlich von der großen Bucht aufblitzen. Sie waren nie lange sichtbar und sind wohl hervorgerufen durch Rückstrahlung des Sonnenlichtes an schneebedeckten geneigten Flächen, an Bergabhängen, die in Folge der Marsrotation vorübergehend eine solche Lage in Bezug auf die Erde einnehmen, daß sie wie Spiegel wirken. Sie deuten darauf hin, daß an jener Stelle der Marsober-

1) Comptes rendus Bd. CXIX p. 786.

fläche eine lange Bergkette sich befindet. Polwärts von dieser entstand am 9. Juni eine schmale dunkle Linie fast mitten im Schneefleck, 15° vom eigentlichen Pole entfernt; in wenigen Tagen erweiterte sie sich zu einem schwarzen Band, das gegen 2000 km lang und 360 km breit wurde und so beinahe den ganzen Polarfleck durchsetzte. Je mehr der letztere nun abschmolz, desto enger zog sich das dunkle Band um ihn zusammen, so daß allerdings die Vermuthung sehr nahe liegt, daß es vom Wasser gebildet ist. Es hat ein gewisses Interesse, von dieser Annahme ausgehend die Vorgänge auf der Marsoberfläche zu verfolgen und die Möglichkeit zu prüfen, ob organische Wesen dort leben können. Würde der die Polflecke bildende weiße Stoff kein Schnee sondern etwa, wie da und dort schon angedeutet worden ist, gefrorene Kohlensäure sein, so würde für uns die Marswelt als etwas absolut Fremdes gelten müssen.

Mitte October 1894 haben verschiedene Beobachter, wie Bigourdan, Douglass, Brenner, den Polarfleck überhaupt nicht mehr gesehen. Darnach scheint es als ob auch der letzte Rest des Schnees am Südpol des Mars verschwunden ist. Flammarion meint allerdings, daß der sehr klein gewordene Fleck, der 5.5° vom eigentlichen Pol abstand, zur Zeit der Beobachtung von Bigourdan jenseits der uns sichtbaren Marshalbkugel sich befunden habe. Es kann sich aber wohl nur noch um schneebedeckte Gebirge handeln; die tiefer gelegenen Flächen waren jedenfalls schneefrei geworden.

Es fragt sich nun, was aus den entstandenen Wassermassen geworden sein mag. Lowell schließt aus der dunkleren Färbung, welche erst die polnäheren Theile der gemäßigten Zone, später auch die weiter gegen den Aequator hin gelegenen, annahm, daß das Wasser von der Südpolarzone nach Norden gegen den Aequator strömte. Die Verdunkelung trat zunächst in den südlichsten Kanälen ein, die im Anfang des Juni zuerst sichtbar wurden, theilte sich dann auch den Meeren mit, die bald fast ganz schwarz erschienen und griff sogar auf eine der hellen Regionen, der sogenannten Länder und Inseln, über. Die Kanäle bilden also gewissermaßen ein Bewässerungssystem, das auf dem Mars sehr nothwendig sein würde, wenn ein organisches Leben nach unseren Begriffen dort möglich sein sollte. Denn durch die Luft, durch Wolken und Regen,

scheint nur ein geringer Theil des Wassers von einem Ort des Mars nach anderen übergeführt zu werden. Wenn Jemand die Absicht hat, bemerkt Brenner, den Mars zu beobachten, so bekümmert er sich nur um das Wetter bei uns, um die Beschaffenheit der Atmosphäre am Ort seines Observatoriums und nimmt als selbstverständlich an, daß der Zustand der Marsatmosphäre kein Hinderniß für die Sichtbarkeit der Oberflächengebilde sein wird.

Die Erfahrungen, die 1894 gemacht worden sind, nöthigen allerdings zu einer Einschränkung des letzten Satzes. Als Brenner am 8. October den Mars beobachten wollte, sah er trotz besserer Luft weniger deutlich die Details als am Vortage: Die Umrisse der Länder waren weniger scharf, der Lacus Moeris war nicht zu erkennen und ebensowenig die Einmündungen der Kanäle. Am 10. October war die Küstenlinie deutlicher, aber von Kanälen war keine Spur zu sehen. Auch an den folgenden Tagen war es schwierig, die gesehenen Objecte mit den Ländern und Meeren auf Schiaparelli's Karte zu identificiren. So war am 12. das Land Nord-Aufonia ganz unsichtbar; die Färbung des Meeres an dieser Stelle ließ nicht vermuthen, daß daselbst einmal ein (jetzt überschwemmtes) Land gelegen habe. Das Mare Simmerium war dagegen auffallend hell. Kanäle waren an diesem Tage in großer Zahl sichtbar, selbst bei geringer Vergrößerung. Am 14. war das Mare Simmerium durch die darin aufgetauchte Insel Simmeria verdoppelt. Am 16. machte diese Gegend den Eindruck, als ob sie ganz mit Wolken bedeckt sei, und auch andere Regionen schienen ganz verändert, von matter Färbung und unbestimmten Grenzen. So waren in jenen Tagen die südlichen Inseln Thule I und II nie sicher zu identificiren; es sah aus, als ob sie mit Eridania und Electris zu einer breiten Landmasse sich vereinigt hätten. Aus derselben Zeit hat Stanley Williams Beobachtungen mitgetheilt; er schreibt, daß eine weite Gegend nördlich vom Mare Simmerium in einen dichten Schleier von Nebel oder Wolken gehüllt erschien, durch den nicht die geringste Spur der sonst so deutlichen Kanäle wie Cyklops, Cerberus und anderer zu erkennen war. Die ganze Region zeigte ein gleichförmiges gelblich-weißes Aussehen mit nur vereinzelten Spuren unbe-

stimmter dunkler Gebilde, die aber keinem der gesuchten Kanäle gleichen.

Eine andere Klasse von Wolken- oder Nebelbildungen mögen wir in den bisweilen sichtbaren hellen Hervorragungen an der Lichtgrenze des Mars vor uns haben. Douglass beschreibt einen solchen Fleck,¹⁾ den er am 25. und 26. Nov. 1894 beobachtet hat. Am ersten Tage sah er ihn von 16^h 35^m bis 17^h 6^m (mittl. Greenwicher Zeit). Derselbe stand isolirt in dem nicht von der Sonne beleuchteten Theile der uns zugewandten Marsseite, schien rasch sich auszudehnen und bildete darauf eine 220 km lange und in der Mitte 65 km breite Lichtlinie, die von der Lichtgrenze, der sie parallel verlief, durch einen dunkeln Raum von über 160 km Breite getrennt war. Sie war gelblich, weniger hell als die Mitte der Marscheibe, aber heller als die benachbarte Lichtgrenze. Ihr Verschwinden geschah plötzlich, während ein Gebirge, das jenseits der Lichtgrenze vom Licht der aufgehenden Sonne getroffen worden wäre, allmählich an den beleuchteten Theil der Oberfläche sich hätte anschließen müssen. Douglass hält daher den Wolkencharakter für zweifellos. Am 26. Nov. erschien die „Wolke“ um 17^h 15^m wieder, war jedoch von 32° nach 23° südlicher Breite verschoben. Statt dauernd sichtbar zu bleiben, verschwand sie und leuchtete in unregelmäßigen Zeiträumen wieder auf. Zuerst sah man sie 16 Minuten lang; dann kam sie nach 4 Minuten auf einen Moment zum Vorschein, blieb dann wieder 6 Minuten unsichtbar, worauf sie 2½ Min. lang recht hell erschien. In ähnlich wechselnder Weise dauerte die Erscheinung bis 18^h 11^m. Aus dem Abstand der Wolke von der Lichtgrenze schließt Douglass, daß sie mindestens 30 km hoch über der Marsoberfläche stand; die irdischen Cirruswolken befinden sich nur in etwa 10 km Höhe.

Nicht alle Hervorragungen an der Lichtgrenze des Mars können aber als Wolken erklärt werden. Zum Theil hat man es mit Gebirgen zu thun, deren höhere Partien von der Sonne beleuchtet werden, während die benachbarten tiefliegenden Regionen in Nacht gehüllt sind. Zuerst scheint Knobel eine solche „Projektion“ im Jahre 1873 gesehen zu haben; dieselbe

1) Astrophysical Journ. Bd. I p. 127.

glänzte so stark wie das Polareis. Dann liegen Beobachtungen solcher Erscheinungen vor aus den Jahren 1888, 1890 und in größerer Zahl aus 1892. Auch 1894 sind wieder einige Hervorragungen gesehen worden. Sie erinnern, sagt Campbell, der die Nachrichten darüber zusammengestellt hat,¹⁾ stark an die Vorsprünge, welche man mit freiem Auge an der Lichtgrenze des Mondes bemerkt. Die am Lidrefractor angewandten Vergrößerungen (350 bis 520 fach) bringen uns den Mars auf die Hälfte und ein Drittel der Mondentfernung nahe. Will man die Hervorragungen als Bergketten ansehen, so braucht man diesen nur eine mäßige Höhe zuzuschreiben. So würde die Höhe der am 10. Juni 1892 in Nizza gesehenen Hervorragung 3000 m sein. Der helle Glanz könnte von Schneebedeckung herrühren; am stärksten tritt er bei den polnäheren unter diesen Flecken auf. Daß bei vorgerückter Sommerzeit keine solche Hervorragungen mehr auftreten, würde sich daraus erklären, daß dann der Schnee weggeschmolzen ist.

Eingehende Untersuchungen hat P. Lowell an einer am 19. Aug. 1894 gesehenen hellen Hervorragung an der Lichtgrenze des Mars angestellt.²⁾ Dieselbe war von einem langem, schräg in die Planetenscheibe einschneidenden Schatten flankirt, dessen Länge Douglass durch Messung gleich $0.35''$ bestimmte. Die Hervorragung selbst war abzüglich der durch Irradiation bewirkten Vergrößerung etwa $0.13''$ lang, woraus eine Höhe der Bergkette von kaum 1200 m sich ergeben würde. Eine andere solche Erhebung liegt bei den „Säulen des Hercules“ und hat eine Höhe von beiläufig 800 m. An Wolkennatur ist bei diesen Gebilden nicht zu denken, da sie wiederholt an derselben Stelle bemerkt worden sind.

Wenn also Wolken in der That so selten sind, dann bleiben nur die Kanäle als Circulationswege für die Polarwässer übrig. Daraus, daß wie erwähnt die Färbungen von Seen und Ländern sich im Marsfrühling ändern, folgt nun allerdings nicht direct, daß wirkliche Ueberschwemmungen stattfinden, oder daß der Wasserstand in den Seen steigt. Man muß an die Möglichkeit denken, daß unter dem Einfluß der

1) Public. of the Astr. Soc. of the Pacific Bd. VI, p. 103.

2) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 648.

vom Pol herkommenden Feuchtigkeit und unter der Wirkung der Sonnenwärme die Vegetation sich entwickle und dadurch dem Boden die dunklere Farbe gebe. Wenn die Zeit der Reise herannaht, verschwindet der dunkle Ton wieder, die Länder nehmen ihre gelbe Farbe wieder an und die Meere werden wieder heller, weil sie vielleicht überhaupt nur zum geringen Theil aus Wasserflächen bestehen, sondern nur tief gelegene, stets feuchte und daher auch dauernd bewachsene Gegenden darstellen. Im Gegensatz hierzu giebt es auch Regionen, die ihre helle weißgelbe Farbe überhaupt nie verlieren, und vielleicht sehr hochgelegene oder aus anderen Gründen völlig trockene, sterile Wüsten sind und bleiben.

Auch Schiaparelli vertritt die Ansicht, daß die Marskanäle wirklich das Schneewasser von den Polen fortleiten und also nicht bloß dem Namen nach Kanäle sind.¹⁾ Auch er hat die Erfahrung gemacht, daß diese Kanäle am dunkelsten und breitesten zur Zeit der Schneeschmelze sind, daß sie später wieder verblassen und verschwinden, wenn der Polarfleck am kleinsten geworden ist. Aber nicht alle Kanäle machen diese Aenderungen gleichzeitig durch; es sind in einem gegebenen Moment immer nur einige besonders deutlich. Das Bild, das der Mars dann bietet, weicht stark von der Karte ab, auf welcher alle je gesehenen Kanäle verzeichnet sind. Aber nach und nach bekommt man diese doch alle zu Gesicht. Stanley Williams konnte bis zum November 1894 über 50, Brenner sogar über 60 Kanäle sehen. Viele derselben erschienen in der späteren Beobachtungsperiode doppelt — ein Vorgang, zu dessen Erklärung schon so viele Hypothesen erdacht worden sind und der jetzt noch ebenso räthselhaft für uns ist, wie im Jahre 1879, als Schiaparelli ihn zum ersten Male wahrnahm.

Die Lebensbedingungen auf einem Planeten hängen in hohem Grade noch von der Beschaffenheit der Atmosphäre ab. Daß eine solche auf dem Mars vorhanden ist, erhellt schon aus der Thatfache, daß in der Nähe des Planetenrandes kein Detail außer den Polarflecken und einigen anderen weißen Regionen zu erkennen ist. Alles ist von einem weißlichen Dunstschleier bedeckt. Auch die oben erwähnten zeitweiligen Trü-

1) Naturw. Absh. Bd. 10, S. 148.

bungen mitten auf der Marsscheibe liefern einen Beweis für die Existenz einer Lufthülle. Aus welchen Stoffen diese Atmosphäre aber zusammengesetzt ist, muß noch als offene Frage betrachtet werden, namentlich da Campbell mit dem Lick-refractor das Marspectrum im vorigen Jahre vergeblich nach Linien oder Streifen untersuchte¹⁾, welche den Absorptionslinien unserer Atmosphäre oder des Wasserdampfs entsprechen würden. Das Spectrum des Mars glich unter denselben Verhältnissen ganz dem des Mondes. Mit Rücksicht auf die Leistungsfähigkeit des benützten Apparates meint Campbell, daß die Marsatmosphäre höchstens den vierten Theil der Ausdehnung der Erdatmosphäre erreichen könne. Bei der geringen Masse und Dichte des Planeten ist es aber von vornherein schon wahrscheinlich, daß die Luftmenge auf dem Mars noch geringer ist als das von Campbell angegebene Quantum, und daß die Aussicht, den Wasserdampf spectroscopisch nachzuweisen, sehr gering ist, wird der Leser aus den obigen Mittheilungen über den geringen Wasservorrath auf dem Mars selbst entnehmen.

Huggins hingegen, der im November einige Male das Marspectrum betrachtete²⁾, „vermuthet“, daß das atmosphärische Band bei der D-Linie im Marspectrum ein wenig deutlicher zu sehen war als beim Monde, trotzdem letzterer nicht ganz so hoch über dem Horizont stand als der Mars. Auch H. C. Vogel, auf dessen Publication über neue Beobachtungen der Planetenspectra in Potsdam wir am Schlusse dieses Abschnittes noch zurückkommen werden, behauptet am 15. Nov. 1894 zwei Atmosphärenbänder beim Mars sehr deutlich, dagegen beim Mond nur schwierig gesehen zu haben. Nach Vogel hätte Campbell eine zu starke Dispersion angewendet und dadurch die charakteristischen Bänder unerkennbar gemacht.

Neuere Beobachtungen der beiden Marsmonde zeigen an, daß sich die großen Axen ihrer Bahnen seit dem Jahre 1877 wesentlich verschoben haben. Durch die Attraction, welche die Sonne ausübt, läßt sich diese Drehung nur zu einem mini-

1) Public. Astr. Soc. of the Pacific Bd. VI, p. 228.

2) Astrophysical Journal Bd. I, p. 193.

malen Theile erklären. Man muß vielmehr annehmen, daß die Ursache in einer nicht unbeträchtlichen Abplattung des Planeten Mars selbst liegt. W. S. Harschman, der diese Veränderung speciell beim äußeren Monde Deimos theoretisch bearbeitet hat¹⁾, findet eine Abplattung von 1:88, vorausgesetzt, daß das Marsinnere aus homogenen Schichten besteht. Eine stärkere Abplattung würde übrigens auch den Durchmessermessungen widersprechen.

Planetoiden. — Das Jahr 1894 hat 23 neue Planeten, die zu der Gruppe zwischen Mars und Jupiter gehören, geliefert. Drei derselben müssen einstweilen von der Nummerirung ausgeschlossen werden, da nicht genügend Beobachtungen vorliegen, um ihre Bahnen berechnen zu können. Im Anschluß an die früher genannten zweifelhaften Entdeckungen (vgl. Jahrb. XXX, S. 37) mögen sie als XVI bis XVIII aufgeführt werden:

XVI	Wilson (Northfield)	30. Jan. und 3. Febr.	Gr. = 12.5
XVII	J. Roberts	9. April	Gr. = 13.
XVIII	Wolf	1.—7. Nov.	Gr. = 13.

Die übrigen 20 Planetoiden sind mit Ausnahme von 390 und 394 photographisch entdeckt:

Nummer	Entdeckt von	am	Nummer	Entdeckt von	am
379	Charlois	8. Jan.	389	Charlois	7. März
380	=	8. =	390	Bigourdan	19. =
381	=	10. =	391	Wolf	1. Nov.
382	=	29. =	392	=	4. =
383	=	29. =	393	=	4. =
384	Courty	11. Febr.	394	Borrelly	19. =
385	Wolf	1. März	395	Charlois	30. =
386	=	1. =	396	=	1. Dec.
387	Courty	5. =	397	=	19. =
388	Charlois	6. =	398	=	28. =

Mehrere dieser Planeten zeichnen sich durch besondere Eigenthümlichkeiten aus. So ist 381 starken Bahnänderungen durch den Jupiter ausgesetzt, wird also später mit dazu dienen können, die Masse des Jupiter genauer zu bestimmen. Die Planeten 385, 386 und 387 können recht hell werden, die zwei ersten 9. Gr., der dritte sogar 7.5 Gr., wobei er der Erde sehr nahe steht. Eine ganz abnorme Bahn besitzt der

1) Astronom. Journ. Bd. 14, p. 145.

Planet 391. Bei der Entdeckung hatte er eine nach Süden gerichtete Bewegung von einem halben Grade in einem Tage. Seine Entfernung von der Erde betrug damals kaum 14 Mill. Meilen; sie kann unter Umständen auf 13 Mill. heruntersinken und ist dann geringer als die kleinste Entfernung irgend eines anderen Planetoiden.

Auffallend ist die lange Periode vom 19. März bis 1. Nov., in der kein einziger neuer Planet entdeckt wurde. Charlois hat vom 5. März bis 19. Oct. 41 Aufnahmen gemacht, von denen 16 überhaupt keinen Planeten über 12.5 Gr. enthalten, während auf den übrigen 25 Platten 38 alte und nur 2 neue Planeten (388 und 389) sich verzeichnet haben. Allem Anschein nach ist die Anzahl der noch zu entdeckenden Planeten bis zur genannten Größenklasse nur beschränkt. Denn, wie Perrotin berichtet¹⁾, sind unter 115 Aufnahmen, die in Nizza vom 13. Sept. 1892 bis Juni 1894 erlangt waren, nur 75, welche Planeten enthalten, und zwar 112 bekannte neben 45 neuen.

Ein Beispiel sehr ähnlicher Bahnen bieten die Planeten (383) und (274):

	a	e	Ω	i
(383)	3.12	0.171	93.2°	2.6°
(274)	3.03	0.118	93.7	3.7

Mit dem großen Fernrohre der Licksternwarte hat Barnard die Durchmesser mehrerer Planeten gemessen.²⁾ Zwar existiren schon ältere Messungen, doch sind diese an kleinen Instrumenten angestellt und daher nur wenig zuverlässig; sie stimmen auch unter einander gar nicht überein. So ist der Durchmesser von (1) Ceres von W. Herschel = 0.13'', von Schroeter = 1.26'', von Galle = 0.32'' und von Knott = 0.51'' bestimmt. Für die Vesta (4) liegen Messungen vor von Schroeter: 0.31'', von Secchi: 0.43'', von Tacchini: 0.83'' und von Millosevich: 0.60''. Barnard hat nun bei 1000 facher Vergrößerung folgende Zahlen erhalten, welche den scheinbaren Durchmesser in der Einheit der Entfernung und den entsprechenden wahren Durchmesser ausdrücken:

1) Comptes rendus Bd. CXIX, p. 136.

2) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 341.

	1 Ceres	2 Pallas	3 Vesta
Sch. D. =	1.330''	0.605''	0.527''
W. D. =	964 km	440 km	381 km

Die Unsicherheit wird auf 47 bzw. 19 und 24 km angegeben. Da die genannten Planeten uns aber nicht bis auf die Einheit der Entfernung nahe kommen, so sehen wir sie auch stets kleiner, als hier angeführt ist. Im günstigsten Falle würde Ceres kaum 0.9'', Pallas und Vesta 0,45'' im Durchmesser zeigen.

Sehr merkwürdig ist die Differenz der Größen bei den zwei Planeten Ceres und Vesta, trotz nahezu gleicher Helligkeit. Letztere strahlt das Sonnenlicht jedenfalls in viel stärkerem Grade zurück als die Ceres, die Oberflächenverhältnisse müssen daher auch ganz verschieden sein. Eine ähnliche Folgerung haben schon die photometrischen Beobachtungen von Müller und von Parkhurst (Jahrb. XXIX S. 44, XXX S. 39) ergeben. Der Planet (1) Ceres nimmt nach der Opposition, wo er am hellsten ist, beinahe doppelt so rasch an Lichtstärke ab, als (4) Vesta; die Phasencoefficienten sind nämlich 0.042 und 0.022. Wenn von der Ceres aus gesehen die Erde 24° östlich oder westlich von der Sonne steht, so würden wir den Planeten um eine ganze Größenklasse schwächer sehen als bei gleichen Entfernungsverhältnissen bei der Opposition. Unter den nämlichen Umständen wäre die Lichtabnahme der Vesta nur 0.5 Größen. Physisch müssen hiernach die Oberflächen dieser zwei Körper in ebensolchem Gegensatze stehen, wie etwa die des Mondes oder des Mercur zu der des Mars oder der Venus. Wir haben vor zwei Jahren als Durchmesser der Ceres, wie er aus Müller's Helligkeitsmessungen unter der Annahme gleicher Albedo wie bei Mercur folgt, 950 km angeführt, und dieser Werth ist mit dem von Barnard durch Messung bestimmten identisch. Hätte man dagegen für die Vesta gleiche Albedo wie bei der Venus angenommen, so wäre ihr „photometrischer Durchmesser“ statt 946 km nur 408 km geworden, womit wieder Barnard's Messung gut harmonirt. Durch diese Messungen wird also Müller's Ansicht von der großen Bedeutung des Phasencoefficienten für die Erforschung der physischen Verhältnisse auf den Planetenoberflächen vollauf bestätigt.

Da nur bei einer geringen Anzahl von Planetoiden solche Messungen ausführbar sein werden, ist man auch in Zukunft genöthigt, die Durchmesser schätzungsweise aus den Helligkeitsgrößen unter Berücksichtigung der Veränderung derselben mit der Phase abzuleiten. E. Stechert hat dies gelegentlich einer Bahnberechnung für den Planeten Tyche (258) gemacht, der in mittlerer Opposition 10.6 Gr. ist und dessen Phasencoefficient 0.048 beträgt. Letztere Zahl ist noch größer als bei der Ceres, man wird daher auch der Tyche eine nur geringe Albedo zuschreiben dürfen. Setzt man diese gleich der des Mercur, dann würde man den Durchmesser des Planeten Tyche gleich 150 km finden. Für die Planeten (56) Melete und (71) Niobe hat Müller aus Helligkeitschätzungen, welche 1861 von Tietjen gemacht und sehr genau sind, die Phasencoefficienten $0,0462$ bzw. $0,0422$ ermittelt.¹⁾ Betrachtet man die zahlreich vorhandenen Größenschätzungen, die an vielen anderen Planetoiden gemacht sind, so kommt man überhaupt zu der Ueberzeugung, daß die Mehrzahl dieser Körper, besonders die kleineren und kleinsten, ebenfalls beträchtlich große Phasencoefficienten haben müssen, daß sie dem Typus Ceres-Mercur ähnlich sind und daher verhältnißmäßig große Durchmesser besitzen. Planeten wie Vesta oder Iris, die sich ganz abweichend verhalten, sind selten.

Je nach den Annahmen, die man über die Durchmesser macht, wird man total verschiedene Werthe für die Rauminhalte und für die Massen dieser Körper erhalten. Von Interesse wäre es ja in mancher Beziehung, ungefähr wenigstens die Gesamtmasse der ganzen Gruppe der Planeten zwischen Mars und Jupiter kennen zu lernen. Einen Versuch, dieses Ziel zu erreichen, hat neuerdings B. M. Roszel gemacht.²⁾ Aus den mittleren Größen, welche die Planeten (1) bis (311) bei ihren Oppositionen zeigen, berechnete er ihre Volumina, indem er bei allen gleiche Albedo wie bei Vesta voraussetzte. Richtiger wäre es jedenfalls gewesen, er hätte alle Volumina auf das von Ceres bezogen, d. h. er hätte die Durchmesser in seiner Rechnung 1.86 mal und den Rauminhalt 6.3 mal

1) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 185.

2) Nature Bd. LI, p. 373.

größer angenommen. Das Gesamtvolumen würde sich dann etwa gleich dem 600. Theil des Erdinhaltes ergeben. Da die Dichte sehr wahrscheinlich gering ist im Vergleich zur Dichte des Erdkörpers, so wird die Gesamtmasse vielleicht noch nicht den 1000. Theil der Erdmasse oder den 12. Theil der Mondmasse erreichen.

Jupiter. — Auf der Oberfläche dieses Planeten fielen, wie Barnard schreibt,¹⁾ im Jahre 1894 am meisten zwei breite röthliche Streifen zu beiden Seiten des Aequators und ein breites weißes Band auf, das zwischen ihnen längs des Aequators lag. Der große rothe Fleck war an seiner Form und in seinen Umrissen wohl erkennbar, nur war er ganz blaß. Sein Ostende war sehr dunkel; weiße Regionen fanden sich über ihn zerstreut. Der an seiner Südgrenze liegende Jupiterstreifen schien ihn direct zu berühren oder sogar etwas zu überragen. In dem nördlichen der zwei genannten Aequatorstreifen lagen mehrere kleine dunkelrothe Flecken von länglicher Form sowie ähnliche scharfbegrenzte weiße Flecken. Stellenweise wechselten beide Arten von Flecken ganz regelmäßig mit einander ab. Ein solches Fleckenpaar — ein schwarzer und ein weißer Fleck —, das gerade gegenüber vom rothen Fleck stand, wählte Barnard aus, um die gegenseitige Stellung zu messen. Der Abstand der beiden Flecken verminderte sich langsam, täglich um 0.05"; er betrug am 23. Sept. 5.67", am 4. Oct. 4.97" (bezogen auf mittlere Entfernung des Jupiter). Die relative Geschwindigkeit würde hiernach 8 km in der Stunde sein. Die Südhalbkugel zeigte wie immer eine große Zahl weißer Flecken.

Am 15-Zöller der Sternwarte Pulkowa hat Scraphimoff in den Jahren 1892 und 1893 zahlreiche Zeichnungen der Streifen und Flecken auf dem Jupiter angefertigt.²⁾ Die Positionen dieser Objecte und ihre Bewegungen wurden durch viele Beobachtungen ihrer Durchgänge durch den Mittelmeridian der Planetenscheibe bestimmt. Für die Erscheinung im Jahre 1892 war die große Zahl heller Flecken auf der Südhalbkugel des Jupiter charakteristisch. In den Polarregionen waren nur

1) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 737.

2) Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1894, p. 131.

einige Male helle und dunkle Streifen zu erkennen. In der Mitte September 1893 entwickelte sich aus einem einfachen schwarzen, runden Fleck eine ganze Gruppe solcher Flecken, die zu Ende desselben Monats eine lange, dem Aequator parallele Reihe bildete. Der Hauptfleck des zweiten Theils der Gruppe nahm Anfangs October bedeutend an Größe zu und nahm die Form eines Parallelogramms an, während er früher rund gewesen war. So glich die Gruppe Ende October 1893 einer Reihe von Perlen, von denen zwei groß und oval, die anderen klein und rund waren. Aus den zahlreichen Zeichnungen, von denen 34 in der Abhandlung reproducirt sind, sowie aus den Fleckenpassagen leitet Seraphimoff die Rotationsgeschwindigkeit an verschiedenen Stellen der Jupiteroberfläche ab. Wie bei der Sonne zeigen auch auf dem Jupiter die in verschiedenen Breitengraden befindlichen Flecken ungleiche Bewegungen. In der Aequatorzone, wo freilich rasche Veränderungen vor sich gingen, welche die Identificirung der Flecken erschwerten, scheint die Drehung des Jupiter am kürzesten zu sein, nämlich etwa $9^h 50^m$. Eine helle Masse in 10° südl. Breite gab die Rotation $9^h 53^m 58^s$. In den Zonen von 18° bis 45° zu beiden Seiten des Aequators lieferten die Flecken Umdrehungszeiten von rund $9^h 56^m$.

In einem Vortrage vor dem astronomischen Congreß, der gelegentlich der Ausstellung 1893 in Chicago abgehalten wurde, legte G. W. Hough seine auf die zuverlässigsten Beobachtungen gegründete Ansicht über die wahrscheinliche physische Beschaffenheit des Jupiter dar. Da die mittlere Dichte dieses Planeten nur 1,37 mal so groß ist, als die des Wassers, so muß an der Oberfläche des Planeten eine Dichte herrschen, die viel geringer ist als die irgend einer bekannten Flüssigkeit. Zahlreiche helle und dunkle Flecken werden auf dem Jupiter beobachtet; es ist anzunehmen, daß sie auch eine ihrer Oberfläche entsprechende Tiefe besitzen, die dann Tausende von Kilometern betragen könnte. Diese Flecken bewegen sich, wie die ungleichen Rotationszeiten beweisen, die man von einzelnen derselben abgeleitet hat, mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten. Selbst für einen einzigen Fleck ist diese Geschwindigkeit veränderlich, was man auf's Deutlichste an den Beobachtungen des großen rothen Fleckes erkennen kann. Am ein-

fachsten würden alle die Verhältnisse sich aus der Annahme erklären lassen, daß der Jupiter bis zu großer Tiefe, wenn nicht vollständig, gasförmig sei und daß die Flecken in diesen Gasschichten schwimmende Gebilde seien.

Die älteren Jupitermonde. — Die Frage der Veränderlichkeit der Gestalt dieser Körper wurde im vorigen Jahre noch lebhaft erörtert. W. S. Pickering behauptet,¹⁾ der Wechsel der Abplattung sei leicht erkennbar, wenn nur das benutzte Instrument und der Luftzustand eine 400fache Vergrößerung gestatten. Pickering machte sich zwölf elliptische Papierscheibchen von verschiedenen Excentricitäten und verglich damit die Jupitermonde. Auf diese Art will er die Abplattung bis auf ein Hundertel der kleinen Axe bestimmen können. Schaeberle²⁾ sieht im Lickrefractor den I. Jupitermond elliptisch und den III. rund, wenn sie außerhalb der Planetenscheibe und nicht vor dieser stehen. Beim I. hat er aber keine Aenderungen der Gestalt wie Pickering sie behauptet, wahrnehmen können. Prof. Hough schreibt,³⁾ es hätte ihm bei seinen zahlreichen Jupiterbeobachtungen die Abplattung der Jupitermonde nicht entgehen können, wenn sie in der That so groß wäre, wie Pickering angiebt. Am 5. Nov. 1894 hätte der III. Mond nach Pickering's Vorausberechnung abgeplattet erscheinen sollen. Barnard hat ihn dagegen bei wiederholter Prüfung nur rund gesehen.⁴⁾

Der letztgenannte Astronom hat im Laufe des Jahres 1894 eine Reihe von Messungen der Durchmesser dieser vier Monde ausgeführt,⁵⁾ wobei er 1000fache Vergrößerung am 36-Zöller anwandte. Die gefundenen Durchmesser sind:

$$I = 1,05''; II = 0,87''; III = 1,52''; IV = 1,43''$$

oder in Theilen des Jupiterdurchmessers am Aequator (= 38.52''):

$$I = 0,0273; II = 0,0226; III = 0,0395; IV = 0,0372.$$

Die Uebereinstimmung mit den Messungen von Struve, Engelmann, Burnham und Michelson ist sehr befriedigend. Es

1) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 728.

2) Astron. Journal Bd. XIV, p. 70.

3) Ebendas. p. 86.

4) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 821.

5) Observatory Bd. XVIII, p. 140.

sei hier nur auf die Angaben im vorigen Jahrgang dieses Jahrbuchs (S. 46) hingewiesen.

Der V. Jupitermond. — Marth hat aus den Beobachtungen, die bis Ende Nov. 1893 gemacht worden sind, die Umlaufszeit des V. Trabanten zu $11^h 57^m 22.60^s$ berechnet. Birkenmayer findet ¹⁾, daß diese Zahl sich zur Umlaufszeit des äußersten Jupitermondes (IV) verhält wie 2 : 67; der Fehler beträgt nur eine Zehntel Secunde. Der östliche Abstand des Mondes war nach Barnard's Messungen im Winter 1893 auf 1894, für mittlere Entfernung des Jupiter berechnet, $47.785''$ gegen $48,104''$ im Herbst 1892.²⁾ Diese ausführlichen und genauen Messungen benützte Tisserand ³⁾, um die Verschiebung der großen Axe der Trabantenbahn näher zu untersuchen, die von der Abplattung des Jupiter bewirkt wird (vgl. Jahrb. XXX S. 47). Durch die Theorie ist die Geschwindigkeit der Verschiebung im Voraus gegeben; sie muß 882° im Jahre, oder $+2.42^\circ$ in einem Tage betragen. Bezeichnet a die halbe große Bahnaxe, e die Excentricität und π die Länge des Perijoviums am 1. Nov. 1892 Mittags, so folgt aus Barnard's Messungen:

$$a = 47.906''; e = 0.0073; \pi = 356^\circ.$$

Würde man die Excentricität der Bahn $= 0$ annehmen oder würde man die Beobachtungen mit einer unveränderlichen Richtung des Perijoviums verbinden wollen, so würden viel größere Abweichungen in den Messungen bleiben als bei Tisserand's Theorie.

Im October 1894 gelangen Barnard neue Messungen des Miniaturmondes, trotzdem die Stellung des Jupiter nicht sehr günstig war. Nur in den Jahren, wenn der Planet in den südlich vom Aequator liegenden Sternbildern (Scorpion, Schütze) steht, dürfte der V. Trabant auch für den Lidrefractor unsichtbar werden.

Saturn. — Die Messungen der Durchmesser von Planeten sind mancherlei Unsicherheiten und Fehlerquellen unterworfen. Ganz besonders machen sich letztere bei dem von einem

1) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 280.

2) Astr. Journal Bd. 14, p. 97.

3) Comptes rendus Bd. CXIX, p. 581.

Ring umgebenen Saturn geltend. Wenn man nur die neueren Messungen berücksichtigt, so findet man für den Aequatordurchmesser Angaben, die zwischen $16.22''$ (Maia) und $17.99''$ (W. Struve) schwanken, für den Polardurchmesser solche zwischen $15.11''$ (Maia) und $16.49''$ (Encke), endlich für den größten Durchmesser des Ringsystems Werthe zwischen $39.33''$ (Bessel) und $40.94''$ (Encke). In den letzten Jahren hat H. Struve am 30-Zöller in Pulkowa viele Messungen der Abstände von Trabanten von den Saturnrändern angestellt.¹⁾ Diese Messungen gestatten auch die Dimensionen des Planeten abzuleiten. Wir führen hier nur die Mittelwerthe an: Aequatordurchmesser des Saturn $2a = 17.471''$; Polardurchmesser $2b = 15.635''$, Abplattung $\frac{a-b}{a} = 0.1050$. Auch die Verfinsterungen der

Trabanten lassen sich zur Bestimmung der Größenverhältnisse des Saturn benützen. Es sind in den letzten Jahren wiederholt Ein- und Austritte von Monden am Saturnschatten beobachtet worden. Durch H. Struve's Beobachtungen und Rechnungen sind die Bahnen dieser Monde und daher ihre jedesmalige Stellung genau bekannt. Es lassen sich folglich auch die Dimensionen des Saturnschattens aus den Zeiten des Anfangs und Endes der Trabantenverfinsterungen berechnen, womit dann die Durchmesser des Saturn selbst bekannt werden. Uebrigens brauchen die Trabanten selbst eine merkliche Zeit, um ganz in den Schatten einzutauchen oder nach einer Verfinsterung wieder ihr volles Licht zu erreichen. Bei Tethys und Dione beträgt die Dauer dieser partiellen Verfinsterung etwa 1^m , bei Rhea 2.5^m . Die Durchmesser dieser Monde sind demnach $0.07''$ und $0.12''$. Der Durchmesser des Saturn selbst ergibt sich am Aequator zu $17.500''$, von Pol zu Pol zu $15.775''$. Für die große Ringaxe erhält H. Struve den Werth $2d = 39.2''$.

Uranus. — Bei diesem Planeten bemerkte Barnard eine deutliche Abplattung²⁾; die längere (äquatoriale Axe) bildet mit dem Declinationskreise, der durch den Uranus geht, einen Winkel von 12 Grad. Der Aequator des Planeten fällt hiernach zusammen mit der Ebene der Bahnen seiner Monde.

1) Monthly Notices Bd. LIV, p. 452.

2) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, 557.

Neptun. — In den Jahren 1886 bis 1893 hat H. Struve vier Reihen von Messungen der Stellung des Neptunmondes am großen Refractor in Pulkowa angestellt.¹⁾ Unter Hinzuziehung älterer Beobachtungen von Lassell (1847—1852), Bond (1847—1848) und D. Struve (1847—1876) berechnet H. Struve dann die Bahn des Satelliten. Die Vergleichung des Resultates mit den Berechnungen anderer Astronomen (Marth, Newcomb, A. Hall) liefert genügendes Material um auch die saeculären Aenderungen der Bahnelemente zu bestimmen. Letztere sind für 1890 Jan. 0·0:

Mittl. Länge = 234·38°	Excentricität = 0·0070
Knoten = 185·15°	Perineptunium = 259·0°
Neigung = 119·35°	Mittl. Entfernung = 16·271''

Die mittlere tägliche Bewegung beträgt 61·25740°, die Umlaufszeit also 5·876842 Tage.

Die Lage der Bahnebene ist veränderlich; die Knotenlänge wächst jährlich um 0·148°, die Neigung nimmt um 0·165° ab.

Die Masse des Neptun und die große Bahnaxe würden nach verschiedenen Beobachtern sein:

Newcomb	a = 16·275''	m = 1 : 19382
Holden	16·598	18273
Hall 1875—1877 .	16·482	18662
Hall 1881—1882 .	16·368	19054
Hall 1883—1884 .	16·263	19425
Hall jun.	16·602	18260
H. Struve	16·271	19396

Der Durchmesser des Neptun ist nach H. Struve's Messungen, bezogen auf die mittlere Entfernung des Planeten von uns, gleich 2·210''. Lassell und Marth hatten ihn früher gleich 2·27'' bis 2·29'' gefunden.

Die Daten der Struve'schen Abhandlung über die Bahnveränderung des Trabanten verwendet Tisserand²⁾, um nach seiner Theorie die Lage des Neptunäquators zu berechnen. Der aufsteigende Knoten der Äquatorebene muß zwischen 230° und 290° liegen. Für verschiedene Werthe dieses Knotens Ω' gibt folgende Tabelle die entsprechenden Werthe der Ab-

1) Mém. de l'Acad. de St Pétersbourg Bd. XLII, No. 4.

2) Comptes rendus Bd. CXVIII, p. 1372.

plattung A , der zugehörigen Rotationsdauer T des Neptun, den Winkel C zwischen Mondbahn und Planetenäquator und die Neigung des letzteren i' :

Ω'	A	T	C	i'
230°	1 : 70	18·7 ^h	39°	137°
250	1 : 72	18·6	52	136
270	1 : 55	16·2	66	132
275	1 : 44	14·5	72	130
280	1 : 34	12·8	76	128
285	1 : 23	10·5	81	126
290	1 : 10	6·9	86	124

Die Abplattung ist unter der Voraussetzung berechnet, daß für den Neptun dasselbe Gesetz der inneren Massenvertheilung gilt, das aus der Abplattung und der Rotation beim Jupiter und beim Saturn abgeleitet ist.

Im Winter 1894—95 hat *Barnard* zahlreiche Messungen der Stellungen des Neptunmondes sowie auch des Durchmessers des Neptun selbst erlangt. Letztere machte er übrigens nur dann, wenn die Luft ruhig genug war, daß er 1000fache Vergrößerungen am 36-Zöller anwenden konnte. Für die mittlere Entfernung des Neptun (30·055 Erdbahnradien) ergab sich der Durchmesser gleich 2·433'', also um 0·22'' größer als oben nach *H. Struve* angeführt worden ist. Der wahre Durchmesser würde nach *Barnard* 53000, nach *Struve* nicht ganz 48000 km betragen. Das Mittel, rund 50000 km, dürfte der Wahrheit schon ziemlich nahe kommen. *Barnard* bemerkt noch, daß er nur einmal eine Spur einer Abplattung der Planetenscheibe erkannt zu haben glaubte; der größere Durchmesser schien im Positionswinkel 80° zu liegen.

Neue Untersuchungen über die Spectra der Planeten wurden seit 1892 auf dem Potsdamer Observatorium auf photographischem Wege angestellt.¹⁾ Freilich sind in den brechbareren Theilen des Spectrums, die man auf den gewöhnlichen Platten allein erhält, Absorptionsbänder nicht zu erwarten. Die rothen und gelben Regionen muß man direct beobachten, wobei man die Linien und Bänder nicht so genau wie mit Hilfe der Photographie, immerhin aber sicher genug

1) Sitzungsberichte d. Berliner Akad. 1895, S. 5.

erhält, um etwaige Identificirungen mit künstlichen Absorptionsspectren vornehmen zu können.

Mercur. Das Spectrum ist im photographischen Theil völlig dem Sonnenspectrum gleich.

Venus. Auch hier zeigt sich absolut keine Abweichung gegen das Sonnenspectrum; auch die Intensität der Linien stimmt in beiden Spectren überein. In dem Theil zwischen den Wellenlängen 460 und 406 $\mu\mu$ (Milliontel Millimetern) zeigten sich im Venuspectrum über 500 Linien.

Mars. Zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und K zeigte die beste Aufnahme des Marspectrum 75 Linien; „es war keinerlei Abweichung vom Sonnenspectrum zu constatiren“. Bei der directen Beobachtung am 15. Nov. 1894 stand der Mars 43° , der Mond nur 24° hoch. Gleichwohl fand Vogel die tellurischen Liniengruppen δ und α im Marspectrum sehr deutlich, dagegen schwach im Mondpectrum. Auch sei eine helle Stelle im Spectrum unserer Atmosphäre neben D, welche durch den Mangel an Absorptionslinien und den Contrast gegen solche Linien in der Nähe so auffallend erscheine, beim Mars ebenfalls sehr gut, beim Mond aber kaum zu sehen gewesen. Im Wesentlichen seien diese Wahrnehmungen am 12. Dec. 1894 von Scheiner und Wilking bestätigt worden. Darnach wäre die Marsatmosphäre von ähnlicher Zusammensetzung wie die unsrige.

Jupiter. Beim Jupiter ist besonders erwähnenswerth, daß die röthlichen Aequatorstreifen sich durch stärkere allgemeine Absorption im Jupiterspectrum bemerkbar machen. Eigenthümliche Linien oder Bänder zeigt ihr Spectrum nicht. Ähnlich verhält sich auch nach Copeland und J. G. Lohse der große rothe Fleck. Zwischen F und H ist das Jupiterspectrum dem der Sonne gleich.

Saturn. Das photographische Spectrum zeigt nur Fraunhofer'sche Linien.

Uranus. Die Wellenlängen und das Aussehen von 19 Linien zwischen 446 und 397 $\mu\mu$ stimmen gut mit den entsprechenden Sonnenlinien. Im sichtbaren Theil des Spectrum finden sich manche Abweichungen gegen das Sonnenspectrum; bezüglich derselben stimmen die Wahrnehmungen, welche Vogel

früher im Bothkamp und Keeler 1889 auf der Lidsternwarte gemacht haben, sehr schön überein. Die Hauptpunkte sind:

W. L. 618·2: Breites Absorptionsband (auch beim Jupiter und Saturn nachgewiesen).

W. L. 596·1: Dunkle Absorptionslinie.

W. L. 576·8: Dunkelster Theil eines 5—6 $\mu\mu$ breiten Absorptionsstreifens, der anscheinend aus mehreren schmaleren Streifen sich zusammensetzt; er ist wohl mit dem tellurischen Band δ identisch.

W. L. 558, 518 und 508 matte Streifen; der bei 518 ist vielleicht die b-Gruppe des Sonnenspectrums.

W. L. 542·5: Absorptionsband, fast so dunkel wie das bei 618, aber noch breiter. Auffallendstes Band im Spectrum.

W. L. 485·0: Breite verwaschene Linie, nahe an der Stelle der Wasserstofflinie F, aber zu stark für eine Sonnenlinie und daher wohl ein Absorptionsstreifen, dem Uranus-spectrum angehörend.

Kometen.

Neue Kometen des Jahres 1894. — In diesem Jahre haben vier Kometen ihr Perihel passirt, wovon drei periodische mit kurzer Umlaufszeit sind.

Komet 1894 I. — Gleich dieser erste, von Denning am 26. März 1894 im kleinen Löwen aufgefundenene Komet gab sich bald als ein solcher zu erkennen, welcher zu der immer zahlreicher werdenden Gruppe von Kometen mit durchschnittlich sechs Jahren Umlaufszeit gehört. Leider war auch dieser Komet wie die meisten seiner Art lichtschwach und klein und konnte deshalb auch nicht sehr lange, nur bis zum 5. Juni gesehen werden. Bei der Entdeckung zeigte er einen Kern von der Helligkeit eines Sterns 12. Gr. und einen kurzen Schweif.

Auf eine höchst merkwürdige Thatsache wurde zuerst von N. Hind hingewiesen¹⁾, daß nämlich die Bahn des Denning'schen Kometen nicht sehr weit von ihrem Aphel ganz dicht an die Bahn des Brorsen'schen Kometen, der 1890 trotz weitgehender Nachsuchungen nicht gefunden worden ist, herankommt und daß im Frühjahr 1881 beide Kometen fast gleichzeitig

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 110.

in der Nähe jenes Begegnungspunktes gestanden haben müssen. Daraufhin hat E. Lamp aus den Beobachtungen, die im vorigen Jahre gemacht worden sind, die Bahn des Denning'schen Kometen neu berechnet und folgende Elemente erhalten¹⁾:

$$\begin{array}{l} T = 1894 \text{ Febr. } 12.5432 \text{ M. Zt. Berlin} \\ \omega = 46^{\circ} 24' 8.7'' \\ \Omega = 84 \quad 15 \quad 50.7 \\ i = 5 \quad 32 \quad 9.2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{array}} \right\} \text{M. Nequ. } 1894.0$$

$$e = 0.699924$$

$$q = 1.14785$$

$$\text{Umlaufszeit} = 2732.6 \text{ Tage.}$$

Diese Bahn kommt der des Brorsen'schen Kometen am nächsten in der heliocentrischen Länge $284^{\circ} 30'$ und der Breite $-1^{\circ} 46'$. Die Entfernungen der beiden Kometen an der genannten Stelle von der Sonne würden sein 5.1889 bzw. 5.1814 Erdbahnhalbmesser; die geringste gegenseitige Distanz wäre nahezu 100 Erddurchmesser, dreimal so groß als die Entfernung des Mondes von der Erde. Der Denning'sche Komet passirte den Begegnungspunkt 1881 Jan. 17.564 , der Brorsen'sche 6.365 Tage später. Da die Bahn des Kometen Denning noch nicht völlig genau bekannt ist, so ist es wohl möglich, daß dieser und der Brorsen'sche Komet im Januar 1881 einander unmittelbar nahe waren und bis dahin vielleicht nur einen Kometen bildeten, der aus irgend einer Veranlassung sich getheilt hat.

Komet 1894 II. — Am 1. April fand W. F. Gale in Sydney (Australien) einen hellen, für das bloße Auge sichtbaren Kometen. In der ersten Zeit nur im Süden sichtbar kam der Komet in raschem Lauf nach Norden herauf und konnte noch bis in den August beobachtet werden. Mehrere Astronomen haben den Kometen photographisch aufgenommen und berichten übereinstimmend, daß der Schweif eine complicirte Structur besaß und rasche Veränderungen erlitt. So gelang Barnard eine Aufnahme am 4. Mai²⁾, auf welcher der Hauptschweif erst in 1° Abstand vom Kern zu beginnen schien, während von letzterem zwei kurze, je 1° lange, Schweife ausgingen, die symmetrisch auf beiden Seiten der bis zum Kern

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 211.

2) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 421.

verlängerten Ase des Hauptschweifes standen; der Winkel, den diese Nebenschweife mit einander bildeten, betrug 15° . Am 5. Mai war auf der Platte der Hauptschweif wieder vom Kern an zu sehen als ein dünner Strich, der 3° vom Kern entfernt in zwei Aeste sich verzweigte, von denen der südliche schmal blieb, während der nördliche sich verbreiterte und gegen Norden fahmartig zerfasert war. M. Wolf in Heidelberg photographirte den Kometen am 6. Mai.¹⁾ Auf dem Bilde sieht man drei hellere Schweifäste die unter sich einen Winkel von kaum 10° bilden. Am längsten ist der südlich ausgehende Ast, der eine solche Umbiegung nach Norden in seinem Verlaufe erfährt, daß er den zweiten Ast schneidet. Weiterhin krümmt er sich dann wieder nach der anderen Seite. Die Helligkeit ist in verschiedenen Abständen vom Kern wechselnd; an einigen Stellen ist sie sehr gering, an anderen recht lebhaft. Die Gesamtlänge des Schweifes beträgt $5\frac{1}{2}$ Grad. Ähnliches berichtet Tisserand über Pariser Aufnahmen der Herren Henry vom 5. Mai. Im April, als der Komet bei uns noch unsichtbar war, hat ihn Russell in Sydney wiederholt photographirt.²⁾ Am 5. April erschien der Schweif in Gestalt zweier schwachen Strahlen, die bis auf $10'$ Abstand vom Kern zu verfolgen sind; die Roma hat $3'$ Durchmesser. Ähnlich zeigte sich am 23. April ein Doppelschweif von $20'$ Länge, während die Roma $6'$ maasß. Dagegen bildete sich am 24. April bloß ein einfacher Schweif ab, der nur $2'$ breit, aber $1\frac{1}{4}$ Grad lang war und in etwa $\frac{3}{4}^{\circ}$ Abstand vom Kern sich zu verzweigen schien. Tags darauf wurden zwei Streifen erhalten, offenbar die Grenzlinien des Schweifes. Am 26. April war dieser „weder einfach noch doppelt, sondern breit, verwaschen und fächerförmig“. Am 27. April bot er wieder das gleiche Aussehen wie am 24., nur war er etwas breiter ($3'$), auf der Platte $1\frac{1}{4}^{\circ}$, im großen Refractor 2° lang. Am 26. April hatte man ihn in diesem Fernrohr überhaupt nicht sehen können. Am 29. April hatte die Roma einen Durchmesser von $15'$, vom Schweif war auf der Platte kaum eine Spur, im Refractor überhaupt nichts zu sehen.

Das Spectrum des Kometen Gale wurde von Campbell

1) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 258.

2) Monthly Notices Bd. LIV, p. 547.

am großen Lickrefractor untersucht. Abgesehen von der geringen Helligkeit und dem Fehlen einiger der schwächsten Linien glich es ganz dem des Kometen Nordame-Quénisset (1893 II), über das im vorigen Jahre (XXX, S. 51) ausführlich berichtet worden ist.

Die Bahn des Kometen Gale ist von verschiedenen Seiten berechnet worden. Die folgenden Elemente rühren von Tebbutt her¹⁾, der auf Grund seiner Rechnung die Meinung ausspricht, daß die Bahn sich bei genauer Untersuchung als elliptisch erweisen würde. Wahrscheinlich wird aber die Umlaufszeit nach Jahrtausenden zählen.

$$\begin{array}{l} T = 1894 \text{ April } 15 \cdot 55033 \text{ M. Zt. Berlin} \\ \omega = 324^{\circ} \quad 17' \quad 8 \cdot 6'' \\ \Omega = 206 \quad 20 \quad 56 \cdot 5 \\ i = 87 \quad 4 \quad 6 \cdot 2 \\ q = 0 \cdot 983391 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Nequ. } 1894 \cdot 0$$

Aus den von J. S o l e t s c h e k in Wien angestellten Größenschätzungen mögen folgende Zahlen angeführt sein; hier bedeutet m die beobachtete Größenklasse, M die auf die Einheit der Entfernungen von Sonne und Erde reducirte Größe, oder seine Leuchtkraft:

1894 Mai 5	$m = 4 \cdot 6$.	Gr.	$M = 6 \cdot 7$.	Gr.
Juni 1	7 \cdot 3.	=	6 \cdot 8.	=
Juli 6	10 \cdot	=	7 \cdot 6.	=
Aug. 5	12 \cdot	=	8 \cdot 5.	=

Die Lichtstärke M des Kometen hat also mit seiner Entfernung von der Sonne beträchtlich abgenommen.

Komet 1894 III. — Der im Jahre 1873 von Tempel entdeckte und 1878 wieder beobachtete Komet von 5 \cdot 2 Jahren Umlaufszeit — der kürzesten nach der des Encke'schen Kometen — sollte nach zwei ungünstigen Periheldurchgängen im vorigen Jahre unter besseren Sichtbarkeitsverhältnissen wiederkehren. Die Vorausberechnung des Laufes, welche von L. Schulhof in Paris geliefert worden ist, wurde in vollkommenster Weise bestätigt gefunden, als Finlay den Kometen am 8. Mai wieder entdeckte. Nur um 2' stand der Komet vom berechneten Orte ab; die Umlaufszeit wäre nur um 0 \cdot 4 Stunden zu verkürzen. Die verbesserten Elemente lauten:

1) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 241.

$$\begin{array}{l}
 T = 1894 \text{ April } 23 \cdot 10307 \text{ M. Zt. Berlin} \\
 \omega = 185^{\circ} \quad 4' \quad 54 \cdot 8'' \\
 \Omega = 121 \quad 10 \quad 5 \cdot 5 \\
 i = 12 \quad 44 \quad 21 \cdot 9 \\
 e = 0 \cdot 551078 \\
 q = 1 \cdot 350608 \\
 \text{Umlaufszeit} = 1906 \cdot 05 \text{ Tage.}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ e \\ q \\ \text{Umlaufszeit} \end{array}} \right\} \text{M. Nequ. } 1894 \cdot 0$$

Die Beobachtungen mußten wegen der sehr geringen Helligkeit schon Mitte Juni abgebrochen werden; am 14. Juni ist die letzte Beobachtung auf der Kapsternwarte angestellt. Die nächsten Wiederkünste 1899 und 1904 dürften dagegen den Kometen als leicht sichtbares Object erscheinen lassen.

Komet 1894 IV. — Einen Kometen von äußerster Lichtschwäche, so daß er nur auf wenigen mit großen Refractoren versehenen Sternwarten beobachtet werden konnte, entdeckte Edward Swift auf der neuen Sternwarte, welche Mr. Lowne zu Echo Mountain in Californien errichtet hat, am 21. Nov. 1894. Von der Lidsternwarte sind Beobachtungen bekannt geworden, die bis Ende Januar 1895 reichen. Schon die Stellung und die Bewegung des Kometen erweckte die Vermuthung, daß der Komet mit dem 1844 von de Vico entdeckten Kometen von nur 5·5 Jahren Umlaufszeit identisch sein könnte. Genauere Berechnungen, welche von L. Schulhof angestellt sind und mit denen die von Chandler ausgeführten übereinstimmen, machten diese Vermuthung zur Gewißheit. Chandler's Elemente lauten:

R. Swift		R. de Vico	
T = 1894 Oct. 12·22540	M. Zt. Berlin	1844 Sept. 2·5	
$\omega = 296^{\circ} \quad 34' \quad 35''$	}	278° 41'	} M. Nequ. 1894·0
$\Omega = 48 \quad 44 \quad 37$		63 49	
$i = 2 \quad 57 \quad 53$		2 55	
$e = 0 \cdot 571895$		0·6174	
$q = 1 \cdot 392019$		1·1864	
U. = 5·863 Jahre.		5·46 J.	

Gegen die dazu gefügten Elemente des Kometen de Vico weichen sie freilich ziemlich stark ab; auch wäre der Komet um mehr als ein Jahr verspätet. Allein der Komet hat in den Jahren 1874 und besonders 1886 sehr starke Jupiterstörungen erlitten, welche seine ursprüngliche Bahn genau in der Weise umändern mußten, die sich in der Abweichung der Elemente und in der Verspätung der Wiederkehr ausspricht. Räthselhaft

ist es allerdings, warum der Komet seit 1844 nie wieder gesehen worden ist, da er doch damals kurze Zeit hindurch selbst mit freiem Auge eben gesehen werden konnte. In den Jahren 1855 und 1866 hätte er nach der Rechnung fast ebenso hell werden müssen. Daß er 1894 so sehr schwach war, rührt von seiner größeren Entfernung von der Sonne und der Erde her; seine Periheldistanz ist beträchtlich größer geworden. Er könnte jetzt im günstigsten Falle überhaupt nur den fünften Theil der Helligkeit von 1844 erreichen. Wahrscheinlich hat bei diesem Kometen schon einige Mal ein Vorgang stattgefunden, der dem Ausleuchten des Kometen Holmes von 1892 (vgl. Jahr. XXIX, S. 49) verwandt ist. Denn auch im Jahre 1678 wurde schon ein Komet beobachtet, den man nach Leverrier's Rechnungen für den de Vico'schen anzusehen hat, und doch ist in der ganzen Zeit bis 1844 keine Spur mehr von diesem merkwürdigen Himmelskörper gesehen worden.

Komet 1895 I, Ende'scher Komet. — Die Wiederkehr des Ende'schen Kometen sollte 1894—95 in fast derselben Bahnlinie erfolgen, wie im Jahre 1861—62. Damals wurde er schon Anfangs October im 9-Zöller der Berliner Sternwarte gesehen; dagegen fanden ihn 1894 nahezu gleichzeitig Perrotin im 28-Zöller zu Nizza und M. Wolf in Heidelberg durch eine photographische Aufnahme an einem 6-zöll. Porträtobjectiv erst am 31. Oct. und Cerulli in Teramo bei Rom am 1. Nov.; alle Beobachter nannten ihn ein schwaches Object. Bald nahm jedoch die Helligkeit zu und bei den letzten Beobachtungen, die um den 20. bis 25. Jan., kurz vor dem Perihel angestellt sind, glich er an Helligkeit Sternen 5. bis 6. Gr., war aber in der hellen Dämmerungszone doch nicht für das bloße Auge sichtbar. In ähnlicher Weise wie an anderen Kometen, hat J. Holetschek in Wien die Helligkeitsänderung genau verfolgt (vgl. Jahrb. XXX, S. 63).¹⁾ In folgender Tabelle geben wir für einige ausgewählte Daten die geschätzten Helligkeitsgrößen m und die nach Formel $m - 5$ ($\log r + \log \Delta$) daraus abgeleiteten Lichtstärken M ; beigelegt ist noch der \log von r (der Distanz von der Sonne, Δ die Distanz von der Erde):

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 237.

1894	log r	m	M	1894/95	log r	m	M
18. Nov.	0.19	12	11.3	31. Dec.	9.95	7.8	8.5
2. Dec.	0.13	10.5	10.1	15. Jan.	9.79	6.6	8.4
17. =	0.05	8.7	3.7	25. =	9.66	5.2	7.9

Die absolute Leuchtkraft hat also erheblich zugenommen, während der Komet sich der Erde näherte. Ähnlich war das Verhalten des Kometen auch in anderen Erscheinungen gewesen.

Nach Backlund¹⁾ lauten die Elemente des Ende'schen Kometen für diese seine 27. beobachtete Erscheinung:

$$\begin{array}{l}
 T = 1895 \text{ Febr. } 4.77481 \text{ M. } 3\text{t. Berlin} \\
 \omega = 183^{\circ} \quad 57' \quad 27.6'' \\
 \Omega_0 = 334 \quad 44 \quad 51.3 \\
 i = 12 \quad 54 \quad 24.5 \\
 e = 0.846229 \\
 q = 0.341072 \\
 \text{Umlaufszeit } 1206.5827 \text{ Tage.}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega_0 \\ i \\ e \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Nequ. } 1895.0$$

Backlund hat im Vorjahre seine Rechnungen über den Lauf des Ende'schen Kometen seit 1819 zum Abschluß gebracht. Es handelte sich dabei um eine möglichst scharfe Berechnung der normalen Planetenstörungen, damit man die bei diesem Kometen allein auftretende anomale Verkürzung der Umlaufszeit rein und fehlerfrei übrig behalten und für sich genauer untersuchen könne. Die Erscheinungen von 1871 bis 1891 gaben, nachdem für die Massen von Mercur und Venus genauere Werthe abgeleitet waren, eine Vergrößerung der mittleren täglichen Bewegung von einem Umlauf zum nächsten um $0.06666''$, entsprechend einer Abnahme der Umlaufszeit von 1.809 Stunden (auf je 1200 Tage). Der für sich behandelte Zeitraum von 1810 bis 1858 lieferte dagegen die stärkere Acceleration $0.10263''$ und die Beschleunigung des Umlaufs um 2.785 Stunden. Gleichzeitig nahm die Excentricität bei je einem Umlauf um $3.84''$ ab, entsprechend der Theorie, daß die Acceleration die Folge eines Widerstandes ist, welchen der Komet auf seinem Laufe erleidet. Die genauere Prüfung der Frage, wie das widerstehende Mittel beschaffen sein müsse, um alle Einzelheiten der unregelmäßigen Bewegung des Kometen Ende zu erklären, führte zunächst zu dem Ergebniß, daß es gegen die

1) Bull. Acad. St. Pétersbourg, Nov. 1894.

Sonne hin nicht dichter werden kann. Nach außen hin, in größeren Abständen von der Sonne, kann seine Dichte aber gleichfalls nicht zunehmen, weil die andern periodischen Kometen keine Spur von Widerstand verrathen haben. Es bliebe daher nur die Annahme localer Stoffansammlungen übrig, deren Vertheilung dann zu ermitteln wäre, wenn unsere Fernrohre den Kometen längs seiner ganzen Bahn zeigen würden, so daß man die Gegend nachweisen könnte, an welcher jener Widerstand eintritt. Von solchen Leistungen sind die heutigen Teleskope noch unendlich weit entfernt; nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft und der Technik kann man nicht einmal die Hoffnung aussprechen, daß das gewünschte Ziel erreicht würde. Es ist schon selten, daß der Komet Encke mehr als drei Monate vor seinem Periheldurchgang aufgefunden wird. Wäre diese Zeit wenigstens 4 bis 5 Monate, dann ließe sich prüfen, ob jene abnorme Störung an der Stelle entsteht, an welcher sich die Bahnen des Encke'schen Kometen und des verschollenen Biela'schen kreuzen. Diese Stelle liegt, von der Sonne aus gesehen, in $28^{\circ}30'$ Länge und $9^{\circ}10'$ Breite, im Abstand 1.36; es findet zwar kein directes Zusammentreffen statt, wenn man die Bahnen so annimmt, wie sie in unserem Jahrhundert lagen. Allein die geringste Distanz beträgt nur etwa 0.06 Erdbahnradien oder 24 Mondabstände. Der Biela'sche Komet hat sich getheilt und vielleicht ganz in einen Meteorschwarm aufgelöst. Schon in früheren Jahrhunderten scheint der Zerfall im Gange gewesen zu sein; es sind mehrere Kometen mit ähnlichen Bahnen sowie auch mehrere Sternschnuppenschwärme von gleichem Ausgangspunkt beobachtet worden. Wenn also der Encke'sche Komet auch vielleicht nicht den eigentlichen Bielaschwarm kreuzt, so mag er doch in ungefähr derselben Region mit einem verwandten Strom in Berührung kommen. Einen Planeten werden die dünn gesäten Meteore in seinem Laufe nicht hemmen, anders aber mag es bei einem Kometen der Fall sein. Der eigentliche Bielaschwarm ist noch verhältnißmäßig dicht und bildet so zu sagen noch eine Wolke, die sich erst im Laufe der Zeit in einen längs des ganzen Bahnumfanges vertheilten Sternschnuppenring ausbreiten wird. Denn wir sehen nur in den Jahren die reichen Sternschnuppenregen zu Ende November, in welchen der Bielakomet in der Nähe des Perihels steht. Die verwandten

älteren Ströme mögen sich aber schon hinreichend weit ausgebreitet haben, so daß der Ende'sche Komet bei jedem Umlauf mit ihnen zusammentreffen kann. Unter dem Einfluß der Jupiterstörungen erfährt die Bahn des Bielaschwarmes von Zeit zu Zeit sehr starke Verschiebungen. Es ergibt sich so die Möglichkeit, daß der Ende'sche Komet bald dichtere, bald dünnere Stellen dieses Schwarmes durchschneidet und dann natürlich anderen Widerstand erleidet. Die Erklärung der Nebenumstände der Beschleunigung, namentlich deren Veränderlichkeit, beim Ende'schen Kometen würde also keine Schwierigkeit verursachen, wenn nur nachgewiesen werden könnte, daß sie selbst vom Zusammentreffen des Kometen mit einem Meteorschwarm der Bielagruppe stammt.

Noch in anderer Hinsicht wäre die Beobachtung der Begegnung des Kometen und des Schwarmes wünschenswerth. Der hervorragende englische Astronom J. N. Lockyer hat vor Jahren die Hypothese aufgestellt, daß sich die Sterne aus Sternschnuppenwolken, als welche die Nebelflecke anzusehen seien, durch Verdichtung herausbilden. Das Leuchten der Nebel und der halbentwickelten Sterne führt er auf Zusammenstöße der einzelnen Meteoriten zurück, welche hierbei ins Glühen gerathen, zum Theil auch schmelzen und sich verflüchtigen. Mathematisch läßt sich gegen die Lockyer'sche Theorie nichts einwenden, da nachzuweisen ist, daß ein sich condensirender Meteoritenschwarm sich ebenso verhält wie ein sich verdichtender Gasball; man kann auch dort die Sätze der Gastheorie anwenden. Der Nachweis, daß die Theorie richtig ist, wäre durch Spectralbeobachtungen zu erbringen und diese legt sich Lockyer in einem ihm günstigen Sinne zurecht. Er erklärt die Hauptnebellinie für einen Streifen eines Magnesiumbandes, obwohl alle unabhängigen Beobachter das Gegentheil bewiesen haben und obwohl er selbst keinen Grund angeben kann, weshalb die Wellenlänge nicht genau übereinstimmt. Fast in allen Gestirnspectren glaubt er helle Kohlenstoffbänder wie bei den Kometen zu sehen, ebenfalls im Widerspruch mit den andern Astrophysikern. Namentlich behauptet er dies von den veränderlichen und neuen Sternen. Die periodisch veränderlichen Sterne hält er für doppelte oder auch mehrfache Meteorschwärme, also für noch unentwickelte mehrfache Sterne, die sich umkreisen und im Periastrum mehr

oder weniger durchdringen. Bei den neuen Sternen begegnen sich zwei sonst weit getrennte, nur zufällig sich nahe kommende Schwärme, oder solche Schwärme, die ihre stark excentrische Bahn erst in Hunderten von Jahren durchlaufen. Bei diesen Begegnungen vermehren und verstärken sich die Collisionen der Meteore, die Folge wird sein ein periodisches Zu- und Abnehmen der Helligkeit oder aber ein einmaliges, höchstens in Jahrhunderten wiederholtes Ausleuchten. Was hier für die halbcondensirten Sterne vorausgesetzt wird (denn bewiesen ist die an sich geistreiche Veränderlichkeitstheorie nicht), müßte sich auch beim Encke'schen Kometen geltend machen, das heißt, er müßte um jene Zeit, wo er die Bielabahn kreuzt, für einige Tage eine Lichtverstärkung erfahren. In diesem Falle haben wir also eine Möglichkeit, die Probe auf die Richtigkeit der Lockyer'schen Theorie zu machen, was namentlich die Vertheidiger derselben zu thun verpflichtet wären.

Finsternißkomet vom 16. April 1893. — Dem Jahre 1893 ist noch ein Komet zuzurechnen, der während der totalen Finsterniß vom 16. April sehr nahe bei der Sonne stand und sich auf den Coronaaufnahmen abgebildet hat. Auf den von Schaeberle in Chile gemachten Aufnahmen ist er recht deutlich, auf den in Brasilien gewonnenen Bildern ist er schon schwächer und auf den in Westafrika gelungenen Photographien ist er sehr matt. Die Distanz des Kopfes vom Sonnencentrum war auf den Platten der drei Stationen: 40'0" bzw. 49'4" und 61'8". Diese Ortsänderung kann als sicherster Beweis für die kometarische Natur des Objectes gelten. Für eine Bahnberechnung ist sie allerdings unzureichend. Der Komet Schaeberle muß daher unter die „verlorenen“ Kometen gezählt werden.

Ältere Kometen. — Den Kometen 1851 III hat R. Spitaler in Prag neu berechnet.¹⁾ Der Komet bot insofern eine interessante Erscheinung, als seine Helligkeit im September 1851 rasch abnahm, während sie nach der gewöhnlichen Formel sich hätte verdoppeln sollen. Der Komet schien sich vor den Augen der Beobachter aufzulösen. Die endgültigen Elemente sind:

1) Wiener Denkschriften Bd. 61.

$$\begin{array}{l}
 T = 1851 \text{ Aug. } 26.28302 \text{ M. Zt. Berlin} \\
 \omega = 87^{\circ} 17' 4.5'' \\
 \Omega = 223 \quad 40 \quad 21.2 \\
 i = 38 \quad 12 \quad 57.5 \\
 q = 0.9817527
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Nequ. } 1851.0$$

Komet 1873 V, am 23. Aug. jenes Jahres von P. Henry in Paris entdeckt, Anfangs September so hell, daß er mit freiem Auge zu sehen war, blieb von Mitte September an in den Sonnenstrahlen verborgen und wurde später nur noch einmal am 28. Nov. von J. Palisa in Pola beobachtet. Wird diese letzte Position als genau betrachtet, dann muß man die Bahn des Kometen nach der definitiven Berechnung von H. Kreuz¹⁾ als elliptisch ansehen, mit der freilich sehr langen Umlaufszeit von 54 000 Jahren. Die Elemente lauten:

$$\begin{array}{l}
 T = 1873 \text{ Oct. } 1.80439 \text{ M. Zt. Berlin} \\
 \omega = 233^{\circ} 45' 19.5'' \\
 \Omega = 176 \quad 43 \quad 22.7 \\
 i = 121 \quad 28 \quad 44.5 \\
 e = 0.9997303 \\
 q = 0.3849135
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ e \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Nequ. } 1873.0$$

Komet 1886 II hat, wie im Jahrb. XXIX, S. 55 berichtet wurde, während der Dauer seiner Sichtbarkeit eine hyperbolische Bahncurve beschrieben. Der Berechner, Pfarrer U. Thraen in Dingelstädt, hat nun auch die Ursache nachgewiesen²⁾, von welcher diese bei Kometen so äußerst seltene Bahnform herrührt. Der Komet stand mehrere Jahre lang vor 1886 unter dem störenden Einfluß namentlich des Planeten Saturn und lief vorher wirklich in einer Parabel oder parabelähnlichen Ellipse. Bei der Berechnung der Störungen fand Thraen, daß die Excentricität zu verschiedenen Zeiten folgende Werthe (e) hatte:

t	e	r	Δ_1	Δ_2
1885 Dec. 8	1.000229	2.659	6.648	6.803
1884 Aug. 15	1.000177	7.607	8.037	4.733
1883 April 23	1.000058	11.313	8.698	6.455
1882 Oct. 5	1.000002	12.691	9.386	7.768

Unter r ist die Entfernung des Kometen von der Sonne, unter Δ_1 vom Jupiter, unter Δ_2 vom Saturn angegeben. —

1) Publication Nr. 9 der Sternwarte Kiel S. 19.

2) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 133.

Der Komet wird in Folge dieser Störungen unser Sonnensystem verlassen.

Thraen's Rechnungen waren durch Untersuchungen veranlaßt, welche L. Fabry „über die Wahrscheinlichkeit hyperbolischer Kometen und über den Ursprung der Kometen“ anstellt und in einer umfangreichen Abhandlung¹⁾ veröffentlicht hat. Er gibt erst eine ausführliche Darlegung nebst historischen Bemerkungen über die Arbeiten, welche Laplace, Gauss, Schiaparelli und Seeliger über diese kosmogonisch bedeutungsvolle Frage ausgeführt haben. Dann zeigt er, daß aus dem Weltraum in das Sonnensystem eindringende Körper nur dann Parabeln beschreiben können, wenn die Sonne selbst feststände, und auch in diesem Falle wäre ein Theil der Bahnen ausgesprochene Hyperbeln. Wenn man aber die Eigenbewegung der Sonne berücksichtigt und wenn man die Geschwindigkeit auch nur ganz gering, etwa 7·5 km annimmt — in Wirklichkeit wird sie 2 bis 4 mal so groß sein — so wird die Wahrscheinlichkeit einer parabolischen Bahn so gut wie Null. Für die Kometen folgt hieraus der Schluß, daß sie ursprünglich zur Sonne gehören. Die wenigen hyperbolischen Bahnen, die sicher constatirt sind, die der Kometen 1886 II und 1889 I, widersprechen diesem Satze nicht; denn diese weichen nur in Folge von Störungen von Parabeln oder Ellipsen ab. — Zu ähnlichen Ergebnissen wie Fabry ist auch Prof. v. Neßl in Brünn gelangt²⁾, in dem er, was unerläßlich, die Bewegung der Sonne in Rechnung zog.

Komet 1891 I hat nach der definitiven Berechnung von E. Lamp³⁾ folgende Bahnelemente:

$$\begin{array}{l} T = 1891 \text{ Apr. } 27^{\circ} 55' 821 \text{ M. Zt. Berlin} \\ \omega = 178^{\circ} 45' 20 \cdot 7'' \\ \Omega = 193 \quad 56 \quad 2 \cdot 9 \\ i = 120 \quad 31 \quad 29 \cdot 9 \\ q = 0 \cdot 3978962 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} \text{M. Aequ. } 1891 \cdot 0$$

Die Beobachtungen reichten vom 29. März bis 9. Juli, mit achtwöchentlicher Unterbrechung um die Zeit des Perihelddurchganges.

1) Marseille 1893, 214 Seiten, 4°.

2) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 137.

3) Publication N. 9 der Sternwarte Kiel S. 3.

Komet 1892 V, dessen Umlaufszeit von Porter zu 6.23 Jahren berechnet worden ist (Jahrb. XXX, S. 59), hat nach J. R. Hind folgende Elemente¹⁾:

$$\begin{array}{l} T = 1892 \text{ Dec. } 10.53995 \text{ M. Zt. Berlin} \\ \omega = 169^{\circ} 53' 18.9'' \\ \Omega = 206 \quad 26 \quad 5.7 \\ i = 31 \quad 18 \quad 42.3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{array}} \right\} \text{M. Aequ. } 1892.0$$

$$\begin{array}{l} e = 0.593813 \\ q = 1.434086 \\ \text{Umlaufszeit} = 6.634 \text{ Jahre.} \end{array}$$

Nach diesen Elementen wäre der Komet Mitte 1863 nahe beim Jupiter vorbeigegangen.

Fixsterne.

Entfernung der Fixsterne. — Das beste Mittel, um die Entfernung der Fixsterne wenigstens in ihren verhältnißmäßigen Betrag abschätzen zu können, ist nach den bisherigen Erfahrungen die Eigenbewegung der Sterne. Je rascher ein Stern seinen Ort am Himmel ändert, für desto geringer darf man seine Entfernung halten. Diese Regel hat wenigstens dazu geführt, unter der unendlich großen Zahl von Fixsternen die näheren herauszufinden. Auch bei Sternen einer gewissen Größe, z. B. der ersten, hat man immer kleinere Parallaxen zu erwarten, je kleiner die Geschwindigkeit ist. Gylde n hat auf Grund der bisher bestimmten Sternparallaxen diesen Satz durch eine Formel ausgedrückt²⁾, durch welche man also aus einer gegebenen Bewegung die entsprechende mittlere Parallaxe berechnen kann, d. h. die Parallaxe, welche gleich hellen Sternen von derselben Geschwindigkeit durchschnittlich zukäme. Diese Formel hat er sodann vervollständigt, so daß sie zugleich die verschiedenen Helligkeitsgrößen umfaßt. Für die Sterne ohne merkliche Eigenbewegung ergibt sich folgende Tabelle, in welcher m die Größenklasse, π die mittlere Parallaxe, T die Entfernung ausgedrückt in Lichtjahren angeben; unter π' ist noch die Parallaxe angeführt, welche der Lichtabnahme der Sterne entsprechen würde:

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 109.

2) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 289.

m	π	T	π'	m	π	T	π'
1	0.161''	20	0.147''	5	0.046''	70	0.048''
2	0.123	26	0.108	6	0.032	102	0.033
3	0.091	36	0.091	10	0.006	521	0.005
4	0.065	50	0.067				

Wie man sieht sind π und π' nahezu gleich, die Entfernung der Sterne folgt also im Mittel ihrer Helligkeit, allein letztere ist im Einzelfalle keineswegs ein geeignetes Anzeichen, um darauf eine Vermuthung bezüglich der Parallaxe zu gründen. Dies erkennt man sehr schön aus folgender Gruppierung der Sterne mit bekannter Parallaxe, von welchen Gylde n bei seiner wichtigen Untersuchung ausgegangen ist. Hier bedeutet n die Anzahl der Sterne, p das Mittel der beobachteten Parallaxe, s das Mittel der Eigenbewegungen, m das der Helligkeitsgrößen. Unter p' ist sodann der mit Hilfe der Gylde n'schen Formel berechnete Parallaxenwerth beigelegt, ferner π aus der obigen Tabelle unbewegter Sterne:

	n	p	s	m	p'	π
1)	13	0.197''	0.810''	1.0	0.164	0.161''
2)	17	0.142	0.964	3.54	0.122	0.076
2)	13	0.171	2.590	6.06	0.216	0.031
4)	7	0.251	3.223	8.21	0.228	0.013
5)	6	0.053	0.463	7.47	0.051	0.017

Obwohl die Sterne der 3. Gruppe durchschnittlich mehr als sechs mal schwächer sind als die der 2. Gruppe, also mindestens 2.5 mal weiter entfernt sein sollten, haben sie doch entsprechend ihrer schnelleren Bewegung eine größere Parallaxe. Aus der Vergleichung von p mit p' und π erkennt man aufs klarste den Einfluß der Eigenbewegung und sieht auch, daß die Gylde n'sche Formel der Wahrheit sehr nahe kommt. Wären noch einige neuere Parallaxenbestimmungen von Sternen erster Größe berücksichtigt worden, so wäre in Gruppe 1) $p = 0,17''$ gewesen, fast völlig mit den berechneten p' übereinstimmend.

Die Frage, in welcher Entfernung wir die nächsten Fixsterne zu erwarten haben, hat H. Seeliger mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung untersucht.¹⁾ Nimmt man an, daß die vorhandenen 6600 Sterne 1. bis 6. Größe nicht gruppenweise zusammengehören, sondern nur nach den Gesetzen des Zu-

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 135.

falls vertheilt sind und daß die mittlere Parallaxe der Sterne 6. Größe gleich $0.02''$ ist, dann würde der uns zufällig zunächst stehende Fixstern eine Parallaxe von $0.41''$ besitzen. Rechnet man dagegen mit dem G y l d é n'schen Werth $\pi = 0.032''$ für die unbewegten Sterne 6. Größe, so erhielte man für den nächsten Stern $0.66''$, wozu noch die der etwaigen Eigenbewegung entsprechende Zunahme käme. Thatsächlich hat der, soweit jetzt bekannt, nächste Stern α Centauri bei einer Eigenbewegung von über $3.7''$ eine Parallaxe von $0.75''$, während 61 Cygni, Sirius und einige andere Sterne Parallaxen von rund $0.4''$ zeigen. Darnach scheint, eben mit Rücksicht auf die Bewegung, die Parallaxe der Sterne durchschnittlich kleiner angenommen werden zu sollen, als dies seitens G y l d é n's geschieht. Auch andere Gründe sprechen dafür, daß die mittlere Parallaxe der Sterne erster Größe näher an $0.1''$ als an $0.2''$ (wie bei G y l d é n) liegt.

Die Parallaxe des Algol maasß F. V. Ch a s e mit dem Heliometer zu Newhaven¹⁾ und fand $\pi = 0.036''$, während Ch a n d l e r dafür vor einigen Jahren indirect $0.07''$ abgeleitet hatte (Jahrb. XXVIII, 89). Derselbe schrieb die Schwankungen der Lichtwechselperiode dieses Veränderlichen einer Bewegung um einen Nebensterne zu, welche eine Periode von 130 Jahren umfaßt und einen Bahndurchmesser von $2.7''$ besitzt. Er glaubte auch, in den Meridianbeobachtungen des Algol diese Bewegung angedeutet zu finden, doch wird dem neuerdings von B a u s c h i n g e r energisch widersprochen.

Für den Stern β Cassiopeiae hat S. K o s t i n s k y aus Pulkowaer Beobachtungen von 1891 bis 1893 eine ziemlich beträchtliche Parallaxe, $\pi = 0.135'' \pm 0.028''$ abgeleitet.²⁾ Eine Prüfung von älteren Beobachtungen N y r é n's (1880—81) gab $\pi = 0.167'' \pm 0.072''$. Mit Hilfe der Photographie war B r i t c h a r d zu dem Werthe $0.154'' \pm 0.018''$ gelangt; er hatte dabei die Stellungen von β gegen vier Nachbarsterne gemessen und die Zahlen $0.200''$, $0.128''$, $0.131''$ und $0.157''$ erhalten. Man kann daher $\pi = 0.15''$ als einen recht zuverlässigen Mittelwerth der Parallaxe von β Cassiopeiae betrachten.

1) Astr. Journal Bd. XIV, p. 41.

2) Bull. Acad. St. Pétersbourg 1894, p. 155.

W. Schur hat heliometrisch die Parallaxe des etwas schwierig zu beobachtenden Doppelsterns ψ^5 Aurigae zu $0.106'' \pm 0.054''$ bestimmt.¹⁾

Eigenbewegungen. — Mehrere Sterne mit starker Bewegung hat im Laufe seiner Meridianbeobachtungen B. Peter in Leipzig aufgefunden.²⁾ Die größte Geschwindigkeit besitzt der Stern BD + 10° Nr. 2703, nämlich $0.54''$.

Die stärkste bisher beobachtete Bewegung in der Gesichtslinie hat, wenn man von den spectroscopischen Doppelsternen und den neuen Sternen absieht, der Stern ζ Herculis. Belopolsky bestimmte aus den Linienverschiebungen die Geschwindigkeit zu 70 km, um welche der Stern sich uns in jeder Secunde nähert. Neuerdings hat Deslandres auf einer Pariser Spectralaufnahme die Lage von 6 Linien ausgemessen und die Bewegung gleich 60.4 km erhalten.³⁾ Nach den Potsdamer Beobachtungen gehört die nächstgrößte Geschwindigkeit $+49$ km α Tauri an (Jahrb. XXIX, 71). Uebrigens hat ζ Herculis auch eine ziemlich bedeutende scheinbare Eigenbewegung, nämlich $0.62''$ in einem Jahre. Wäre diese in km ausgedrückt ebenso groß wie die in der Gesichtslinie, dann würde die Parallaxe des Sterns $0.05''$ betragen.

In Folge ihrer Annäherung oder ihrer Entfernung von uns müssen die Sterne im Laufe der Zeit auch ihre Größe, ihre Helligkeit ändern. Je näher uns ein Stern steht, desto beträchtlicher wird die Veränderung des Abstandes auf seine Größe einwirken. Unter den 51 Sternen, deren Bewegung längs der Gesichtslinie in Potsdam bestimmt worden ist, sind 14, deren Parallaxen mehr oder weniger genau ermittelt sind. J. A. C. Dudemans hat für diese Sterne die Zeitdauer bestimmt, welche bis zur vollständigen Zu- oder Abnahme der Helligkeit um eine Zehntelgröße verfließen muß.⁴⁾ Wenn π die Parallaxe in Bogensekunden und b die Abstandsänderung in Meilen pro Secunde ausdrückt, so beträgt jene Zeit bei Sternen, die sich uns nähern $5.9 : \pi b$, für die, welche sich entfernen $6.2 : \pi b$ Jahrtausende. Folgende Tabelle giebt die Resultate:

- 1) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 33.
- 2) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 228.
- 3) Comptes rendus Bd. 119, p. 125.
- 4) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 169.

Stern	π	b	S.	Stern	π	b	S.
β Cassiop.	0.160''	+ 0.7	55.3	Sirius	0.400''	- 2.1	7.0
α Tauri	0.101	+ 6.5	9.4	Procyon	0.341	- 4.0	4.3
α Aurigae	0.095	+ 3.3	17.5	α Gemin.	0.200	- 1.2	24.6
β Gemin.	0.057	+ 0.2	543.4	α Leonis	0.093	- 1.2	52.8
α Cassiop.	0.072	- 2.1	39.4	Arktur	0.016	- 1.0	3700.0
γ "	0.007	- 0.5	1690.0	α Lyrae	0.092	- 2.1	30.6
Polarstern	0.10	- 3.5	16.9	α Aquilae	0.214	- 5.0	5.5

Selbst bei Procyon wäre die Zeit, 4300 Jahre, kaum hinreichend, um historische Documente für eine Größenänderung aufzufinden, ganz abgesehen davon, daß die Größenangaben auch heute noch selten auf 0,1 Größenklasse genau sind. Vor 2000 Jahren wurde der Stern α Hydrae zu der 1. Größe gerechnet, während er jetzt kaum zur 2. gehört. Wollte man seine Lichtabnahme, was auch noch nicht ganz feststeht, für thatsächlich ansehen und ihre Ursache in der Vergrößerung seiner Entfernung von uns suchen, dann müßte bei einem sehr hoch gewählten Werthe für die Parallaxe von 0,5'' die Geschwindigkeit in der Gesichtslinie 60 Meilen in der Secunde betragen. Dann erst könnte er in 2000 Jahren von der 1. auf die 2. Größe herabsinken. Dieses Beispiel zeigt, daß die beobachteten Aenderungen von Sterngrößen nie als bloß scheinbare, durch Distanzänderungen bewirkte, angesehen werden können.

Doppelsterne. — 187 neue Sternpaare hat G. W. Hough am 18 zölligen Refractor der Sternwarte zu Evanston (früher Chicago) entdeckt.¹⁾ Folgendes ist eine Uebersicht über die Distanzen und Größen dieser Sterne:

Distanz	Anzahl	Größen	Anzahl
0.2'' bis 0.5''	19	über 6. Gr.	14
0.5 " 1.0	20	6. bis 7.	40
1 " 2	33	7. " 8.	78
2 " 5	35	8. " 9.	45
5 " 20	67	9. " 10.	10
über 20	13		

Auch auf der südlichen Hemisphäre sind von Sellors (Sydney) einige neue Doppelsterne mit Distanzen von 0,4'' bis 1,8'' entdeckt worden. Darunter befindet sich β Phoenicis, zwei um 0,9'' getrennte Sterne 4. Größe.

1) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 281.

Aus neuen Berechnungen mehrerer Doppelsternbahnen führen wir wieder die wichtigsten Elemente: Umlaufszeit in Jahren, Excentricität und halbe große Ase an, nebst der hypothetischen Parallaxe, die unter der Voraussetzung gleicher Masse des Systems mit der Sonne berechnet ist. In denjenigen Fällen, wo es möglich gewesen ist die Parallaxe durch Messung direct zu bestimmen, haben sich umgekehrt die Massen der betreffenden Sternpare durchschnittlich dreimal so groß ergeben als die Sonnenmasse. Wollte man dieses Verhältniß für alle Doppelsterne gelten lassen, so müßten die folgenden Werthe von π durch rund 1.5 dividirt werden.

Stern	Berechner	U	e	a	π
9 Argus	Glasenapp . . .	23.33	0.668	0.60''	0.073''
μ , Herculis	A. Hall	42.09	0.169	1.36	0.112
OZ 82	J. E. Gore . .	90.54	0.335	0.80	0.040
OZ 224	J. E. Gore . .	96.13	0.579	0.42	0.020
Σ 2729	L. J. J. See .	126.65	0.543	0.70	0.028
Σ 1216	J. E. Gore . .	174.73	0.428	0.64	0.021
η Cassiopeiae	L. Lewis	208.1	0.500	8.45	0.241

Veränderliche Sterne. — Anzuführen sind folgende neu entdeckte Veränderliche:

1) AR. = $19^h 15.1^m$, Decl. = $+37^\circ 37'$ (1855.0), ein rother Stern, der in der Bonner Durchmusterung nicht verzeichnet und von Espin am 16. Sept. 1893 zuerst bemerkt worden ist. Er war damals 9.0 Gr., ebenso am 13. Nov. 1893. Im März und April 1894 war er 8.5. Gr. und hatte ein Spectrum vom IV. Typus, in welchem das Band Nr. 9 (nach Dunér's Bezeichnung) so stark war, daß das Spectrum wie ein Fragment eines solchen ausseh. ¹⁾

2) AR. = $0^h 46.3^m$, Decl. = $+57^\circ 46'$ (1855.0), Nr. 165 in BD $+57^\circ$, ist nach Espin zwischen 8.6. und 9.8. Gr. veränderlich. Farbe roth. ²⁾

3) AR. = $1^h 46.7^m$, Decl. = $+58^\circ 33'$ (1855.0), nicht in der BD., war nach Espin am 16. Aug. 1893 9.3 Gr. und

1) Monthly Notices Bd. LIV, p. 442.

2) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 397.

ist vielleicht identisch mit einem von Holden am 17. Juli 1881 gesehenen schönen rothen Sterne.¹⁾

4) AR. = $17^h 54.3^m$, Decl. = $+58^\circ 14'$ (1900.0), ein sehr rother Stern 8. Gr. mit Spectrum vom IV. Typus, von Espin am 29. Nov. 1894 entdeckt.²⁾

5) AR. = $16^h 1.5^m$, Decl. = $+50^\circ 47'$ (1855.0), BD. + 50^o Nr. 2251 ist nach Espin veränderlich.³⁾

6) Der Stern BD — 14^o Nr. 2893 ist nach Harkness veränderlich zwischen 9.2 und unter 11. Gr. in einer Periode von 2.96 Tagen; ein Maximum hat am 22. März 1892 stattgefunden.⁴⁾

7) AR. = $10^h 28.5^m$, Decl. = $-57^\circ 51'$ (1875.0) schwankt zwischen 7.8. und 8.6. Gr. in einer Periode von 3.637 Tagen, wovon 0.92 Tage auf die Zunahme kommen. Entdeckt von A. W. Roberts, der auch die drei folgenden aufgefunden hat.⁵⁾

8) AR. = $15^h 56.2^m$, Decl. = $-62^\circ 34'$, veränderlich zwischen 7.7. und 8.7. Gr. innerhalb von 2.546 Tagen; Zunahme dauert 0.76 Tage.⁶⁾

9) AR. = $16^h 50.2^m$, Decl. = $-33^\circ 24'$ (1875.0) schwankt in 6.15 Tagen zwischen 6.8. und 7.6. Gr.; die Zunahme dauert 2 Tage.⁷⁾

10) AR. = $14^h 23.6^m$, Decl. = $-59^\circ 20'$ (1875.0) hat ebenfalls eine kurze Periode, 5.54 Tage, in welcher er zwischen 6.7. und 7.6. Gr. veränderlich ist. Auch hier dauert die Zunahme nicht so lange als die Lichtabnahme.⁸⁾

11) AR. = $19^h 0.2^m$, Decl. = $+10^\circ 51'$ (1855.0) ist von Chandler als Veränderlicher erkannt und von Mendell als solcher bestätigt worden; er wird nun als Y Aquilae bezeichnet. Periode 4.986 Tage, Größe zwischen 5.3. und 5.7.⁹⁾

12) Wie der vorige Stern, so ist auch δ Serpentis in

1) Astr. Nachr. Bd. 136, S. 397.

2) Ebendas. Bd. 137, S. 26.

3) Astron. Journal Bd. XIV, d. 111.

4) Ebendas. p. 160.

5) Ebendas. p. 7.

6) Ebendas. p. 110.

7) Ebendas. p. 120.

8) Ebendas. p. 135 u. 160.

der Potsdamer „photometrischen Durchmusterung“ von Müller und Kempf, einem grundlegenden Werke über die Sternhelligkeiten, von dem 1894 der erste Theil erschienen ist, als muthmaßlich veränderlich gekennzeichnet. P. S. Wendell hat darauf hin den Stern überwacht und in der That einen Lichtwechsel zwischen 5.0. bis 5.7. Gr. constatirt, dessen Periode 8.7 Tage währt. Die Lichtcurve hat viele Aehnlichkeit mit der von β Lyrae, also zwei Maxima und zwei ungleich helle Minima.¹⁾

13) AR. = $19^h 3.4^m$, Decl. = $+ 29^\circ 26'$ (1855.0) von Th. D. Anderson am 11. Sept. 1891 als Stern 9.1. Gr. aufgefunden und nach den Photographien der Harvardsternwarte in Minimum schwächer als 12. Gr.²⁾

14) AR = $20^h 7.5^m$, Decl. = $- 6^\circ 35'$ (1855.0) nach de Ball und Holetschek veränderlich zwischen 9. und unter 11. Gr.³⁾

15) AR. = $23^h 54.7^m$, Decl. = $- 15^\circ 29'$ (1855.0), in der Bonner Durchmusterung 9. Gr., war nach A. Skinner (Washington) im Nov. 1894 nur 12.—13. Gr.; Mr. Paul beobachtete bis Ende Januar eine Zunahme um drei Größenklassen.⁴⁾

16) AR. = $9^h 28.9^m$, Decl. = $- 14^\circ 3'$ (1855.0) und

17) AR. = $20^h 47.0^m$, Decl. = $+ 46^\circ 48'$ (1855.0) sind nach Parfhurst sicher variabel; sie erhalten die Bezeichnung X Hydrac bezw. RZ Cygni.⁵⁾

18) AR. = $8^h 49.8^m$, Decl. = $+ 17^\circ 37'$ (1900.0) roth, Spectrum des IV. Typus, 6.3. bis 7.8. Gr. Entdecker Espin.⁶⁾

19)—25) Sieben südliche Veränderliche, entdeckt an ihrem eigenthümlichen Spectrum (helle Wasserstofflinien) von Mrs. Fleming auf den Spectralausnahmen der Harvardstation in Peru.⁷⁾

Z Herculis. — In der schon erwähnten Potsdamer

1) Astron. Journal Bd. XIV, p. 150.

2) Astron. Nachr. Bd. 137, S. 235.

3) Ebendas. S. 73.

4) Astron. Journal Bd. XV, p. 48.

5) Ebendas. p. 32.

6) Astroph. Journal Bd. I p. 351.

7) Astronomy and Astrophysics, Bd. 13, S. 501; Astron. Nachr. Bd. 137, S. 71.

„photometrischen Durchmusterung“ ist bei dem Stern BD + 15⁰ Nr. 3311, dessen Ort für 1900·0 AR. = 17^h 3·6^m, Decl. = + 15⁰ 9' ist, bemerkt, daß die beobachteten Größen auf Veränderlichkeit hinweisen. Auf diese Anmerkung hin haben gleichzeitig S. E. Chandler in Cambridge (Am.) und E. Hartwig in Bamberg den Stern dauernd verfolgt und bald erkannt, daß er zu den interessanten Veränderlichen vom Algoltypus gehört. Sehr rasch wurde man aber auch gewahr, daß der Lichtwechsel ähnlich vor sich geht, wie bei Y Cygni, daß nämlich eine kürzere und eine längere Periode mit einander abwechseln (Jahrb. XXVIII, S. 93). N. E. Dunér hat die ihm bekannt gewordenen, sowie seine eigenen Beobachtungen dieses Veränderlichen benützt, um die Variabilität in ihrem Verlauf und in ihren wahrscheinlichen Ursachen zu ergründen.¹⁾ Nachdem einmal durch die spectroscopischen Beobachtungen an Algol festgestellt war, daß die Minima bei den Veränderlichen dieses Typus durch die Verdeckung eines Sterns durch einen sehr nahe stehenden Begleiter hervorgerufen werden, daß diese Sterne also enge Doppelsterne sind, deren Bahnen mit der Gesichtslinie fast genau zusammenfallen, so konnte auch für Z Herculis die Duplicität sofort vorausgesetzt werden. Der Lichtwechsel bei solchen Sternen muß nun sich verschieden gestalten, je nachdem einer der Componenten ebenso hell als der andere, schwächer oder ganz dunkel ist. Im dritten Fall werden wir nur ein Minimum während eines Umlaufes beobachten, in den zwei anderen Fällen dagegen zwei Minima, bei denen die Größe gleich oder ungleich sein kann. Gleiche Minima werden eintreten, wenn die Componenten gleich hell und von gleichem Durchmesser sind und eine Kreisbahn beschreiben; andernfalls werden die Minima meistens ungleich ausfallen. Der erstere Fall liegt ungefähr bei Y Cygni vor, obwohl die Bahn etwas, aber nicht sehr elliptisch ist. Bei Z Herculis dagegen ist die Helligkeit im Hauptminimum nur 8·05 Gr., im Nebenminimum 7·35 Gr. An Durchmesser dürften, wie sich aus der Form der Lichtcurve entscheiden läßt, die zwei Componenten nicht erheblich verschieden sein, allein die Leuchtkraft ist sehr ungleich, der eine Stern muß doppelt so hell glänzen als der

1) Astrophys. Journ. Bd. 1, p. 285.

andere. Die ungleiche Dauer der zwei Halbperioden beweist, daß die Bahn, welche ein Stern um den andern beschreibt, elliptisch ist. Auch dauert beim Hauptminimum, wo also der hellere Stern verdeckt und nur der schwächere sichtbar ist, die Lichtverminderung 6.6 Stunden, beim Nebenminimum, wo der helle Stern vor dem schwächeren steht, nur 4.0 Stunden, die Sterne stehen sich dort näher als hier. Diese Verhältnisse ermöglichen es, die Excentricität abzuschätzen. Dunér findet für sie den Werth $e = 0.25$ und ist der Ansicht, daß sie zwischen 0.2 und 0.3 liegen muß. Die Bahnaxe bildet mit der Gesichtslinie einen Winkel von 4° ; vom Hauptminimum zum Nebenminimum gehen die Componenten durch das Periastrum, es verstreichen nur 1.951 Tage, während sie im zweiten Theil der Periode, also bis zum nächsten Hauptminimum, durch das Apastrum laufen. Die ganze Periode dauert 3.99201 Tage = 3 Tage 23 Stunden 48 Min. 30 Sec. Der gegenseitige Abstand der Componenten ist bei ihrer mittleren Entfernung sechs-mal so groß als ihre Durchmesser sind.

Der von E. Kay Woods im Jahre 1893 entdeckte Veränderliche S Velorum (AR. = $9^{\text{h}} 28.5^{\text{m}}$, Decl. = $-44^{\circ} 39'$ für 1875.0, Nr. 9 im Jahrb. XXX, S. 79), der ebenfalls dem Algoltypus angehört, bei uns aber nicht sichtbar ist, wurde von A. W. Roberts genauer studirt.¹⁾ Seine Helligkeit bleibt 5 Tage 7 Stunden lang constant 7.85 Gr., nimmt dann $4^{\text{h}} 18^{\text{m}}$ lang ab bis auf 9.25 Gr., die er volle $6^{\text{h}} 35^{\text{m}}$ hindurch innehält, um dann wieder in $4^{\text{h}} 18^{\text{m}}$ zu seinem vollen Licht anzusteigen. Die ganze Periode dauert 5 Tage $22^{\text{h}} 22, 4^{\text{m}}$. Die geringe Helligkeit und die lange Dauer des Minimums lassen sich nur so erklären, daß ein kleiner aber heller Körper durch einen viel größeren aber schwachen $6\frac{1}{2}$ Stunden lang vollständig verdeckt wird. Findet diese Verdeckung central statt, dann müssen die Durchmesser der Componenten sich wie 4 zu 10 verhalten. Der Abstand der Mittelpunkte ist nur etwa doppelt so groß als der Durchmesser des größeren Sterns. — Der große Körper wäre als Stern 9.25 Gr., der kleine als ein solcher 8.2 Gr. zu denken. Steht der kleine vor dem großen Körper, so verdeckt er nach obigem Durchmesserverhältniß nur

1) Astr. Journal Bd. XIV, p. 113.

ein Sechstel von dessen Oberfläche, wodurch eine Lichtverminderung um nur 0.05 Gr. also nur durch die besten Beobachtungen nachweisbar, entstehen könnte.

Im August 1893 bemerkte Parkhurst, daß der Stern Nr. 2970 in $+20^{\circ}$ der Bonner Durchmusterung (AR. = $14^{\text{h}} 17.4^{\text{m}}$, Decl. = $+20^{\circ} 15'$ für 1900.0) in kurzer Periode veränderlich ist. P. S. Wendell konnte am 29. April 1894 ein Minimum dieses Sterns beobachten¹⁾, das in Verbindung mit anderen Wahrnehmungen die Periodendauer 2.6052 Tage liefert. Der Stern ist im Maximum 8.1 Gr., im Minimum 8.9 Gr. und gehört ebenfalls zum Algoltypus. Seine Bezeichnung ist Y Bootis.

Für den Stern Y Cygni giebt Dunér neue Werthe der Periode²⁾: Die Minima der geraden Reihe folgen sich in je 2.996472 Tagen, die der ungeraden Reihe in 2.996188 Tagen; die Differenz von 25^{s} rührt von der Verschiebung der großen Bahnaxe her, deren Ursache entweder in der Existenz eines dritten Körpers oder in der Wirkung der Abplattung oder sonstigen Deformation der zwei Componenten zu suchen ist.

Spectraluntersuchungen an veränderlichen Sternen. — Am 30 zöll. Refractor in Pulkowa hat Belopolsky Spectralaufnahmen des veränderlichen Sterns δ Cephei gemacht und in den Spectren die Verschiebungen der Linien 441.05 und 440.5μ gegen die Linien des Vergleichspectrums gemessen.³⁾ Die Lage der Linien war periodisch veränderlich, also muß es auch die Bewegung des Sterns längs der Gesichtslinie sein, mit andern Worten, wir haben hier wie beim Algol ein Doppelsternsystem vor uns. Die Bahngeschwindigkeit beträgt 2.7 g. Meilen, die Excentricität muß ziemlich groß (0.46) sein. Die Geschwindigkeitsänderung verläuft fast genau parallel der Lichtwechselcurve, der Umlauf ist gleich der Lichtperiode (5.37 Tage).

Ueber das Spectrum von β Lyrae wurden auch von H. E. Vogel in Potsdam eingehende Untersuchungen angestellt.⁴⁾

1) Astr. Journal Bd. XIV, p. 109.

2) Astr. Nachr. Bd. 135, S. 241.

3) Ebendas. Bd. 136, S. 281.

4) Sitzungsberichte Akad. Berlin 1894, S. 115.

Am 13 zöll. Refractor wurde die Spectralregion zwischen 380 und 450 $\mu\mu$ aufgenommen. Hier erscheinen die Wasserstofflinien $H\zeta$ bis $H\xi$ als breite, meist gut begrenzte Absorptionsstreifen. Daneben sind auch helle Linien vorhanden und zwar nicht bloß dann, wenn β im Maximum seiner Helligkeit steht; sie sind um die Zeit des Hauptminimums am auffallendsten, wahrscheinlich in Folge der Contrastwirkung, indem sie sich gegen das in dieser Phase jedesmal sehr schwach erscheinende continuirliche Spectrum besser abheben. Sie stehen dann auf der nach Roth hin' gelegenen Seite der sehr stark hervortretenden Absorptionslinien und behalten diese Stellung noch beim ersten Maximum bei, wo nur die dunkeln Linien weniger deutlich geworden sind. Beim Nebenminimum werden die dunkeln Linien von den hellen überlagert, ebenso beim zweiten Maximum und erscheinen dann schmal mit glänzenden Rändern. Am besten ließen sich diese Veränderungen an $H\zeta$, der hellsten Linie in der untersuchten Spectralregion, verfolgen. Beim ersten Minimum stand die helle Linie neben der dunkeln nach Roth hin verschoben; doch zeigen einige um diese Phase gemachte Aufnahmen auch an der Seite nach Violett zu eine helle, aber sehr schmale Linie; namentlich ist dies auch zur Zeit des ersten Maximums der Fall, wie auch schon Belopolsky beobachtet hat. Nachher scheint die helle Linie sich allmählich so zu verschieben, daß sie um das zweite Lichtminimum des Sterns von der dunkeln Linie in zwei getheilt wird, von denen die gegen Violett liegende gewöhnlich nicht so breit ist als die andere Componente. Nur beim zweiten Maximum war die Componente auf der violetten Seite etwas breiter als die gegen Roth gelegene. Auf der rothen Seite der hellen, alsdann doppelten Linie wird zur Zeit des Nebenminimums eine schwache Absorptionslinie sichtbar, die beim zweiten Maximum sehr deutlich und für diese Phase charakteristisch ist. Der Uebergang zum Hauptminimum findet im Spectrum beinahe plötzlich statt. Diese Aenderungen scheinen aber nicht immer dem Lichtwechsel parallel zu verlaufen; es sind auch erhebliche Abweichungen beobachtet worden.

Die Breite der hellen Linie $H\zeta$ schwankte zwischen 0.72 $\mu\mu$, um die Zeit, wenn sie doppelt erschien und 0.24 $\mu\mu$, wenn sie nur als einfache Linie auf der einen Seite der dunkeln

Linie zu stehen schien, welche letztere eine Breite von 0.16 bis 0.24 $\mu\mu$ besaß. Nimmt man an, daß ein Stern mit einem die hellen Linien zeigenden Spectrum um einen andern mit Absorptionsspectrum läuft, so müßte man aus der Größe der Verschiebung der hellen gegen die dunkle Linie folgern, daß die relative Geschwindigkeit der Sterne, wenn sie am größten ist, auf etwa 300 km steigt. Da sie zu andern Zeiten erheblich geringer ist, so muß die Bahn, die der eine Körper um den andern beschreibt, ziemlich stark elliptisch sein.

J. N. Lockyer, der ebenfalls das Spectrum von β Lyrae zum Gegenstand vieler Beobachtungen gemacht hat, stellt in einem vorläufigen Berichte¹⁾ folgende Sätze über die wahrgenommenen Aenderungen auf:

1. Gleichen Phasen des Lichtwechsels entspricht gleiches Aussehen des Spectrums.

2. Im Uebrigen treten periodische Aenderungen der relativen Intensitäten der Linien, periodische Verdoppelungen einiger dunkeln Linien, sowie Verschiebungen der hellen gegen die dunkeln Linien ein.

3. Es müssen zwei Körper vorhanden sein, in deren Spectren sich dunkle Linien finden.

4. Dieselben bewegen sich um ihren gemeinsamen Schwerpunkt in Bahnen, in welchen sie eine relative Maximalgeschwindigkeit von 250 km erreichen, wobei natürlich nur die in die Gesichtslinie fallende Bewegungscomponente in Betracht kommt.

5. Die Spectra der zwei Sterne gehören verschiedenen Typen (Gruppen) an; Lockyer vergleicht sie mit Rigel und Bellatrix (β und γ Orionis). Nur die gemeinsamen Linien, namentlich die Wasserstofflinien können sich verdoppeln, die übrigen bleiben immer einfach.

6. Bei den Minimis, die indessen keine vollständigen Bedeckungen des einen Sterns durch den andern darstellen, tritt jedesmal eines der Spectra stark zurück.

7. Die hellen Linien zeigen die Bewegungen des Sterns vom Typus Bellatrix an und haben gegen die dunkeln, diesem Stern zugehörenden Linien constante Lage.

8. In den Minimis sollten die hellen Linien am deut-

1) Proceedings Roy. Society Bd. LVI, p. 278.

lichsten erscheinen, weil hier das continuirliche Spectrum weniger hell ist. Dies stimmt auch einigermaßen für das Hauptminimum, wogegen beim Nebenminimum das Maximum der Helligkeit um einen halben Tag verspätet einzutreten scheint.

Der Lichtwechsel selbst, den β Lyrae in einer Periode von 12.9 Tagen erleidet, war vor vierzig Jahren von Argelander gründlich untersucht worden, der sehr sorgfältig die Art des Wechsels, die Form der Lichtcurve, sowie die Dauer der Periode bestimmt hat. Er hatte auch schon erkannt, daß die Periode langsam zunimmt und zwar je um 0.62 Secunden (in hundert Jahren etwa eine halbe Stunde); spätere Beobachtungen namentlich von Schönfeld und Reed haben diese Zunahme bestätigt. Meist beschränken sich die neueren Beobachtungen dieses so interessanten Sterns auf die Epochen des Hauptminimums. Dagegen hat Plafmann in Warendorf in den letzten Jahren seit 1888 zahlreiche Helligkeitsvergleiche von β Lyrae mit drei Nachbarsternen in allen Phasen ausgeführt, die sich durch vorzügliche Genauigkeit, sowie durch eine vollkommene Gleichförmigkeit der Methode während des genannten Zeitraumes auszeichnen. E. Lindemann in Pulkowa hat dieses werthvolle Material verwendet¹⁾ und daraus die Lichtcurve des Sterns neu abgeleitet, wobei sich mit großer Sicherheit merkwürdige Veränderungen gegen die Argelander'sche Curve ergeben. Rechnet man vom Hauptminimum an, so findet man die Zeit des ersten Maximums nach 3.5 Tagen, 10 Stunden später als es nach Argelander eintreten sollte; das Nebenminimum findet nach 6.65 Tagen statt, ebenfalls verspätet und zwar um 6.6 Stunden. Das zweite Maximum folgt nach Plafmann 9.7 Tage auf das erste Minimum, nach Argelander 9.52 Tage. Die ganze Lichtcurve erscheint somit auf spätere Zeiten verschoben. Dabei sind die Maxima jetzt um etwa 0.3 Größenklassen schwächer als zur Zeit von Argelander's Beobachtungen. Die Zunahme der Helligkeit vom Hauptminimum an ist jetzt weniger rasch wie ehemals, das Umgekehrte gilt für die Abnahme. Lindemann weist auf den interessanten Umstand hin, daß Schönfeld's Beobachtungen

1) Mélanges math.-astron. Acad. St. Pétersbourg Bd. VII, p. 477.

in den Jahren 1865—1868 schon den Uebergang der alten Lichtcurve zur jetzigen andeuten. — Weitere Beobachtungen von β Lyrae hat Pannkoek in Leiden in den Jahren 1892 und 1893 angestellt. Nach Lindemann's Untersuchung bestätigen sie die Veränderung der Lichtcurve und geben auch ihrerseits eine Verspätung des ersten Maximums um 7 Stunden. — Wir können noch eine andere Reihe Helligkeitschätzungen anführen, welche W. Schur in den Jahren 1878—1885 in Straßburg gemacht und neuerdings veröffentlicht hat.¹⁾ In der darauf gegründeten Lichtcurve bleibt in den ersten drei Tagen die Helligkeit gleichfalls hinter der zurück, welche nach Argelander stattfinden sollte, die Lichtcurve steigt also langsamer an und erreicht das 1. Maximum um etwa 8 Stunden später. Auffällig ist auch eine Verminderung der Helligkeit beim Nebenminimum im Vergleich zu früheren Angaben. Die von Schur verbesserte Formel der Periode, gültig für die Epoche E_0 gleich 1855 Jan. 6, 15^h 28^m 0^s mittl. Zeit Bonn, lautet:

$$E_0 + 12 \text{ Tage } 21^h 47^m 23.72^s. E + 0.315938^s. E_2 - 0.00001211^s. E_3.$$

Als ein Doppelstern von ähnlicher Art wie β Lyrae sollte nach den Spectralausnahmen, welche J. N. Lockyer vom Nov. 1888 bis Nov. 1894 gemacht hat, der Stern γ Cassiopeiae betrachtet werden.²⁾ Aus früheren Beobachtungen schien zu folgen, daß die im Spectrum dieses Sterns auftretenden hellen Linien, nämlich die Wasserstofflinien und besonders die Heliumlinie D_3 zuweilen unsichtbar seien. Andererseits hat Keeler während einer längeren Beobachtungsreihe im Jahre 1889 keine Spectraländerungen constatiren können. Lockyer hat nun aus der Untersuchung seiner Ausnahmen folgende Schlüsse gezogen:

1. Helle Wasserstofflinien sind stets im Spectrum vorhanden, nur sind bei ungünstigen Umständen die Linien $H\epsilon$ und $H\zeta$ nicht zu erkennen. Deshalb erklärt sich die zeitweilige Unsichtbarkeit der anderen Linien $H\beta$, $H\gamma$ und $H\delta$ bei älteren Beobachtungen wohl ebenfalls durch unvollkommene Luftzustände.

2. Außer den Hydrogenlinien treten noch andere helle

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 325.

2) Proceedings Royal Soc. London, Bd. LVII, p. 173.

Linien auf, die aber gleichfalls stark durch den Luftzustand beeinflusst werden. Die Wellenlängen von zweien derselben sind 438.4 und 446.5 $\mu\mu$, während sie im Spectrum von β Lyrae 438.8 und 447.1 sind. Die Differenz wird von Lockyer auf eine rasche Eigenbewegung des Sterns γ Cass. längs der Gesichtslinie zurückgeführt. An der normalen Position stehen dunkle Linien.

3. Intensitätsänderungen sind an den hellen Linien auf den vorhandenen Aufnahmen nicht zu bemerken.

4. Bei den mit starker Dispersion (seit Mai 1892) gemachten Aufnahmen erscheinen die hellen Wasserstofflinien doppelt, was bei $H\gamma$ und $H\delta$ gewöhnlich am besten zu erkennen ist. Bei $H\epsilon$ macht die Nähe einiger anderen Linien die Wahrnehmung der Duplicität schwieriger.

5. Die Trennung der Doppellinien ist seit 2.5 Jahren unverändert geblieben; eine Bahnbewegung ist also nicht zu erkennen.

6. Der Betrag dieser Trennung würde für die zwei hypothetischen Componenten von γ Cass. eine relative Geschwindigkeit von 185 km liefern.

7. Die hellen Wasserstofflinien überlagern breite dunkle Bänder.

8. Auch einige andere dunkle Bänder sind im Spectrum noch zu erkennen und zum Theil früher schon von Keeler beobachtet worden.

9. Sie sind nach Lockyer denen der s. g. Orionsterne analog. Die am meisten charakteristische Linie der letzteren ist die Linie 447.1 $\mu\mu$.

Die Sterne des fünften Typus, von denen die drei ersten 1867 von E. Wolf und Rayet im Schwan entdeckt worden sind und deren Zahl jetzt schon über 70 beträgt, sind von W. W. Campbell auf der Licksternwarte spectroscopisch untersucht worden¹⁾, soweit sie überhaupt an diesem Observatorium gesehen werden können. Der hellste Stern dieser Classe, γ Argus, kommt nur 6° über den Horizont; über sein

1) Astronomy and Astrophysics Bd. 13, p. 448.

Spectrum wurde im vorigen Jahre berichtet (XXX, 91), ebenso über den Stern Nr. 3639 in BD + 30°, der bei verbreitertem Spectroskopspalt als kleine Wasserstoffscheibe erscheint (XXX, 89). Derselbe weicht auch sonst etwas von den Sternen des V. Typus ab und wäre einer besonderen Unterabtheilung einzureihen. Die Wolf-Rayet-Sterne zeichnen sich in ihren Spectren durch das Vorkommen von breiten hellen Bändern mit den Wellenlängen 469, 465, 463 und 462 $\mu\mu$ aus. Bei den verschiedenen Sternen ist meist nur eines dieser Bänder besonders intensiv, selten zwei oder noch mehr. Es kommt aber vor, daß mehrere in ein sehr breites Band von unsicher bestimmbarer Wellenlänge verschwimmen. Bei mehreren Sternen sind auch die einzelnen Bänder schmal und daher deutlich von einander getrennt zu sehen. Es entsteht somit eine große Mannigfaltigkeit im Anblick dieser Spectra. Campbell hat durch sorgfältige Messungen die Wellenlängen der Linien und Bänder im optisch sichtbaren und im photographischen Theile des Spectrums bestimmt. Die Identificirung mit Linien chemischer Elemente oder mit den Linien in den Spectren anderer Himmelsobjecte wird von Campbell als eine verwickelte Aufgabe bezeichnet. In der folgenden Tabelle¹⁾ sind die einzelnen Linien aufgeführt und, wenn sehr intensiv, mit hh, wenn von mittlerer Helligkeit, mit h bezeichnet. Dann ist der chemische Charakter angegeben. Die folgenden Buchstaben deuten an, daß eine Linie im Spectrum der Sonnenschromosphäre (C), bei der Nova Aurigae (A), bei Gasnebeln (N), in den Orionsternen (O) oder bei β Lyrae (L) nachgewiesen ist. Nimmt man die überall vorhandenen Wasserstofflinien H α bis H δ und die Heliumlinie D₃ (die bei Nova Aurigae fehlte) aus, so bleiben nur ganz wenige Coincidenzen mit je einer der angeführten Spectralarten übrig, so daß man diese Sterne einstweilen als isolirt dastehend ansehen muß. Deshalb ist es auch berechtigt, daß Pickering sie in einen neuen, V. Typus zusammengefaßt hat, wenn man nicht gerade verlangen will, daß die Classificirung von Sternspectren als Ausdruck einer Entwicklungshypothese gelten soll.

1) Aus Naturw. Absh. Bd. 9, S. 442.

656.4	H α , C, A, N	451.7	h
587.7	h, D $_3$, C, N, O, L	450.9	hh, A, L
584.8		450.4	h
581.3	hh	449.3	Fe, C, A
569.3	hh	448.0	h, Mg, C, A, O, L
559.3	h	447.3	h, C, A, N, O, L
547.2	h	446.6	h
541.2	hh, N	445.7	
528.4	Fe, C, A	444.2	hh, Fe, C, A
525.0		441.6	A, O
513.1		438.9	h, N, O, L
502.0	Fe, C, A, O, L?	436.9	
494.0		434.1	hh, H γ , C, A, N, O, L
486.2	hh, H β , C, A, O, N, L	433.4	
478.7		431.8	A
468.8	hh, N, O	427.3	
465.2	hh, O, L	426.0	A
463.6	h	422.8	A, N, O
462.6	h, Fe?, C, A? L	420	
461.5		410.2	hh, H δ , C, A, N, O, L
459.6		406.3	h, A, N, O, L
455.5	Fe, C, A, L	402.3	N, O, L
454.1	hh, O, L		

Die Temperatur an den Oberflächen von Sternen und der Sonne ist auf Grund von sehr interessanten Beobachtungen über das Verhalten gewisser Magnesiumlinien durch J. Scheiner¹⁾ und J. E. Keeler²⁾ wenigstens annähernd ermittelt worden. Scheiner fand, daß die Linie 448.2 $\mu\mu$ im künstlichen Magnesiumspectrum sehr breit und stark erscheint, wenn man dieses durch den elektrischen Funken erzeugt. Brennendes Magnesium sowie Magnesiumdampf im Bogenlicht zeigen sie nicht. Das umgekehrte Verhalten zeigt die Magnesiumlinie 435 $\mu\mu$. Die erstgenannte Linie ist nun bei den Sternen des I. Spectraltypus am intensivsten und breitesten, im Sonnenspectrum schwach und in manchen Sternen vom II. Typus überhaupt nicht mehr zu erkennen. Sie scheint abzunehmen, je mehr sich ein Spectrum dem III. Typus nähert. Im Gegensatz dazu ist die Linie 435 bei den Sternen des III. Typus stark, bei denen des I. Typus fehlt sie. Auf der Oberfläche der Sterne vom I. Typus muß demnach mindestens die Temperatur des elektrischen Funkens herrschen,

1) Sitzungsberichte Akad. Berlin 1894, S. 257.

2) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 660.

deren obere Grenze auf etwa 15000° C geschätzt wird, während sie beim III. Typus der des Bogenlichts ähnlich sein wird. Unsere Sonne, als dem II. Typus angehörend, würde eine mittlere Stellung erhalten, wie das auch der Vogel'schen Theorie der Sternentwicklung entsprechen und durch die im Abschnitt „Sonne“ erwähnten Untersuchungen von Wilson und Gray bestätigt sein würde. Keeler weist darauf hin, daß sich in den Sternspectren auch bei der dreifachen Magnesiumlinie λ noch starke Intensitätsunterschiede zeigen, obwohl sie bei den künstlich erzeugbaren Temperaturen immer gleich bleibt. Sie könnte als Maaß der Wärme auf den sehr heißen Sternen dienen, wo die Linien 448 oder 435 nicht mehr verwendbar sind.

Der neue Stern in Auriga. — Aus den sehr starken Linienverschiebungen, die man im Spectrum dieses Sterns bald nach seinem Ausleuchten im Februar 1892 beobachtet hatte, schloß man auf eine enorme Geschwindigkeit, die viele hundert Kilometer in der Secunde betragen sollte. Man kennt eben keine andere Ursache, welche die Wellenlängen der von einem leuchtenden Körper ausgesandten Lichtstrahlen ändern könnte. Daß die ganze Bewegung in die Gesichtslinie falle, war äußerst unwahrscheinlich. Es hätte sich also auch eine seitliche Bewegung im Laufe der Zeit herausstellen müssen. Allein die Messungen, welche Burnham 1892 im Frühjahr und Barnard seit dem Herbst 1892 bis jetzt ausgeführt haben, beweisen, daß die Nova ihren Ort im Vergleich zu den Nachbarsternen nicht verändert hat.¹⁾ Die Abstände gegen die zwei nächsten helleren Sterne im Nordwesten und Nordosten der Nova (E und F nach Burnhams Bezeichnung) waren:

Zeit	N—E	N—E
1892·1	74·32''	85·05''
1892·8	74·58	84·94
1893·9	74·51	84·91
1894·9	74·66	84·94

Seit Ende 1882 ist die Bewegung jedenfalls verschwindend klein; die Differenzen gegen die ersten Messungen sind offenbar dem Beobachterwechsel zuzuschreiben.

Die Bewegung längs der Gesichtslinie scheint fortwährend kleiner geworden zu sein. Während Campbell im Sept. 1892

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 233.

dafür die Geschwindigkeit von etwa 280 km, im März 1893 noch 111 und im October desselben Jahres kaum 60 km aus den Verschiebungen der Hauptlinien abgeleitet hatte, fand er im Herbst 1894 nur noch 20 km. Die Messungen der Linien $500.6 \mu\mu$ (I) und $495 \mu\mu$ (II) gaben nämlich¹⁾:

7. Sept. 1894 I = — 36 km II = — 18 km

28. Nov. 1894 I = — 15 km II = — 12 km

im Mittel also am 7. Sept. — 27 km, am 28. Nov. — 13 km.

Die Linie *H γ* gab auf einer Aufnahme des Spectrums vom 28. Nov. eine Geschwindigkeit von — 28 km.

An gleicher Stelle theilt Campbell auch die sehr bedeutende Wahrnehmung mit, daß zwei Linien mit den Wellenlängen 436.0 und $575.0 \mu\mu$, welche im Aug. und Sept. 1892 so hell waren wie die Wasserstofflinie *H β* ($486 \mu\mu$), im Jahre 1894 erheblich schwächer waren als diese und anscheinend im Laufe des Jahres noch im Abnehmen begriffen waren. Bei der ersteren ist die Intensität jetzt nur 0.1 , bei der andern 0.3 der von *H β* , jene ist fast unsichtbar geworden. Gerade diese Linien waren es, die man in den Spectren der Nebelflecken, mit denen das der Nova sonst völlig übereinstimmte, nicht kannte. Campbell fand sie dann freilich nachträglich, die Linie 436 auf photographischen Aufnahmen in fünf Nebelspectren, die andere 575 bei sorgfältiger Prüfung durch directe Beobachtung in drei Nebeln, sie waren aber stets sehr schwach. Die Abweichung, welche das Novaspectrum in dieser Beziehung anfangs gezeigt hat, ist also jetzt verschwunden und dieser allmähliche Uebergang beweist besser als alle anderen Beobachtungen, daß man die Nova nun als Nebel zu betrachten hat.

Barnard äußerte sich noch im vorigen Jahre²⁾, daß er die Nova seit dem August 1892 immer als kleinen Nebel gesehen habe; wie er auch das Ocular einstellte, so erhielt er doch nie ein scharfes Scheibchen, während er den Nachbarstern *F* immer durch Focussiren deutlich und scharf sehen konnte. Dagegen constatirte *F. Kenz* in Pulkowa³⁾, als er das Ocular des 15 Zöllers, an dem er die Nova beobachtete, um 3.6 mm herauszog, daß die Nova ebenso scharf begrenzt erschien wie

1) *Astroph. Journal* Bd. I, p. 49.

2) *Astr. Nachr.* Bd. 135, S. 385.

3) *Ebdas.* S. 390.

die umliegenden Sterne. Diesen Versuch machte er am 6. März 1894, fügt aber die Bemerkung hinzu, daß ihm die Nova nie mehr so ausgeprägt neblig erschienen wäre wie im Anfang September 1892. Daraus, daß die Nova in drei Jahren ihren Ort nicht merklich geändert hat (was auch aus den Messungen von Kenz sich ergibt), folgt schon, daß sie sehr weit von uns entfernt ist; wenn nun auch das Spectrum ihren Nebelcharakter beweist, so ist es darum noch nicht erforderlich, daß sie auch groß genug erscheinen müßte, um einen meßbaren Durchmesser zu zeigen.

Die Größe der Nova hat sich im letzten Jahre nicht wesentlich geändert, kleine Schwankungen mögen vorgekommen sein, durchschnittlich erschien sie als Stern 10. Größe.

Für irgend einen Erklärungsversuch der Nova Aurigae ist, wie Campbell hervorhebt¹⁾, die Thatsache von Bedeutung, daß die Nova Normae offenbar den gleichen Vorgang durchgemacht hat. Beide neuen Sterne besaßen zur Zeit ihrer Entdeckung wesentlich dasselbe Spectrum, in welchem helle und dunkle Linien in gleicher Weise und in gleichem Maaße verschoben waren. Sie nahmen beide an Helligkeit ab, beide Spectra verwandelten sich in Nebelspectra. Wahrscheinlich hat die Nova Cygni vom Jahre 1876 dieselbe Geschichte: sie ging aus einem hellen Stern mit einem Spectrum heller und dunkler Linien über in ein schwaches Object, dessen Spectrum eine einzige helle Linie bei 499μ zeigte, zweifellos die Hauptnebellinie, vielleicht auch die zwei Nebellinien 501 und 496 vereinigt. Seit Anwendung des Spectroskopes sind bis jetzt fünf neue Sterne entdeckt worden, wovon drei wesentlich den gleichen Verlauf hatten. (Die Nova 1885 im Andromedanebel verhielt sich ganz abweichend, die Nova Coronae von 1866 ist zu wenig genau studirt). „Es ist klar, daß man also nicht specielle Theorien für jede Nova einzeln aufstellen darf, sondern man muß eine allgemeine Erklärung zu geben suchen.“

Namentlich erledigt sich hiermit die Hypothese, welche H. C. Vogel aufgestellt hat (Jahrb. XXX, 97); denn es ist undenkbar, daß wiederholt in so kurzer Zeit ein Stern in ein fremdes Planetensystem zufällig eindringt und dort die Anordnung des ganzen Systems wie die innere und äußere Be-

1) Astroph. Journal Bd. I, p. 51.

schaffenheit der einzelnen Körper völlig in Unordnung bringt, daß die Bewegungen, die vor der Collision vorhanden waren wie die neu entstehenden jedesmal dieselben sind, daß die Eruptionen die gleiche Stärke haben u. s. w.

Sternhaufen und Nebelflecken.

Die Plejaden. — In früheren Decennien beschränkten sich die Forschungen der Astronomen über diese schöne Sterngruppe fast ausschließlich auf die Ausmessung der gegenseitigen Stellungen eines Theils der darin enthaltenen Sterne. Man hoffte früher oder später Bewegungen der Sterne nachweisen und daraus Schlüsse über die Größe und Anordnung derselben ziehen zu können. Das Interesse an dieser Gruppe hat sich aber wesentlich gesteigert, seitdem die photographische Platte das Vorhandensein ausgebreiteter, mannigfaltig geformter Nebelmassen enthüllt hat, die offenbar in engstem Zusammenhang mit den einzelnen Sternen stehen. Nur wenig war vorher von diesen Nebeln bekannt; *Jeaurat* hat vor hundert Jahren einen Stern als neblig bezeichnet und *W. Tempel* hat vor sechsunddreißig Jahren den kometenartigen *Meropenebel* entdeckt. Auch in der Umgebung der Plejaden finden sich große, aber sehr matte Nebelstreifen, die man nur auf Photographien wahrnehmen kann, welche mit lichtstarken Apparaten von kurzer Brennweite und großem Gesichtsfeld bei sehr langer Ausnahmedauer hergestellt werden. *Barnard* hat eine solche Aufnahme von $10^h 15^m$ Dauer am 6. und 8. Dec. 1893 mit einem 6 zölligen Apparat erhalten¹⁾, auf welcher unmittelbar südlich und nördlich von den Plejaden Nebelstreifen mehrere Grade weit in westöstlicher Richtung sich verfolgen lassen. Ein anderes paralleles Nebelband liegt noch etwa sechs Grad weiter nördlich. *M. Wolf* hat schon vor einigen Jahren Plejadenaufnahmen bei noch längerer Belichtung gewonnen²⁾, welche darthun, daß diese Sterngruppe in einer relativ nebelarmen Gegend liegt, inmitten einer unregelmäßig geformten Höhlung eines der langgestreckten matten Nebelbänder. Durch diesen die Plejaden direct umgebenden leeren Raum ziehen nur einige Nebeläste, welche die Sterngruppe mit den Nebelmassen des

1) *Astr. Nachr.* Bd. 136, S. 193.

2) *Ebendas.* Bd. 137, S. 175.

großen Streifens zu verbinden scheinen. Der Durchmesser der nebelfreien Höhlung beträgt von Ost nach West 6 Grad, von Nord nach Süd etwa die Hälfte.

Unter so manchen anderen Beispielen sind die Plejaden wohl das geeignetste, um durch das Nebeneinander von großen und kleinen Sternen sowie von Nebelmassen zu beweisen, daß die scheinbaren Größen der Sterne nicht als Maaß der Entfernung dienen können und daß auch die Nebelflecken in der eigentlichen Sternregion liegen.

Die Milchstraße kann als ein anderes Beispiel gelten. Mit freiem Auge, im schwach vergrößernden Fernrohre (Kometensucher) oder auf der photographischen Platte betrachtet erscheint sie aus Lichtwolken zusammengesetzt, die sich bei starker Vergrößerung in zahllose große und kleine Sterne auflösen. E. Easton hat an einzelnen Stellen der Milchstraße Zählungen der Sterne vorgenommen, theils mit Hilfe von Sternkatalogen, Karten, photographischen Aufnahmen, theils durch directe Beobachtungen und unter Benützung der von anderen Astronomen (Argelander, Celoria, Herschel, Epstein) ausgeführten Sternzählungen.¹⁾ An denjenigen Stellen der Milchstraße, welche sich durch besonderen Glanz auszeichnen, ist auch die Anzahl der Sterne, zumal der schwächeren unter der 9. Größe, ungewöhnlich groß. Diese Zunahme der Anzahl beschränkt sich aber nicht auf gewisse Größenklassen, die etwa der Entfernung jener verdichteten Stelle von uns entsprechen würden, sondern umfaßt alle Classen, wenn sie auch bei den helleren nicht so auffällig ist. Wir sehen also gewissermaßen einen Sternhaufen von der Art der Plejaden, innerhalb der Milchstraße, und diese selbst setzt sich anscheinend aus lauter derartigen Sterngruppen zusammen. Es ist darnach unzulässig anzunehmen, daß an solchen helleren Stellen die Milchstraße weiter ausgedehnt sei, daß je größer irgendwo die Anzahl der Sterne, desto entfernter die schwächsten Sterne seien. Die hellsten und sternreichsten Gegenden entstehen nicht durch perspectivische Gruppierung von sehr ungleich von uns abstehenden Sternen hintereinander, weil dann die schwächeren Sterne z. B. 14. Gr., als durchschnittlich weiter von uns entfernt, nicht das gleiche Gesetz des Zusammendrängens befolgen

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 81.

würden wie etwa die Sterne 10. Größe. Dann wäre die Milchstraße auch nicht, wie es W. Herschel annahm, eine linsenförmige Sternansammlung, sondern ein wirklicher Sternerring oder ein System von Ringen, wenn sie nicht die Anordnung der Spiralnebel besitzt. Dieses ganze System braucht auch nicht als außerordentlich weit von uns entfernt angesehen zu werden; im Gegentheil ist es wahrscheinlicher, daß die darin enthaltenen Sterne klein sind und physisch einander nahe stehen.

Dasselbe dürfte auch für einzelne Sterngruppen, wie die Plejaden gelten. Denn sollte z. B. unsere Sonne mit ihrer näheren Fixsternumgebung, in welcher die größte Parallaxe noch nicht eine Secunde erreicht, den Anblick der Plejaden in Bezug auf die Zusammendrängung und scheinbare Nähe der Sterne bieten, dann müßte man sie und ihre Umgebung aus solchem Abstände betrachten, daß kein Stern, selbst der helle Sirius nicht, heller als 11. Größe erscheinen könnte. Die ganze Gruppe wäre für das bloße Auge unsichtbar. Wie schon wiederholt bemerkt wurde, läßt sich nur aus der Geschwindigkeit, mit der die Sterne sich am Himmel verschieben, ein ungefährender Schluß auf ihren Abstand von uns ziehen. Die Plejadengruppe legt in hundert Jahren weniger als 10'' zurück; ihre Parallaxe wird wohl schwerlich 0.01'' übersteigen. Bei diesem Werthe müßten sich die Sterne darin durchschnittlich zehnmal näher stehen als die Sterne, welche unsere Sonne umgeben. Daß die Sterne ihre gegenseitige Stellung in den fünfzig Jahren, seit denen Messungen vorliegen, fast absolut nicht geändert haben, ist nach Seeliger¹⁾ nur eine Folge der kugelförmigen Anordnung der Gruppe. Die Anziehungen, die auf einen Stern von den verschiedenen Seiten her ausgeübt werden, heben sich zum großen Theil auf und selbst eine etwa vorhandene Drehung der ganzen Gruppe kann klein und viele Jahrzehnte hindurch unmerklich bleiben. Immerhin würde die Gruppe, gleichgültig ob sie uns nahe oder fern steht, von einem in ihr befindlichen Punkte aus betrachtet, einen glänzenden Anblick darbieten. Denn da der Halbmesser der Gruppe etwa 100 mal kleiner ist als die Entfernung von uns, so würde für einen Stern an der äußeren Grenze die Helligkeit des Centralsterns Alcyone

1) Astr. Nachr. Bd. 137, S. 135.

10000 mal größer sein als für uns, Alcyone würde 1000 mal heller glänzen als unsere Sterne erster Größe, nur 20 mal weniger hell als der Mond im vollen Lichte. Noch manche andere Sterne von ähnlicher Leuchtkraft zieren den Himmel, und selbst die schwächsten, die wir noch im besten Fernrohre wahrnehmen, würden dort für das freie Auge erkennbar sein, wenn nicht die ewige Dämmerung ihre Sichtbarkeit verhindert.

Eine ähnliche Gruppe wie die Plejaden ist die Praeseppe. Auch hier scheinen die gegenseitigen Stellungen der Sterne sich nur äußerst langsam zu ändern, wie eine Vergleichung der vorhandenen Messungen (Winnecke, Jarnall, C. Wolf, Schur) zeigt. Den Hauptunterschied gegen die Plejaden bildet das Fehlen jeglicher Nebelmaterie zwischen den Sternen.

Den Sternhaufen Nr. 3315 Gen. Cat. hat Russell in Sydney mit dem neuen photographischen Refractor dreimal im April 1894 aufgenommen¹⁾ bei einer Dauer von $7\frac{1}{2}$ bzw. $6\frac{3}{4}$ und $6\frac{1}{2}$ Stunden. Die erste Aufnahme enthält in dem Quadratgrad, in welchem der Sternhaufen steht, 12702 Sterne, die zweite, die bei günstigerem Luftzustand erhalten wurde, hat deren 14551, die dritte 10946. Von Nebelmaterie, nach der besonders aufmerksam gesucht wurde, zeigt sich keine Spur, obgleich die Platten sehr empfindlich waren. Herschel hat den Sternhaufen als reich an Sternen 8.—11. Gr. beschrieben, „besonders 10. Gr., deren wenigstens 200 da sein müssen.“ Eine bescheidene Zahl im Vergleich zur vorerwähnten gewaltigen Sternfülle.

J. Roberts hat seine Aufnahmen von Sternhaufen und Nebelflecken eifrig fortgesetzt und hat eine Sammlung von 53 Reproduktionen in schöner Ausführung als ein besonderes Werk herausgegeben.²⁾ Bei diesen mit einem Reflector gemachten Photographien sind die Unterschiede in den Durchmessern der Sternscheibchen von Sternen verschiedener Größenklassen viel geringer als bei Aufnahmen an Refractoren. So fand Knobel, daß auf einer Plejadenaufnahme die Durchmesser der Sterne 6. Gr. nur 4 mal so groß sind als die der Sterne 11. Gr., während auf Photographien von Henry und Trépiéd, die an Refractoren gemacht sind, das Verhältniß

1) Monthly Notices Bd. LIV, p. 380.

2) Photographs of Stars, Star-Clusters and Nebulae.

16 und 20 zu 1 herauskommt. Obwohl die letzteren dem directen Anblick der Sterne ungleicher Größe besser entsprechen, bieten die Roberts'schen Bilder den Vortheil, daß nicht so viele kleine Sterne von den ausgedehnten Scheiben der großen Sterne verdeckt werden, ein Vortheil, der beim Studium der Sternhaufen nicht zu unterschätzen ist.

Einige der neuerdings von Roberts photographirten Nebel mögen hier kurz beschrieben werden. Eine vierstündige Aufnahme der zwei Herschel'schen Nebel I. Classe (d. i. sehr hell) 56 und 57 im Löwen zeigt¹⁾, daß diese zu einer Nebelspirale gehören, von der feine Nebelmassen sich weit nach Süd und nach Nord erstrecken. Die Windungen lösen sich in sternartige Fleckchen auf, der Kern gleicht einem Sterne und zahlreiche Sterne stehen in der Umgebung des Nebels. Der Nebel Herschel I. 200 im kleinen Löwen erscheint auf einer dreistündigen Aufnahme in ähnlicher Form wie der große Andromedanebel mit starker Verdichtung inmitten einer flockigen Nebelmasse.²⁾ Ein Nebel in Argo (S. IV. 39), den Lord Rosse 1848 als planetarischen Nebel von 60" Durchmesser, später als Ringnebel mit drei Sternen im Innern (13. und 16. Gr.) erkannte, ist nach der Photographie in der That ringsförmig. Die drei Sterne, von denen der hellste in der Mitte steht, sind sehr deutlich; auch im Nebel selbst sind mehrere Verdichtungen zu sehen.³⁾ Der Nebel S. I. 156 im Perseus stellt sich auf der Platte mit einem sternartigen Kerne und mit Nebelausläufern nach Ost und West hin dar. Um den Nebel herum stehen zahlreiche kleine Sterne in Reihen und Ketten. Rosse, S. Herschel und Smyth geben als Positionswinkel des längsten Nebeldurchmessers 60° , während er auf der Platte 90° ist. Roberts läßt es zweifelhaft, ob eine so starke Drehung reell oder bloß Folge ungenauer Wahrnehmungen sein könne.⁴⁾ Der Nebel I. 84 ist eine ziemlich gut begrenzte Ellipse mit einem Kern 12. Größe, umschlossen in einigem Abstände von einem größeren Nebelringe, in dem sternartige Verdichtungen stehen. Außerhalb dieses Ringes findet sich ein zweiter symmetrischer

1) Monthly Notices Bd. LIV, p. 136.

2) Ebendas. p. 137.

3) Ebendas. p. 370.

4) Ebendas. p. 371.

Ring und von einem dritten sind noch Spuren zu erkennen. Der erste Ring ist an seiner nordöstlichen Seite deformirt, der zweite in der gleichen Richtung ganz unterbrochen.¹⁾

Barnard hat mit einer nur $1\frac{1}{2}$ zöll. Linse von $3\frac{1}{2}$ Zoll Brennweite, die zu einer Projectionlampe gehörte und ein Feld von 30° im Durchmesser gibt, u. a. zwei Aufnahmen im Orion mit 2 und $1\frac{1}{4}$ Stunde Dauer gemacht.²⁾ Diese zeigen einen großen schwachen Nebelstreifen, der in einem weiten Bogen den großen Orionnebel und die drei Gürtelsterne umzieht. Der südlichste Punkt liegt in -9° , der nördlichste in $+5^\circ$ Decl., in ostwestlicher Richtung ist der größte Durchmesser etwa 10 Grad. Ein Stück eines anderen Nebelstreifens steht noch südlicher, theilweise die Region um β Orionis umschließend. Schon 1890 hat W. S. Pickering diesen Nebel, der einen großen Theil des Sternbildes Orion erfüllt, mit Hilfe der Photographie aufgefunden. Auch die Milchstraßenregion nördlich und östlich vom Orion enthält viele ausgedehnte Nebelmassen. Am merkwürdigsten ist der Nebel bei dem Stern 15 Monocerotis.³⁾ Auf einer dreistündigen Aufnahme hat er einen Durchmesser von 3° , bildet dichte Massen um die Sterngruppe in der Nähe von 15 Monoc. und verliert sich allmählich nach außen hin. In der Nähe zeigt sich in der Milchstraße ein sternarmer gewundener Streifen von 3° Länge.

Spectrum der Nebelflecken. — Im Jahre 1864 entdeckte Huggins, daß die Nebelspectra sich durch das Vorkommen nur heller Linien von den Sternspectren unterscheiden. Namentlich sind drei Linien im Grün sehr auffällig, von denen die dritte die Wasserstofflinie H β ist. Die Wellenlängen wurden allmählich durch die Bemühungen von Huggins, Lockyer, Copeland und Vogel immer genauer bekannt; im Jahre 1890 begann auch Keeler Untersuchungen über diese Linien mit Hilfe des großen Refractors der Licksternwarte anzustellen; die Resultate sind im III. Bd. der Publicationen dieses Institutes ausführlich mitgetheilt. Namentlich wichtig war die genaue Ermittlung der Lage der Hauptnebellinie in der Nähe einer doppelten Stickstofflinie und der Kante eines aus mehreren

1) Monthly Notices Bd. LV, p. 12.

2) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 811.

3) Ebendas. p. 177.

Streifen zusammengesetzten Magnesiumbandes ($500,75 \mu\mu$). Bei diesen Untersuchungen muß stets sorgfältig geprüft werden, ob das Spectroskop in allen seinen Theilen vollständig in Ordnung ist, was am sichersten durch Beobachtungen am Monde und an Planeten geschieht. Im Mondspectrum fielen die Linien immer mit den Linien der künstlichen Spectra zusammen. Bei der Venus gaben die seitlichen Verschiebungen der Linien die berechnete Bewegung dieses Planeten längs der Gesichtslinie stets bis auf 1 oder 2 km genau wieder, beim Jupiter ergab sich am 10. Juli 1890 eine Geschwindigkeit $11,3$ statt $10,3$ km, Beweise, daß die Bestimmung der Bewegungen in der Gesichtslinie mit Hilfe der Linienverschiebungen auf einem richtigen Princip beruhen. Keeler hat auch für einige Sterne die Bewegungen bestimmt, so Arctur $- 6,8 \pm 0,4$ km, Aldebaran $+ 55 \pm 2,5$ km, Beteigeuze $+ 16 \pm 0,3$ km (nach Vogel hat man $- 7,4$ bzw. $+ 49$ und $+ 17$ km).

Im Spectrum des Orionnebel ist die Wellenlänge der I. Nebellinie von Keeler aus 17 Beobachtungen gleich $500,734 \pm 0,013$ mm abgeleitet worden. Dieselbe ist aber noch zu verbessern wegen der Bewegung, welche der Nebel besitzt in Bezug auf die Sonne. Da die wahre Position der dritten Linie H β genau bekannt ist, so konnte ihre Verschiebung im Nebelspectrum verwendet werden zur Bestimmung jener Bewegung, die als eine Zunahme der Entfernung um $+ 17,7 \pm 1,3$ km in der Secunde sich herausstellte. Dadurch ändert sich die Wellenlänge der Hauptnebellinie um $0,029 \mu\mu$ und ihr normaler Werth beträgt nunmehr $500,705 \mu\mu$. Berücksichtigt man die Eigenbewegung der Sonne, welche auf die Gegend im Hercules oder Leier zuläuft, von der gegenüberliegenden Region — Eridanus, Orion — sich entfernt, so sieht man, daß der Orionnebel selbst im Vergleich zu dem uns umgebenden Sternsystem seinen Ort nicht ändert; auch seine einzelnen Theile lassen keine relativen Bewegungen erkennen. In ähnlich sorgfältiger Weise bestimmte Keeler die Wellenlänge der zweiten Nebenlinie zu $495,904 \mu\mu$.

Ein anderer sehr heller Nebel (Nr. 4390 im Gen. Cat.) lieferte, nachdem aus der Verschiebung der Linie H β eine Bewegung längs der Gesichtslinie von $- 10,6$ km festgestellt war, die Wellenlängen der Nebellinien gleich $500,707$ und

495·908 $\mu\mu$. An einem planetarischen Nebel von 40'' Durchmesser hoffte Keeler eine etwaige Rotation erkennen zu können. konnte jedoch nur nachweisen, daß die Rotationsgeschwindigkeit am äußersten Rand geringer als 12 km sein muß. Das Spectrum des schönen Ringnebels in der Leier war sehr schwach; daß auch der Centralstern das Nebelspectrum besitzen muß, ergibt sich aus dem Umstand, daß man am großen Refractor das Ocular auf ihn ebenso einstellen muß wie auf den Nebelring, während sonst die Einstellung auf Sterne und Nebel sehr verschieden ist. Ein abweichendes Bild bietet der große Andromedanebel, dessen Spectrum continuirlich ist und nur im Grün in der Gegend der Hauptnebellinie eine etwas größere Intensität besitzt. Man hätte also Grund, ihn für einen Sternhaufen, nicht für einen eigentlichen Nebel zu halten, was auch anderen Beobachtungen entsprechen würde.

Nachdem einmal die normale Lage der Hauptlinie bestimmt war, konnte Keeler aus den Differenzen, welche sich bei den einzelnen Nebeln zeigen, die Bewegungen der letzteren längs der Gesichtslinie ableiten, mit sehr ungleicher Genauigkeit zwar, da die Nebel ungleich hell sind, doch im Allgemeinen ebenso sicher, wie die Bewegungen der Sterne in Potsdam von H. C. Vogel bestimmt werden konnten. Folgende Tabelle giebt die Nummern der Nebel in Herschels General Catalogue (G. C.) bzw. in Dreyer's neuem Verzeichniß (N. G. C.), die beobachtete Wellenlänge der Hauptlinie und die aus der Verschiebung folgende Geschwindigkeit V in Kilometern nebst ihrer wahrscheinlichen Unsicherheit; + bedeutet Entfernungszunahme, — Annäherung:

Nebel	500,	V	Nebel	500,	V
Im Orion	734	+ 17·7 ± 1·3	N. G. C. 6790	786	+ 48·5
G. C. 826	688	— 10·2	G. C. 4510	677	— 16·7 ± 4·5
G. C. 2102	715	+ 5·9 ± 2·9	G. C. 4514	696	— 5·3 ± 2·4
G. C. 4234	648	— 34·3 ± 2·1	N. G. C. 6891	773	+ 40·7 ± 6·4
G. C. 5851	619	— 51·5	G. C. 4628	622	— 49·8 ± 2·9
G. C. 4373	597	— 64·7 ± 2·9	N. G. C. 7027	722	+ 10·2 ± 1·9
G. C. 4390	689	— 9·7 ± 1·9	G. C. 4964	686	— 11·4 ± 4·8

Abgesehen von dem Unterschied in der Wellenlänge der Hauptlinie gegen die Kante des Magnesiumstreifens (0·042 $\mu\mu$ oder 14 mal größer als die Unsicherheit) ist auch das Aussehen ganz abweichend. Die Nebellinie ist eine scharf begrenzte Linie

und nicht einseitig verwaschen wie der Magnesiumstreifen. Von den zu letzterem gehörenden Nebestreifen bemerkt man bei der Nebellinie keine Spur, trotzdem der zweite Streifen mindestens ebenso hell sein sollte als der erste. Wenigstens wurde schon früher durch Versuche nachgewiesen, daß im künstlichen Magnesiumspectrum der zweite Streifen stets zugleich mit dem ersten sichtbar ist. Lockyer's immer wieder neu behauptete Meinung, daß in den Nebeln durch die Zusammenstöße der sie bildenden Meteoriten diese zum Glühen kommen und daß jene „Magnesiumlinie“ den Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie erbringe, ist also in diesen Hauptpunkte verkehrt. Das Fundament der Theorie ist aber gerade die Annahme der Uebereinstimmung von Nebel- und Magnesiumlinie; denn Lockyer fand beim Erhitzen von Meteorsteinen, daß zuerst das Magnesium im Spectrum erschien. Wenn er jetzt zuweilen sagt, daß jene Uebereinstimmung, deren Bestätigung er aber immer noch von der Zukunft erhofft, nicht absolutes Erfordernis für seine kosmogonische Lehre sei, dann ist letztere eben als rein hypothetisch zu betrachten und nicht mehr, wie Lockyer auf alle Einwände erwidert, durch das Experiment gestützt. Die Ergründung der Natur der Nebelflecken wird stets schwierig bleiben, solange die Bedeutung der ihren Spectren eigenthümlichen Linien unbekannt ist. Aber wenn es möglich war, daß in der Erdatmosphäre selbst noch ein reichlich vorhandenes Gas, das Argon, jetzt erst entdeckt wurde, darf man auch hoffen, für die Nebellinien endlich einmal eine Erklärung zu finden.

Ein anscheinend geeigneter Weg um zur Kenntniß der Nebelnatur zu gelangen, ist die Vergleichung der Spectra von Nebeln und Sternen. Ihn haben neuerdings sowohl Keeler¹⁾, der jetzt die Allegheny-Sternwarte leitet, als auch sein Nachfolger auf der Lick-Sternwarte Campbell²⁾ beschritten. Beide stimmen darin überein, daß die Hauptnebellinien scharf begrenzt sind und daß sie an helleren Stellen des Nebels im Orion, der vorzugsweise das Beobachtungsobject bildete, etwas verdickt erscheinen. An jenen Stellen erscheint nach Campbell die erste Linie (500.7) am kräftigsten von den drei Hauptlinien,

1) Astronomy and Astrophysics Bd. XIII, p. 476.

2) Ebendas. p. 384.

während sie in den matten Grenzregionen des Nebels viel mehr an Intensität eingebüßt hat als die zwei andern. In den Spectren der Trapezsterne in der Mitte des großen Nebels fehlen die hellen Linien vollkommen. Dagegen entspricht fast jeder hellen Linie des Nebelspectrums eine dunkle Sternlinie. Die Uebereinstimmung in den Wellenlängen ist sehr schön daran zu erkennen, daß die hellen Nebellinien an der Grenze des Sternspectrums sich verschmälern gleich einer Pfeilspitze, die genau auf die Mitte der entsprechenden dunkeln Sternlinie zielt. Nur die reinen Nebellinien, die man auch anderwärts in Sternspectren nicht findet, haben in den Trapezsternen keine Vertreter, weder helle noch dunkle. Denn die schwache Aufhellung der Sternspectra an diesen Stellen kommt zweifellos davon, daß sich das Spectrum des Nebels noch auf die Spectra der Sterne projecirt. Diese Aufhellung ist selbst bei den nicht mehr im eigentlichen Orionnebel stehenden Gürtelsternen und beim Rigel zu erkennen, wo die breiten dunkeln Linien je eine feine helle Mittellinie, die sich darauf projecirende Nebellinie zeigen. Diese genaue Uebereinstimmung der Lage der Linien beweist trotz des Fehlens der eigentlichen Nebellinien in den Sternen, daß die letzteren physisch mit dem Nebel zusammenhängen und an dessen Bewegung theilnehmen. Die beiden genannten Beobachter haben für alle deutlichen Linien im Spectrum des Orionnebels die Wellenlängen gemessen und sind zu sehr gut harmonirenden Ergebnissen gelangt, die wir hier zusammenstellen. Die eigentlichen Nebellinien sind durch N gekennzeichnet:

C	K		C	K	
500.7	500.71	N I.	410.2	410.10	Hδ, sehr hell
495.9	495.90	N II.	406.7	406.9	hell
486.1	486.15	Hβ, sehr hell	402.6	402.6	"
471.6	471.6	hell	396.9	397.00	Hε, sehr hell
466.2	466	hell	388.9	388.92	Hζ, hell
447.2	447.12	sehr hell	386.9	386.89	hell, N
438.9	—	hell	383.5	383.6	Hη, hell
436.4	436.5	hell, N	—	381.4	sehr schwach
434.1	434.06	Hγ hellste L.	379.8	380.0	Hθ, schwach
426.5	—	sehr schwach	377.0	—	Hι, "
423	—	" "	374.9	—	Hκ sehr schwach
414.3	—	schwach "	372.7	372.65	sehr hell, N
412.1	—	"			

Die sehr helle Linie $447.12 \mu\mu$ findet sich wieder bei den Orionsternen, für die sie als charakteristisch gelten kann (außerdem nur bei Algol) und einen neuen Beweis für den Zusammenhang dieser Sterne mit dem Nebel bildet.

In dem nicht photographischen Theile des Nebelspectrums tritt besonders hell eine Linie hervor, deren Wellenlänge von Keeler sehr genau gemessen und gleich $587.602 \mu\mu$ gefunden worden ist. Da nach Rowland die Wellenlänge der Heliumlinie $587.598 \mu\mu$ ist, so kann man an der Identität nicht zweifeln. Merkwürdig ist die von Campbell entdeckte Thatsache, daß beim Rigel und bei ϵ Orionis diese Linie umgekehrt, d. h. dunkel vorkommt, während sie bisher (auch auf der Sonne) nur als helle Linie bekannt war.

Man konnte nun noch meinen, daß nach dem Kirchhoffschen Gesetz die dunkeln Sternlinien durch Absorption in dem vorgelagerten Nebel entstünden, in dem dieser die Strahlen der gleichen Wellenlänge absorbiert, die er selbst aussendet. Dann könnten aber die dunkeln Linien nicht breiter erscheinen als die hellen Nebellinien, sie müssen also schon in den Sternatmosphären entstehen. Auch wäre nicht so leicht zu sagen warum dann nicht auch die eigentlichen Nebellinien dunkel erscheinen.

Mit den Sternen des fünften Typus (Wolf-Rayet-Sternen) hat, wie die oben S. 82 gegebene Tabelle zeigt, das Nebelspectrum nur wenige Linien gemeinsam; diese zwei Typen sind also nicht näher verwandt. Die Orionsterne dagegen, denen helle Linien fehlen, sind zum gewöhnlichen Typus Ia der Vogel'schen Classification zu rechnen.

II. Physik und Meteorologie.

Allgemeine Physik.

Ueber die Abnahme der Schwere mit der Höhe haben Franz Richarz und Otto Krigar-Menzel¹⁾ seit dem Jahre 1890 in den Kasematten der Festung Spandau eingehende Untersuchungen angestellt, deren Resultate erst vor kurzem und auch nur in Gestalt einer vorläufigen Mittheilung veröffentlicht worden sind. Trotzdem bis jetzt nur die Hälfte des Planes ausgeführt wurde, ist die Methode eine so geistvolle, und die enormen Schwierigkeiten sind auf eine so scharfsinnige Weise überwunden worden, daß kurz auf diese Bestimmungen hier eingegangen werden soll.

Die Untersuchungen wurden mit einer „Doppelwaage“ ausgeführt, welche auf jeder Seite zwei übereinander aufgehängte Waagschalen besaß, die 2.26 m von einander entfernt waren. Es wurden die Wägungen in der Weise ausgeführt, daß die Last einmal rechts oben und links unten, und sodann links oben und rechts unten aufgehängt war. Man erhielt so die doppelte Abnahme der Schwere mit der Höhe.

Jedoch hing die Feinheit der Bestimmungen noch von einer Reihe anderer Vorsichtsmaßregeln ab. Vor allen Dingen war die Waage gegen alle Luftströmungen abzuschließen, es mußte die größte Constanz der Temperatur hergestellt werden und endlich mußten alle Manipulationen, welche an der Waage vorzunehmen waren, von einem so weit von der Waage entfernten Punkte aus eingeleitet werden, daß eine Störung der Waage ausgeschlossen war. So wurde der Beobachtungsraum durch zwei 3—4 m von einander entfernte Bretterverschläge

1) Wied. Ann. 51. S. 559.

mit doppelter Wand und Sägespänefüllung von dem übrigen Theil der Kasematte abgeschlossen, und so die jährliche Temperaturschwankung in den Grenzen $+ 5^{\circ}$ und $+ 12^{\circ}$ gehalten. Als Schutz gegen die Feuchtigkeit dienten verlöthete Blechplatten, mit denen der ganze Innenraum ausgeschlagen war und zwei Blechschalen mit Schwefelsäure, jede von 2 qm Oberfläche. Der Platz des Beobachters ist durch eine doppelte Zinkwand mit Thür von dem übrigen Beobachtungsraum getrennt, und endlich ist die Waage selbst noch eingeschlossen in einen Kasten mit doppelten Zinkblechwänden, welcher auf dem cementirten und mit Blech bedeckten Boden aufstößt und ungefähr 3 m lang, breit und hoch ist. Die ganze Waage ist übrigens selbstständig fundirt aufgestellt. Die eigentliche Waage mit dem oberen Schalenpaar ist in einem besonderen Kasten mit Glasfenstern eingeschlossen. Die Verbindungsstangen mit den unteren Waagschalen gehen durch Löcher im Boden dieses Kastens und sind durch Messingröhren von 3 cm Durchmesser geschützt. Die Arretirung, das Auflegen oder Auswechseln von Gewichten wird durch Schnüre, Ketten, Stangen u. s. w. vom Platze des Beobachters aus besorgt. Die Ableseung geschieht durch Skala und Fernrohr.

Eine ganz besondere Sorgfalt wurde auf die Arretur der Waage verwendet. Denn bei jeder Arretirung muß die Durchbiegung sich von neuem herstellen und dies bedarf der elastischen Nachwirkung wegen stets eine gewisse Zeit. Doch kann der Fehler der durch die elastische Nachwirkung entsteht dadurch beseitigt werden, daß man bei der Ableseung immer in derselben Weise verfährt und so die Nachwirkung „immer in derselben Phase“ abfängt.

Wenn sich Schneide und Schwerpunkt des Gehänges nicht schon von Anfang an in einer Vertikalen befinden, so neigt sich nach Lösen der Arretur das Gehänge so weit, bis dies erreicht ist. Da die Schneide keine mathematische Linie, sondern eine Cylinderfläche sein wird, so rollt sich das Gehänge auf diesem Cylinder bis in die richtige Lage und dadurch ändert sich die Länge des Waagebalkens, dies ist aber unbedingt zu vermeiden, da die Länge des Hebelarms (204 mm) bis auf ein Milliontel Millimeter constant sein muß. Es wurde daher für die Auflegung der Gewichte eine besondere „Centrirung“ angebracht, welche diesen Fehler beseitigte, auf deren Be-

schreibung, der Complication der Vorrichtung wegen, wir indessen verzichten müssen.

Aus ganz ähnlichen Gründen zeigte sich, daß die Arretirung in einer gut anschließenden Führung geleitet werden mußte.

Besondere Messungen mit Hohlkugeln ermittelten den Gewichtsverlust in Luft, die kleinen Gewichte waren Reiter, welche direct an die Stangen der Waagschalen und nicht auf den Waagebalken gehängt wurden.

Bei den Wägungen wurden die Gewichte nicht nur von oben nach unten, sondern auch von rechts nach links vertauscht. Bei der ersten Methode machte sich störend bemerkbar, daß die Temperatur auf der oberen Waagschale stets ein klein wenig höher war, als auf der unteren, und in Folge dessen Strömungen der durch die Gewichte erwärmten Luft hervorgerufen wurden. Es stören da schon Temperaturdifferenzen von einigen hundertel Grad zwischen Gewicht und Luft. Nur zweimal im Jahre (Frühling und Herbst) findet eine ausreichend gleichmäßige Vertheilung der Temperatur statt. Die Resultate lieferten im Gesamtmittel als Abnahme eines Kilogramms bei 2.26 m Höhendifferenz

$$1.2592,$$

wogegen sich als berechneter Werth die Differenz zu

$$0.00000697 \frac{m}{sec^2}$$

ergiebt. Der beobachtete Werth ist also erheblich kleiner, was darauf zurückgeführt wird, daß die zwischen dem Niveau der oberen und unteren Schalen befindlichen Erdmassen und Gewölbe der Bastionen die Differenz der Schwere durch ihre Gravitation ganz erheblich vermindern müssen.

Die Verfasser beabsichtigen noch die Wirkung eines zwischen die oberen und unteren Schalen aufgestellten Bleiklozes von 100 000 kg Gewicht zu untersuchen.

Der Einfluß der Zusammensetzung der Gläser auf ihre physikalischen Eigenschaften ist um so mehr Gegenstand eifrigeren Studiums geworden, je weiter man in der letzten Zeit in der Glasindustrie vorgeschritten ist. Aus der ziemlich großen Zahl von Untersuchungen greifen wir hier nur eine heraus, welche zwar unter den Abhandlungen

nicht gerade eine besonders hervorragende Stellung einnimmt, dagegen zeigt, wie complicirt die Verhältnisse noch liegen und wie Vieles hier noch dunkel und noch nicht in gesetzmäßige Form gebracht worden ist. Winkelmann und Schott¹⁾ haben Untersuchungen über Elasticität, Zug- und Druckfestigkeit verschiedener Gläser angestellt, und deren Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung untersucht.

Die Elasticität wurde mit Biegungsbeobachtungen bestimmt. Ein Glasstab wird durch zwei 100 mm von einander entfernte Schneiden gestützt und in der Mitte desselben wird ein Gewicht mittelst einer dritten Schneide angehängt. An den Enden des Stabes waren zwei Spiegel angebracht, deren einer Licht von einer entfernten Scala nach dem zweiten reflectirte, welcher dann den Strahl in ein Fernrohr warf. Die Durchbiegung des Stabes zeigt sich dann durch Sichtbarwerden eines andern Skalentheils an.

Andererseits wurden Glasröhren verwendet und mit der Methode der Kundt'schen Staubfiguren die Schallgeschwindigkeiten bestimmt.

Folgende Tabelle gebe einen Einblick in die Resultate:

Fortl. Nr.	Chemische Zusammensetzung	Temp.	Spec. Gewicht	Elasticitätscoëff. in kg/mm ²	Bemerkungen.	
36.	11 Na ₂ O 12 B ₂ O ₃ 5 Al ₂ O ₃ 72 Si O ₂	20·6° 22·7°	2·370 2·370	7256 7264	Ein massiver Stab gab das gleiche Resultat wie ein Rohr.	
37.	14 B ₂ O ₃ 4·5 Al ₂ O ₃ 51·3 Si O ₂ 0·2 As ₂ O ₅ 2·5 Ba O 5·0 Mn ₂ O ₃	20·3	2·848	7232		
38 = 6.	14 Na ₂ O 2 B ₂ O ₃ 7·5 Al ₂ O ₃ 67·3 Si O ₂ 0·2 Mn ₂ O ₃ 7 Zn O 7 Ca O	21·2 18·7 21·2 21·4	2·585 2·585 2·585 2·585	7568 7518 7175 7143	7543 7159	Gefühltes Glas. Nicht gefühltes Glas.

1) Wied. Ann. 51. S. 696.

Es zeigt sich, daß einzelne Bestandtheile, z. B. $B_2 O_3$, einen hervorragenden Einfluß auf die Größe des Elasticitätscoefficienten haben. Ein Versuch, den Elasticitätscoefficienten als Function der chemischen Zusammensetzung darzustellen, wurde in der Weise gemacht, daß man eine Gleichung annahm von der Form.

$$E = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \dots$$

Wenn nämlich das Glas aus den Bestandtheilen 1, 2, 3 besteht und a_1, a_2, a_3 die im Glas vorhandenen Gewichtsmengen dieser Gläser sind, so daß

$$a_1 + a_2 + a_3 + \dots = 100$$

ist, so sollen die $x_1, x_2, x_3 \dots$ die Coefficienten angeben, mit denen die a zu multiplizieren sind, um dann E zu erhalten. Die Berechnung zeigte Fehler bis zu 8% von den beobachteten Werthen. Die Gleichung liefert also schlechte Resultate und ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Elasticitätscoefficient und chemischer Zusammensetzung wird durch sie nicht dargestellt.

Zur Ermittlung der Zugfestigkeit wurden Zerreißproben angestellt. Trotz sorgfältigster Centrirung war nicht zu erreichen, daß lediglich eine Zerreißung und nicht auch ein Bruch eintrat. Letzterer markirt sich durch eine glänzende Rißfläche, erstere macht die Rißfläche matt oder fasrig. Jedoch wurde die Bruchstelle auf ein sehr kleines Stück beschränkt. Es wurde stets 40 Secunden lang belastet. Trat dann die Zerreißung noch nicht ein, so wurde die Belastung um 1 bis 3 kg vermehrt. Die Zeit bis zum Zerreißen wurde ermittelt. Es zeigten sich merkwürdigerweise hier bei ein- und demselben Glase große Unterschiede in der Zugfestigkeit wie z. B. in folgenden Beispielen.

Chemische Zusammensetzung	Zerreißungsgew. in kg pro qmm	Querschnitt	Zeit in Sec. bis zum Zerreißen	Maximal- u. Mittelbelastung
7 $K_2 O$	5.39	17.22	7	5.39
41 $Si O_2$	4.75	17.47	0	
51.7 $Pb O$	4.34	19.27	4	4.67
0.2 $As_2 O_5$	4.25	18.31	13	
0.1 $Mn_2 O_3$	4.63	17.89	3	
10.5 $Na_2 O$	8.35	15.60	8	8.35
3.5 $Al_2 O_3$	7.73	14.90	0	
73.8 $Si O_2$	6.62	15.90	14	7.46
0.2 $Mn_2 O_3$	7.16	16.08	8	
5.0 $Zn O$				
7.0 $Ca O$				

Die Rißflächen sind gegen die Axe des Stäbchens schief gestellt und zwischen beiden springt ein kleiner Glaskeil heraus, dessen Kante an der Stelle liegt, wo der Riß begonnen hat. Diese Stelle ist durch eine kleine glänzende Fläche von Halbkreisform markirt.

Auch hier lieferte ein Versuch, den Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und chemischer Zusammensetzung durch eine Gleichung zu ermitteln, Fehler bis zu 7.7%, also ein sehr ungünstiges Resultat.

Von der Druckfestigkeit gilt dasselbe wie von den bisher besprochenen Eigenschaften. Die Stäbchen wurden mit einer hydraulischen Presse so lange gedrückt bis sie mit lautem Knall in Staub zerplatzten. Der Druck wurde an einem Manometer abgelesen. Die Unterschiede bei gleichem Glase waren durchschnittlich noch größer als bei der Zugfestigkeit. Der Versuch der Berechnung nach einer ähnlichen Reihe, wie in den beiden vorhergehenden Fällen lieferte Differenzen bis zu 17%.

Die Resultate sind demnach folgende:

1. Die Werthe für die Elasticitätscoëffizienten der verschiedenen Gläser liegen zwischen 4699 und 7592 kg pro Quadratmillimeter; für die Zugfestigkeit zwischen 3.5 und 8.5 kg pro Quadratmillimeter, für die Druckfestigkeit zwischen 60.6 und 120.8 kg pro Quadratmillimeter.

2. Die Unsicherheit für die Bestimmung der Elasticitätscoëffizienten beträgt 0.4%, für die Zug- und Druckfestigkeit durchschnittlich 10%.

3. Die erlangten Resultate lassen sich durch Formeln in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung darstellen, die Elasticitätscoëffizienten mit einer durchschnittlichen Uebereinstimmung von 3%, die Zug- und Druckfestigkeit mit einer solchen von 8%.

4. Ist für ein Glas die chemische Zusammensetzung bekannt und weicht dieselbe nicht in extremer Weise von den bisher untersuchten Gläsern ab, so läßt sich der Elasticitätscoëffizient, die Zug- und Druckfestigkeit mit einer Genauigkeit berechnen, die unter 3. angegeben ist.

Das Gletschereis ist bekanntlich ein Körper, welcher im allgemeinen spröde, doch aber insofern dem Zustand einer

zähflüssigen Masse ähnlich ist, als er bei Druckkräften nachgiebig und plastisch ist, Zugkräften gegenüber aber als spröder Körper betrachtet werden muß. Es ist dies bekanntlich eine Folge der Regelation, da durch Druck der Schmelzpunkt des Eises pro Atmosphäre um ungefähr 0.0075°C erniedrigt wird. Es wird demnach jeder Druck das Eis aus diesem Grunde schmelzen. Das Schmelzwasser wird dem Druck ausweichen und sofort an einer andern Stelle wieder gefrieren. Demnach wird Eis in der Nähe seines Schmelzpunkts sich wie ein plastischer Körper verhalten, also auf einer schiefen Ebene unter seiner eigenen Schwere wie eine zähe Flüssigkeit herabfließen. Zugkräften gegenüber wird dagegen die Sprödigkeit bestehen bleiben. Es hat nur R. R. Koch ¹⁾ versucht, dieses Verhalten nachzuahmen und also künstliche Gletscher herzustellen, und damit nachgewiesen, daß es nicht genügen kann, die Gletscherbewegung aus der — übrigens sehr geringen — Plastizität des Eises als die Bewegung einer zähflüssigen Masse zu erklären.

Denn wenn man zur Nachahmung der Gletscherbewegung irgend einen zähflüssigen Körper wählt, so ist sofort ersichtlich, daß dieser letztere sowohl durch Druck wie auch durch Zugkräfte deformirt wird, während das Eis sich nur gegen Druckkräfte plastisch verhält und zwar ist diese Plastizität auch nur eine scheinbare, da sie ihren Grund in der Regelation hat. Die Plastizität des Eises besteht auch bei tieferen Temperaturen, während die Regelation nur in der Nähe des Eispunktes auftritt. Die Folge davon ist, daß unter dem Einfluß von Zugkräften senkrecht zu der größten Spannung, d. h. zur Bewegungsrichtung Zerreißen eintreten, welche die bekannten quer über den ganzen Gletscher gehenden Spalten hervorrufen.

Koch hat nun in „kolophoniumartigem Pech“ eine Masse gefunden, welche dieses Verhalten nachzuahmen im Stande ist. Es bleibt nämlich im Innern plastisch, während seine Oberfläche bei längerer Einwirkung von Luft und Wärme in hohem Maße spröde wird. Langsam wirkenden Kräften gegenüber wird es demnach auf schiefer Ebene wie eine zähe Flüssigkeit herab-

1) Wied. Ann. 51. 212. Ztsch. d. deutsch. u. österr. Alpenvereins 24. S. 490.

fließen, während in der spröden Oberfläche Zerreißen eintreten, und diese Risse verbreitern sich während der Weiterbewegung zu breiten Spalten. An Stellen größeren Gefälles erscheinen Querspalten, wo Verbreiterung eintritt, treten Längsspalten auf. Da die Mitte schneller fließt als der Rand, so bilden sich Randspalten unter einem Winkel von 45° zur Bewegungsrichtung, die sich dann mit den Querspalten zu den bekannten bogenförmigen Spalten vereinigen. Zu dem Versuch eignet sich jedes im Handel vorkommende kolophoniumartige Pech, welches gelblich aussieht.

Das Gletschermodell bestand aus einem schwach geneigten quadratischen Behälter, welcher die Firnmulde darstellte. An diesen setzte sich eine schmalere Rinne an, die unter 45° gegen den Horizont geneigt war. In der Mitte derselben war ein Klotz angeschraubt, um eine Stauung der Masse herbeizuführen. Es wird zunächst die Rinne von dem quadratischen Behälter durch ein Brett abgeschlossen, mit dem flüssigen Pech beschickt und die Rinne mit extrahierendem Pech übergossen, damit die Masse fließt und sich nicht herabwälzt. Dabei war der ganze Apparat nach hinten übergekippt. Ehe die Masse vollständig erstarrt war, wurde der Apparat mäßig nach vorn geneigt, damit das Pech in einer Schicht von $\frac{1}{2}$ bis 1 cm Dicke sich über die ganze Rinne ausbreite. War dann alles erstarrt, so wurde das Modell in seine natürliche Lage gebracht. Nun findet je nach der Temperatur ein schnelleres oder langsames Herabfließen statt. Nach einigen Wochen bilden sich Schrumpfungen an der Oberfläche und senkrecht zu den Linien größten Zugs haarfeine Risse, welche sich dann allmählich zu jenen Spalten vergrößern, indem das im Pech befindliche Terpentinöl an der Oberfläche verdunstet und diese in Folge dessen spröde wird.

Beobachtungen mit dem Mikroskop zeigen eine kontinuierliche Bewegung, die jedoch zeitweilig durch Stillstand oder Aufwärtsbewegungen in Folge von Stauungen unterbrochen wird. Solche Aufwärtsbewegungen sind von Koch und Locke am Morteratschgletscher beobachtet worden.

Ueberstreicht man die Masse mit weißer Leimsfarbe, so heben sich die Spalten tiefschwarz auf der weißen Oberfläche ab. Ueberstreicht man dann das Ganze von Neuem, so findet

man, daß die Spalte, wie dies auch beim Gletscher der Fall ist, an derselben Stelle verbleibt. Zwei nach Photographien hergestellte Zeichnungen des künstlichen Gletschers finden sich in den Originalabhandlungen.

Die Oberflächenspannung des Wassers und des Quecksilbers ist ihrer Wichtigkeit für die verschiedensten Meßinstrumente wegen, schon vielfach bestimmt worden, jedoch sind die Resultate dieser Untersuchungen durchaus nicht übereinstimmend. Es hängt dies zunächst damit zusammen, daß die neun Bestimmungsmethoden, welche gewöhnlich benutzt werden oder worden sind, doch nicht genau dieselben Zahlen liefern können, weil die Wirkung der Oberflächenspannung in diesen neun Fällen nicht genau dieselbe ist, und weil die Theorie der Capillarerscheinungen doch noch nicht bis zu dem Grade der Vollkommenheit ausgebildet erscheint, daß sie in allen Fällen eine absolut sichere Unterlage für die Messungen bietet. Dazu kommt noch außerdem, daß selbst ganz minimale durch kein einziges Mittel sonst nachweisbare Verunreinigungen die Capillarconstanten erheblich beeinflussen, oder ganz falsche Werthe liefern. Diese Verunreinigungen bestehen in der Oberfläche adhären den oder darin aufgelösten Schichten, die aus der Luft oder von den Wänden des Gefäßes herrühren. So löst z. B. Wasser gewisse Mengen Glas auf¹⁾ so daß man es also nicht mehr mit reinem Wasser, sondern mit einer verdünnten Glaslösung zu thun hat. Die Schwierigkeiten, die die Herstellung reiner Oberflächen bietet, sind übrigens bekannt. Auch ist die Frage, ob der Randwinkel z. B. von Wasser in Glas 0° ist oder nicht, durchaus noch nicht mit unumstößlicher Gewißheit entschieden. Neuerdings hat nun wieder G. Quincke²⁾, welcher als eine der ersten Autoritäten in Fragen dieser Art gelten muß, Untersuchungen angestellt, die seine früheren, mehrfach ziemlich scharf angefochtenen Resultate im Wesentlichen bestätigen.

Es geben nun aber einige dieser Methoden Abweichungen von immer demselben Sinn. So geben die Methoden der

1) S. d. Jahrb. 28. S. 119.

2) Wied. Ann. 52. S. 1.

Bestimmung der Steighöhen an Planflächen, der Messung der Höhe flacher Luftblasen und der Adhäsion die größten Werthe, dagegen die der Steighöhe in Capillaren und das Gewicht der aus einer Glasröhre fallenden Tropfen die kleinsten. Aber die Werthe nehmen auch mit der Zeit ab, so daß die Oberflächenspannung um so größer gefunden wird, je kürzer die Zeit ist, welche seit Entstehung der freien Oberfläche verflissen ist. Namentlich gilt dies von den Methoden der Steighöhenbestimmung an Plangläsern und der flachen Luftblasen. Hier zeigt sich eine Abnahme von 6 bis 10% bei Wasser. In engen Capillaren von weniger als 1 mm Durchmesser fehlt diese Abnahme, so daß die Oberflächenspannung an Plangläsern oder flachen Luftblasen sich mit der Zeit (20 Stunden) dem Werthe nähert, den sie in engen Capillaren besitzt. Andere Flüssigkeiten zeigen ähnliches Verhalten, wässerige Salzlösungen zeigen eine Abnahme um 30 bis 40% des ursprünglichen Werthes; die Abnahme wird also durch Zusatz von Salzen erheblich vermehrt. Eins wäre denkbar, daß die Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren deshalb so klein gefunden wird, weil sofort bei Entstehung der Flüssigkeitskuppe Glas oder Zersetzungsprodukte des Glases sich im Wasser auflösen und die Oberfläche dadurch verunreinigen. Ist dies so, so muß die Oberflächenspannung in Capillaren aus verschiedenem Glas verschieden groß gefunden werden. Dies ist der Hauptzweck der Quincke'schen Untersuchungen.

Das Wasser war aus der Heidelberger Wasserleitung, welches sich reiner erwies, als das destillirte Wasser der Laboratorien. Ein mit Glas zusammengekitteter Trog von 5 cm Seitenlänge und mit Spiegelglasplatten als Wänden wurde gereinigt und mit Wasser gefüllt. Die vor einem mit Millimetertheilung versehenen Spiegelglasstreifen befestigte Capillare wurde an die eine Wand des Troges angeklammert, und nun abgelesen. Diese Ablesung wurde derart ausgeführt, daß die Entfernung der Kuppe von einer Spitze, welche mit Hülfe ihres Spiegelbildes so eingestellt war, daß sie die Wasseroberfläche gerade berührte, gemessen wurde. Dies letztere geschah natürlich kathetometrisch. Um den Randwinkel zu bestimmen wurde die Capillare von unten beleuchtet und das total reflectirte Licht mit der Lupe beobachtet. Endlich wird noch der Röhrenradius

gemessen. Ist h die Steighöhe, r der Röhrenradius, w der Randwinkel und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit, so ist die Oberflächenspannung

$$\alpha = \frac{hr}{\cos w} \frac{s}{2}$$

Diese Messungen ergaben folgende Resultate für Wasser:

h mm	2 r mm	w	Temp.	α 8° mg/mm	α 8° mg/mm	Alter d. Röhre.	Glasorte.
51.29	0.5832	8° 5'	16.9°	7.546	7.528	0 h	} Senenser Normalglas s = 2.5841 g
51.70	"	3 19	"	7.543	7.525	"	
50.38	0.5851	5 53	14.0	7.401	7.336	24 h	
29.08	1.023	9	18.4	7.519	7.526	24 h	
61.28	0.4838	9° 2'	17.2°	7.497	7.484	2 Monate	} Englisches Flintglas s = 2.9346 g
54.97	0.5390	7 16	19	7.474	7.490	2 Monate	
51.73	0.5740	5 9	15.8	7.447	7.411	0 h	
41.22	0.7166	6 52	19.6	7.427	7.453	0 h	
34.36	0.8635	6 24	18.5	7.456	7.467	2 Monate	
52.36	0.5674	5° 10'	17.2°	7.449	7.436	12 h	} Senenser Glas, schwer schmelz- bar s = 2.395 g
49.87	0.5894	5 32	19.1	7.370	7.388	0 h	
45.69	0.6440	4 44	17.0	7.374	7.258	0 h	
46.35	"	3 29	"	7.469	7.453	0 h	
41.75	0.7079	5 57	17.2	7.420	7.407	0 h	
42.41	"	?	"	7.497	7.484	0 h	
32.65	0.9106	7 2	18	7.480	7.480	12 h	

Bei diesen engen Capillarröhren war eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit nicht zu beobachten. D u i n d e faßt seine Ergebnisse für Wasser folgendermaßen zusammen:

1. Bei genauen Messungen der Oberflächenspannung α für Wasser durch Steighöhen in Capillaren muß der Randwinkel berücksichtigt werden. Derselbe ist von 0° verschieden und im allgemeinen um so größer, je längere Zeit seit Herstellung der Capillarröhre verflossen ist.

2. Mit Capillarröhren aus derselben Glasorte wird im Allgemeinen die Oberflächenspannung des Wassers bei 18° um so größer gefunden, je größer der Durchmesser der Capillarröhre ist.

3. Man findet die Oberflächenspannung des Wassers bei sonst ähnlichen Bedingungen in Capillarröhren aus dem leichtlöslichen Thüringer Glas und dem schwerlöslichen Senenser

Glas kleiner als in Capillarröhren aus Jenaer Normalglas oder englischem Flintglas.

4. Diese Unterschiede sind so groß, daß sie nicht erklärt werden können durch die Fehler einer einzelnen Messung.

(Genauigkeit bei Benutzung des Randwinkels $\frac{1}{1000}$.)

5. Eine Vergleichung der Zahlen mit älteren zeigt, daß in Röhren aus Jenaer Normalglas und englischem Flintglas die Oberflächenspannung des Wassers größer ist, als sie früher von Quincke und Anderen in Capillarröhren aus anderem Glase gefunden wurde.

6. Für die weiten Capillarröhren aus Jenaer Normalglas und englischem Flintglas findet man α bei $18^\circ = 7.846$ bzw. 7.776 mg; also beinahe ebenso groß, wie mit flachen Luftblasen, die man als Messungen in sehr weiten Glasröhren auffassen kann.

7. Diese Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von dem Glas und der Weite der Capillarröhren läßt es möglich erscheinen, daß Glas und Zersetzungsprodukte des Glases sich in Wasser auflösen, an der Wasseroberfläche ausbreiten und die Oberflächenspannung erheblich modificiren und verkleinern. Man müßte dann aber annehmen, daß durch das schwer lösliche Jenaer Glas die reine Wasseroberfläche ebenso oder noch mehr verunreinigt würde, als durch Jenaer Normalglas oder englisches Flintglas.

8. Die eben angegebene Fehlerquelle kann bei abweichenden Beobachtungen, die von anderen Physikern angestellt wurden¹⁾, mitgewirkt haben, reicht aber nicht aus, um die ebenfalls abweichenden Resultate von Lenard und Lord Rayleigh²⁾ zu erklären, und wird unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß die Messungen an flachen Luftblasen in Wasser und Alkohol oder flachen Quecksilbertropfen in Luft erst nach Stunden eine Abnahme der Oberflächenspannung um 6 bis 10% erkennen lassen und daß erst nach dieser Zeit der Werth erreicht ist, den die Messungen in Capillarröhren sofort nach Entstehung der Flüssigkeitsoberfläche zeigen.

Die Versuche mit Quecksilber hat Quincke entweder in ähnlicher Weise angestellt wie mit Wasser, oder mit einem U-Rohr, welches einen engen und einen weiten Schenkel hatte. Es wurden folgende Resultate gefunden bei Benutzung des U-Rohrs:

1) Hall. Phil. Mag. 36. p. 410.

2) Wied. Ann. 30. S. 232 u. Phil. Mag. 30. p. 306.

— h	2 r	2 R	θ	Temp.	α
mm	mm	mm			mg/mm
15.58	0.6905	9.588	39° 6'	?	50.58
14.84	"	"	45° 8'	17.3	52.99
12.72	0.8065	8.755	41° 6'	?	50.76

Dabei bedeutet — h die Capillardepression, r den Radius des engen Schenkels, R den des weiten Schenkels, θ den Nebenwinkel des Randwinkels und α die Oberflächenspannung. Die Resultate stimmen mit den früher von Quincke gefundenen überein.

Die hier erwähnten bedeutenden Aenderungen der Eigenschaften einer Flüssigkeit durch sehr kleine Mengen eines gelösten Körpers haben sich schon längere Zeit auch bei der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar gemacht, so daß Kohlrausch und Hallwachs¹⁾ ausführlicher auf diesen Punkt eingegangen sind. Sie haben vor allem die Volumverhältnisse, welche bei der Lösung eintreten, dadurch näher untersucht, daß sie die Dichtigkeiten sehr verdünnter Lösungen bestimmt haben. Sie benutzten dazu die Methode des Auftriebs. Der Senkkörper wog ungefähr 134 g und nahm einen Raum von rund 130 ccm ein. Er hing in einem großen Becherglas, in welchem die Flüssigkeit durch einen Rührer gerührt werden konnte. Da es auf sehr große Verdünnungen ankam, so mußten die Wägungen bis zu den Millionstel Gramm genau sein, wenn man die erst dort sich ausprechenden Dichtigkeitsunterschiede ermitteln wollte. Es mußte daher vor Allem darauf gesehen werden, daß der Aufhängungsfaden durch die Benetzung beim Schwimmen keine zu großen Fehler verursachte. Ein gut benetzter Draht trägt ungefähr 1 mg Wasser und die Unsicherheit wird um so größer, je unsicherer die Größe der Benetzung ist. Z. B. besitzt man bei Platin kein Mittel, diese Unsicherheit im Benetzungszustand zu eliminiren. So wurde schließlich ein gut gereinigter, glatter Coconsfaden, den man nicht trocken werden ließ verwendet, und dieser leistete gute Dienste. Die Temperatur wurde bis auf $\frac{1}{100}$ Grad mit Fernrohr abgelesen, welches letzteres

1) Wied. Ann. 50. S. 118 und 53. S. 14.

auch dazu diente, die Umkehrpunkte der Waage zu ermitteln. Die verdünnten Lösungen wurden durch Zusatz abgemessener Mengen einer concentrirten Lösung erhalten. Untersucht wurde auf diese Weise der Ueberschuß der Dichtigkeit der Lösung über die des Wassers im Verhältniß zur Concentration in der Lösung. Diese letztere wurde in Grammmolekülen pro Liter angegeben (bzw. in Grammäquivalenten pro Liter). Es wird also zu erwarten sein, daß Aufschlüsse über die Volume, welche Lösungsmittel und gelöster Körper bei der Lösung einnehmen, oder über die Volumcontraction der beiden gewonnen werden.

Molekularer Dichtigkeitszuwachs

Molef. Concentr. der Lösung	Molef. Verb. Liter	Natriumchlorid Na Cl	Natriumcarbonat $\frac{1}{2}Na_2CO_3$	Magnesiumsulfat $\frac{1}{2}MgSO_4$	Salzsäure HCl	Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2SO_4$
G-Molef. Liter	G-Molef.	Na Cl	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	HCl	$\frac{1}{2}H_2SO_4$
		Heq.-Gew. = 58.51	53.06	60.23	36.45	49.03
m	v	$\frac{s-1}{m} \cdot 1000$				
0.00125	800	—	—	—	—	—
0.0025	400	—	55.84	63.7	—	42.17
0.005	200	42.20	56.15	63.5	18.70	41.16
0.01	100	42.44	56.16	62.96	18.78	39.78
0.02	50	42.37	56.18	(62.8)	18.77	38.18
0.025	40	—	56.23	—	—	—
0.03	33.3	—	—	—	—	37.30
0.05	20	42.22	56.02	62.05	18.72	36.30
0.1	10	42.02	55.63	61.52	18.61	35.05
0.2	5	41.79	55.03	60.86	18.46	33.95
0.25	4	—	54.90	60.63	—	—
0.3	3.33	41.60	(54.68)	60.42	18.36	33.42
0.5	2	41.27	54.00	59.75	18.21	32.84
1	1	40.62	52.67	58.63	17.88	32.14
2	$\frac{1}{2}$	39.65	50.65	57.06	17.44	31.57
3	$\frac{1}{3}$	38.87	49.18	55.86	17.17	31.17
4	$\frac{1}{4}$	38.23	—	54.77	16.94	30.85
5	$\frac{1}{5}$	37.69	—	53.73	16.77	30.58
7	$\frac{1}{7}$	—	—	—	16.42	29.95
10	$\frac{1}{10}$	—	—	—	15.99	29.03
12	$\frac{1}{12}$	—	—	—	15.58	28.55
15	$\frac{1}{15}$	—	—	—	—	27.33
20	$\frac{1}{20}$	—	—	—	—	27.18
25	$\frac{1}{25}$	—	—	—	—	26.47
30	$\frac{1}{30}$	—	—	—	—	25.63
35	$\frac{1}{35}$	—	—	—	—	23.88

Ist m die Concentration der Lösung ausgedrückt in Grammäquivalenten pro Liter, und s die Dichtigkeit der Lösung bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, so ist $\frac{s-1}{m}$ der Ueberschuß der Dichtigkeit der Lösung über die des Wassers im Verhältniß zur Concentration der Lösung. Der tausendfache Werth dieser Zahl wurde berechnet und in folgender Tabelle wiedergegeben. In derselben steht außer m noch $v = \frac{1}{m}$ oder die Verdünnung.

1000 $\frac{s-1}{m}$ der Lösung bei 18°.

Phosphorsäure H_3PO_4	Weinsäure $\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	Monochlor-essigsäure $C_2H_3ClO_2$	Essigsäure $C_2H_4O_2$	Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	Zinkulfat $\frac{1}{2}ZnSO_4$
98.00	75.01	94.46	60.00	342.1	13.6° 80.73
—	—	—	—	133.8	87.2
60.37	33.05	39.28	—	133.6	86.0
59.34	36.40	38.41	9.41	133.0	85.7
58.07	35.73	37.37	9.20	132.93	85.3
56.70	35.07	36.39	9.91	132.89	84.9
—	—	—	—	132.87	—
55.92	—	—	—	—	—
55.01	34.57	35.59	9.04	132.75	84.1
53.86	34.27	35.12	8.93	132.63	83.4
52.90	34.02	34.77	8.92	132.42	82.7
—	33.95	—	—	132.3	—
52.42	(33.90)	34.57	8.89	132.2	82.1
51.88	33.73	(34.16)	8.85	131.7	81.3
51.52	33.50	(33.68)	8.74	131.0	80.0
50.94	33.21	(33.12)	8.55	128.7	78.4
50.47	32.93	(32.68)	8.39	126.6	77.3
50.02	32.68	(32.30)	8.19	—	76.0
49.64	32.49	31.97	7.93	—	74.9
48.92	32.03	31.41	7.39	—	—
47.98	31.48	30.60	6.52	—	—
47.35	—	—	5.88	—	—
46.47	—	—	4.85	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Unter „Molekularvolum“ eines Körpers in Lösung versteht man das von einem Grammmolekül in der Lösung eingenommene Volum, unter der Annahme, daß das vom Wasser
 Volum φ eines Grammmoleküls

m	v	Na Cl	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	H Cl	$\frac{1}{2}H_2SO_4$
		ccm				
		G-Mol.				
0.00125	800	—	—	—	—	—
0.0025	400	—	-2.71	-3.42	—	6.93
0.005	200	16.39	-3.02	-3.21	17.80	7.94
0.01	100	16.15	-3.03	-2.65	17.72	9.32
0.02	50	16.22	-3.05	(-2.52)	17.73	10.92
0.025	40	—	-3.10	—	—	—
0.03	33.3	—	—	—	—	11.80
0.05	20	16.37	-2.89	-1.74	17.78	12.77
0.1	10	16.57	-2.50	-1.21	17.89	14.05
0.2	5	16.80	-1.90	-0.55	18.04	15.14
0.25	4	—	(-1.55)	-0.32	—	—
0.3	3.33	16.99	-0.87	-0.11	18.13	15.67
0.5	2	17.32	+0.46	+0.56	18.29	16.25
1	1	17.97	+2.48	+1.68	18.62	16.96
2	$\frac{1}{2}$	18.94	+3.95	+3.25	19.06	17.53
3	$\frac{1}{3}$	19.72	—	+4.45	19.33	17.93
4	$\frac{1}{4}$	20.36	—	+5.54	19.56	18.25
5	$\frac{1}{5}$	20.90	—	+6.58	19.73	18.52
7	$\frac{1}{7}$	—	—	—	20.08	19.15
10	$\frac{1}{10}$	—	—	—	20.51	20.07
12	$\frac{1}{12}$	—	—	—	20.92	20.55
15	$\frac{1}{15}$	—	—	—	—	21.17
20	$\frac{1}{20}$	—	—	—	—	21.92
25	$\frac{1}{25}$	—	—	—	—	22.63
30	$\frac{1}{30}$	—	—	—	—	23.47
35	$\frac{1}{35}$	—	—	—	—	25.22
Volum φ eines G.-Mol. in ungelöstem Zustand =		27.2	21.4	22.7	44.2	26.72
m ∞ =		37	47	4.4	23 ?	37.4

Daß der gelöste Körper „negatives Volum“ annehmen kann, ist schon durch verschiedene Physiker nachgewiesen. Dieses kann sogar noch wachsen, wie man dies bei $\frac{1}{2} Na_2 CO_3$ sieht. Es folgt daraus, daß das Volum des Wassers bei der Lösung nicht ungeändert bleiben kann. Und zwar scheint bei einigen verdünnten Lösungen dieses die wesentliche Aenderung zu erleiden. Die Volume des Körpers nähern sich bei starken Lösungen dem

eingenommene Volum ungeändert bleibt. Diese Größe besitzt folgende Werthe.

des gelösten Körpers in Cubiccentimetern.

H_3PO_4	$\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	$C_2H_5ClO_2$	$C_2H_4O_2$	Zucker	$\frac{1}{2}ZnSO_4$ (13.6°)
—	—	—	—	208.7	-6.4
37.74	38.08	55.44	—	208.9	-2.5
38.79	38.71	56.31	50.67	209.5	-4.9
40.06	39.38	57.35	50.88	209.59	-4.5
41.43	40.04	58.33	50.97	209.63	-4.1
—	—	—	—	209.65	—
42.21	—	—	—	—	—
43.12	40.54	59.13	51.04	209.77	-3.3
44.27	40.84	59.60	51.10	209.89	-2.6
45.23	41.09	59.95	51.16	210.10	-1.9
—	41.16	—	—	210.22	—
45.71	(41.21)	60.14	51.19	210.3	-1.3
46.25	41.37	60.43	51.23	210.8	-0.5
46.61	41.61	(60.9)	51.34	211.5	+0.8
47.19	41.90	(61.5)	51.53	213.8	+2.4
47.66	42.18	(61.9)	51.69	215.9	+3.5
48.11	42.43	(62.3)	51.86	—	+4.8
48.49	42.62	62.62	52.14	—	+5.9
49.21	43.08	63.17	52.69	—	—
50.15	43.63	63.99	53.56	—	—
50.78	—	—	54.20	—	—
51.66	—	—	55.23	—	—
—	—	—	—	—	—
52.0	42.6	57.3	57.0	214.8	23.1
19.2	23.5	17.3	17.5	4.66	43

Volum φ , ausgenommen bei denen, welche mit Wasser krystallisiren. Bei Schwefelsäure scheinen die ersten dem Wasser zugesetzten Mengen ohne Volumänderung in das Wasser einzudringen, da sich hier die Molekularvolumina sehr verdünnter Lösungen dem Volum 0 nähern. Bei Zucker ist die Volumverminderung eine sehr geringe.

Die ganze Volumänderung erfolgt sehr allmählich, im all-

gemeinen ist sie in eine ansteigende und vielfach ist die Steigung gleichförmig. Sie ist am stärksten und ungleichförmigsten bei den drei Salzen, besonders bei denjenigen, deren Curven mit negativen Volum anfangen. Wir haben also eine mit wachsender Verdünnung zunehmende Contraction. Dies äußert sich bei allen Körpern ohne Ausnahme, auch bei starken Concentrationen.

Dagegen zeigen die Körper ein sehr verschiedenes Verhalten bei großen Verdünnungen, unterhalb $m = 0.5$. Hier sind die Resultate übrigens ganz neue. Mit wachsender Verdünnung fallen die Volumina außerordentlich schnell. Z. B. vermindert sich φ bei Schwefelsäure von normaler auf halbnormale Lösung ($m = 1$ bis $m = 0.5$) von nahe 17 nur bis 16.2, dagegen bei $m = 0.01$ haben wir $\varphi = 9$ bei $m = 0.0025$ $\varphi = 7$. Die Aenderung von $m = 0.5$ auf $m = 0$ ist viel größer, als von ganz concentrirter Säure auf $m = 0.5$. Ganz ähnlich verhält sich Phosphorsäure, Weinsäure und Monochloressigsäure, nur fängt der rasche Abfall erst bei größeren Verdünnungen an. Ebenso ist es mit Magnesium und Zinksulfat. Die übrigen Körper lassen diese Volumvermindierungen in verdünnter Lösung nicht erkennen.

Aufmerksam zu machen ist auf den großen Sprung der Größe φ von Salzsäure bei starken Concentrationen nach φ . Ebenso zeigen diesen die festen Körper Chlornatrium, Natriumcarbonat, Magnesium- und Zinksulfat, die letzteren drei sogar sehr auffallend. Doch ist hier schon bei Krystallisation mit Wasser eine starke Verdichtung bekannt.

Die Verschiedenheit ist noch größer bei dem in der ersten Tabelle wiedergegebenen molekularen Ueberschuß der Dichtigkeit, namentlich bei großer Verdünnung. Die Abnahme von $\frac{s-1}{m}$ von $m = 0.005$ bis 0.5 in Theilen des Anfangswerth's ausgedrückt ergeben: für Zucker 1%, Salzsäure 2%, Chlornatrium 2.5%, Natriumcarbonat 3.5%, Magnesium und Zinksulfat 6%, Weinsäure 8%, Monochloressigsäure 11%, Phosphorsäure 13%, Schwefelsäure 20%.

Ueber eine neue Quecksilberluftpumpe berichtet Rahlbaum. Sie ist eine Verbesserung der Sprengel'schen. Die

wesentlichen Nachtheile der Sprengel'schen Pumpe sind die, daß das fallende Quecksilber stets Luft mit sich führt, die es beim Fallen im Apparat wieder abgiebt, und daß die im Fallrohr abgefangene Luft das Heruntergleiten des Quecksilbers hindert. Beide Mängel sind beseitigt und außerdem wirkt die Pumpe automatisch, indem das Quecksilber von der Pumpe selbstthätig in das Fallrohr gehoben wird. Es wird nämlich der Quecksilberzufluß durch eine Verengung des Zuflußrohrs so geregelt, daß ebensoviel zufließt, als abfließt. Das Fallrohr wird etwas länger gemacht und endlich das Quecksilber durch zwei mit verdünnter Luft angefüllte Räume in das Fallrohr geleitet. Betreffs der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Die Pumpe entleerte einen 400 ccm fassenden Apparat in 30 Minuten auf den Quecksilberdruck von 0.000003 mm. Als Minimalleistung ist von den Fabrikanten gefordert, daß 500 ccm und die Nebenapparate der Pumpe von der Wirkungsgrenze der Wasserluftpumpe an in 5 Minuten auf 1 mm und in weiteren 20 Minuten bis auf 0.002 mm Druck ausgepumpt werden. Die Pumpe enthält ungefähr 10 kg Quecksilber und kostet 220 Mk.¹⁾

Akustik.

Ueber „resultirende“ Töne hat F. Melde²⁾ Versuche veröffentlicht. Das Wesentliche hierbei ist, daß zwei nur um wenige Schwingungen differirende nicht zu tiefe Töne eine „Resultante“ besitzen, d. h., daß man, wenn sie zusammen erklingen, einen Ton zu hören glaubt, der zwischen den beiden gleichzeitigen Tönen liegt. Die ersten Beobachtungen solcher Töne datiren aus dem Jahre 1879. Melde bestimmte damals z. B. die Tonhöhe eines longitudinal schwingenden Stahlstabes. Er fand sie gleich 1872. Das zur Bestimmung benützte Sonometer gab die kleine Octave. Der tiefste Ton machte 128 Schwingungen und die Zungen differirten um 4 Schwingungen gegen die benachbarten. Dann war die Schwingungszahl 1872 offenbar eine höhere Octave des Tons $(128 + 4n) \cdot 2^x$ wobei n die Ordnungszahl der Zunge und x den Exponenten

1) Wied. Ann. 53. S. 199.

2) E. Pflüger, Archiv für Physiologie. Bd. 60. S. 623.

einer Potenz von 2 bedeutet. Melde nahm $x = 3$, also $128 + 4n = 234$ an, also ergab sich $n = 26.5$, d. h. der richtige Ton der tieferen Octave wurde weder von der Zunge 26 noch von der Zunge 27, sondern von einem in der Mitte liegendem Tone gegeben. In der That glaubte Melde, wenn er die Zungen 26 und 27 zusammen ertönen ließ, nur einen Ton zu hören, der sehr nahe mit der tieferen Octave des Stabtons zusammenfiel. Dem Einwurfe, daß hier Obertöne die Hauptwirkung verursachten, begegnet Melde damit, daß Obertöne zu hören eine rein subjective Gabe sei, welche man sich anlernen könne, und daß Obertöne ohne diese Uebung des Ohrs selbst von Leuten, welche über ein sehr feines Gehör verfügen, überhört werden. Dies folgt einfach daraus, daß ein Musikstück anzuhören einfach unmöglich sein würde, wenn die Obertöne das Gehör wirklich ernstlich beeinflussten. Infolge dessen war es für Melde das Wesentliche, den Haupt-**eindruck** beim Hören gleichzeitig ertönender Componenten festzustellen. So wurde nicht einmal auf die Schwellungen Rücksicht genommen, denn diese sind schon bei einfachen Tönen ziemlich complizirt. Diesen Hauptindruck constatirte Melde durch sofortiges Nachsingen des empfundenen Tones, wobei er sich eines Assistenten bediente, welcher Melde's Wahrnehmungen durchaus bestätigte.

Melde benutzte folgende Apparate für seine Untersuchungen. Ein Sonometer mit 33 Zungen gab die kleine Octave $e = 128$ bis $e' = 256$. Die Zungen differirten um je 4 Schwingungen. Solcher Apparate besaß Melde zwei und stimmte den einen um 2 Schwingungen tiefer, so daß er auf diese Weise 66 Zungen erhielt, die um je 2 Schwingungen differirten. Der zweite Apparat umfaßte das Bereich 126 bis 254. Der oberste Ton ward daher höher als die Octave des unteren. Ferner wurde ein Apparat für die eingestrichene Octave mit 65 Zungen von $e' = 285$ bis $e'' = 512$ und ein ebensolcher für die zweigestrichene Octave von $e'' = 512$ bis $e''' = 1024$ verwendet. Der erste dieser beiden Apparate gab demnach Differenzen von 4 Schwingungen, der zweite solche von 8 Schwingungen. Die äußersten Intervalle waren bei dem nicht umgestimmten Apparat der kleinen Octave $132:128 = 1.03125$ und $256:252 = 1.01588$. Ließ man bei dem

Apparat für die eingestrichene Octave die zweite und die vorletzte Zunge weg, nahm also Zungen 0 und 2 und 63 und 65, welche um je 8 Schwingungen differiren, so erhielt man $264:256 = 1.03125$ und $512:504 = 1.01588$, also dieselben Intervalle und ebenso bei dem Apparate für die zweigestrichene Octave, wieder mit Weglassung der zweiten und vorletzten $528:512 = 1.03125$ und $1024:1008 = 1.01588$. Demnach konnte man in jeder Octave dieselben Intervalle herstellen.

Schwierig war die Tieferstimmung des zweiten Apparats für die kleine Octave. Sie wurde durch Aufkleben von kleinen Rittmassen bewirkt. Die Stöße der Schwellungen wurden sodann mit einem Metronom verglichen, allein es zeigte sich diese Abstimmungsmethode als ungenügend, so daß noch eine gute Arretierungsuhr zum Vergleich heran gezogen wurde. Ferner übt die Temperatur einen sehr bedeutenden Einfluß aus. So ergab eine Abkühlung von 18° auf 0° für die höchste Zunge des Apparats der kleinen Octave eine Vertiefung des Tons um $\frac{9}{60}$ und für die höchste Zunge des um zwei Schwingungen tiefer gestimmten eine Tonvertiefung um $\frac{4}{60}$ Schwingungen.

Es wurden nun zunächst zwei unmittelbar aufeinander folgende Töne der kleinen Octave combinirt, z. B. 128 und 132. Ließ man die beiden Töne gleichzeitig erklingen, so hatte man den Eindruck, einen einzigen Ton zu hören, welcher in der Mitte zwischen den beiden gezogenen Tönen lag. Dies letztere wurde mit Hülfe der Bexiermethode constatirt, d. h. es wurde bald der eine bald der andere Ton gestopft und der Eindruck war deutlich, daß der übrig bleibende Ton tiefer oder höher war als die gehörte Resultante. Je tiefer die Töne sind, um so undeutlicher wird die Resultante, und bei den beiden tiefsten Tönen hat man schon Neigung, die beiden Componenten getrennt zu empfinden. Ob die Resultante dem höheren oder tieferen Ton näher lag, läßt sich mit dem Ohr durch Vergleichen schlecht entscheiden. Um dies besser zu erkennen, wurde folgendes Experiment gemacht. Bezeichnen wir die Zungen des nicht tiefer gestimmten Apparats mit 0 bis 32,

die des tiefer gestimmten mit 0^* bis 32^* und beachten wir, daß 32 genau die Octave von 0 und 32^* genau 2 Schwingungen tiefer gestimmt war als 32 , von 32^* ab aber 31^* , 30^* u. s. w. immer genau 4 Schwingungen tiefer als der vorhergehende Ton gestimmt war, dann war $0^* = 126$. Ließ man nun 31^* und 32^* zusammen erklingen, so hatte man als Resultante einen Ton zwischen 250 und 254 , also einen Ton nahe an 252 . Zog man dann erst $0^* = 126$ und dann 31^* und 32^* so war deutlich die Resultante die höhere Octave vor 0^* ; also in der That direct gleich 252 oder ganz in der Nähe. Auch wenn man erst die Resultante herstellte und sie nachsang und dann 0^* zog, hatte man deutlich ein Octavenunisono. Dagegen erschien sowohl 31^* als 32^* höher oder tiefer als die Octave von 0^* . Ferner mußte die Resultante von 0^* und 4^* nahe 128 Schwingungen geben. In der That ergab sie mit $32 = 256$ zusammen einen guten Octavenklang. Dasselbe war bei der umgekehrten Reihenfolge der Fall.

Auf ähnliche Weise erhielt man eine reine Quinte und Quarte. Z. B. giebt 0^* und 1^* zusammen sehr nahe die Resultante 128 und 16^* und 17^* die Resultante 192 , also eine Quinte. Genau dieselbe Quinte geben die Einzelzungen 0 und 16 . Läßt man die erste Quinte und unmittelbar darauf die zweite Quinte erklingen, so glaubt man dasselbe Intervall zu hören, ebenso, wenn man die Reihenfolge wechselt.

Es wurden nun drei Töne nebeneinander gezogen. Wenn nämlich zwei Töne a und c eine Resultante b haben, so muß das Hinzutreten von b die Resultante wesentlich verstärken. Zieht man z. B. 30 und 32 und läßt dann 31 hinzutreten, so glaubt man keinen neuen Ton zu hören, sondern die Resultante wird nur wesentlich verstärkt. Noch besser gelingt dies wenn man 0 und 1 zusammenklingen läßt und dann 1^* hinzutreten läßt. Wiederholt man dies mit höheren Tönen, so scheint der Resultantenton beim Hinzutreten des Mitteltons etwas in die Höhe zu gehen. Doch ist dies unsicher, da eine Verstärkung eines Tones immer eine kleine scheinbare Erhöhung mit sich bringt.

Endlich hat Melde noch folgenden Versuch gemacht. Es wurde die Summe S_1 gebildet mit den Zungen ($60 + 61 + 62 + 63 + 64$) der eingestrichenen und die Summe S_2 mit

den Zungen (29 + 30 + 31 + 32 + 33) der zweigestrichenen Octave. Wechselte man die beiden Resultanten dieser Summen rasch, so erhielt man eine deutliche Quinte. Dieser rasche Wechsel geschah dadurch, daß man den ganzen Zungenapparat ausschaltete und einschaltete. Die Zungen 64 der eingestrichenen und 33 der zweigestrichenen Octave liefern die Schwingungen 512 und 776. Diese Quinte ist zu hoch. Dagegen liefern die Zungen 60 = 496 und 29 = 744 eine reine Quinte, d. h. die Multiplication der ersten Schwingungszahl mit 3 und der zweiten mit 2 liefern gleiche Werthe. Durch diese Berechnungsweise erhalten wir folgende Tabelle:

Eingestrichene Octave		Zweigestrichene Octave	
Zunge	Schwingungszahl $\times 3$.	Zunge	Schwingungszahl $\times 2$.
60	1488	29	1488
61	1500	30	1504
62	1512	31	1520
63	1524	32	1536
64	1536	33	1552

Folgende Tabelle gilt für zwei Resultanten, die eine Quarte bildeten:

Zunge	Schwingungszahl $\times 4$.	Zunge	Schwingungszahl $\times 3$.
60	1948	18	1968
61	2000	19	1992
62	2016	20	2016
63	2032	21	2040
64	2048	22	2064

Eine Terz lieferten die Summen folgender Zungen:

Zunge	Schwingungszahl $\times 5$.	Zunge	Schwingungszahl $\times 4$.
60	2480	13	2464
61	2500	14	2496
62	2520	15	2528
63	2540	16	2560
64	2560	17	2592

Für Quarte und Terz zeigen die Zahlen deutlich, daß mittlere Zahlen für die 5 Zungen existiren, welche dem je entsprechenden Intervall $\frac{4}{3}$ bzw. $\frac{5}{4}$ angehören. Bei der Quinte gehören nur die niedrigsten Schwingungszahlen dem reinen Quintenintervall an. Jedenfalls wurde bei den fünf nebeneinander erklingenden Zungen nur ein Ton empfunden, und diese Resultanten zeigten deutlich das betreffende Intervall.

Bei diesen Untersuchungen kommt M e l d e auch zu der Frage nach der Eintheilung einer Tonreihe. Es können nämlich da zwei Prinzipien aufgestellt werden, einmal, daß die Töne gleiche Differenzen in den Schwingungszahlen besitzen und zweitens, daß je zwei auf einanderfolgende Töne gleiche Intervalle haben. Diese beiden Tonreihen sind sehr verschieden und trotzdem wird nicht immer ein scharfer Unterschied zwischen beiden gemacht. Theilt man z. B. einen ganzen Ton in 10 gleiche Stufen, so ergibt sich folgende Tabelle, wenn mit 128 als tiefstem Ton angefangen wird:

Theile des ganzen Tons	Verhältniß der beiden Töne	Höherer Ton	Tieferer Ton	Differenz	Δ
$\frac{0}{10}$	1.00000	128.00	128.00	0.00	0.00
$\frac{1}{10}$	1.01185	129.52	"	1.52	1.60
$\frac{2}{10}$	1.02384	131.05	"	3.05	3.20
$\frac{3}{10}$	1.03595	132.61	"	4.61	4.80
$\frac{4}{10}$	1.04824	134.17	"	6.17	6.40
$\frac{5}{10}$	1.06066	135.76	"	7.76	8.00
$\frac{6}{10}$	1.07323	137.34	"	9.34	9.60
$\frac{7}{10}$	1.08595	139.00	"	11.00	11.20
$\frac{8}{10}$	1.09881	140.65	"	12.65	12.80
$\frac{9}{10}$	1.11183	142.31	"	14.31	14.40
$\frac{10}{10}$	1.12500	144.00	"	16.00	16.00

Hier haben also alle Töne dasselbe Intervall zum vorhergehenden. Sind die Töne so geordnet, daß sie in den Schwingungszahlen stets die Differenz 4 aufweisen, so liefert der vierte Ton das Intervall eines ganzen Tons. In der letzten mit Δ überschriebenen Columne sind die Differenzen aufgeschrieben, welche die Zehntelton-Schwingungen und diejenigen Töne bilden, welche herauskommen würden, wenn die aufeinander folgenden Töne der elf Zungen für das Intervall eines ganzen Tons je um die Differenz 1.60, d. h. um je die constante Schwingungszahlen-Differenz $\frac{16}{10}$ wüchsen. Die beiden letzten Columnen zeigen den Unterschied. M e l d e schlägt nun vor, die Octave in 1000 gleiche Intervalle zu theilen. Dieses constante Intervall würde dann 1.00069 sein. Für das temperirte Tonssystem ist das Intervall 1.05946. Es würden sonach 583 Stufen der ersten Tonreihe 7 Stufen der zweiten oder 83 der ersten 1 Stufe der zweiten geben. Von dieser 1000 theiligen „geometrischen“ Tonleiter ist die 1000

theilige „arithmetische“ streng auseinander gehalten. Eine solche würde die Tonfolge

128; 128·13; 128·26 256

ergeben. Der von Melde verwendete Zungenapparat für die kleine Octave stieg von 4 zu 4 Schwingungen, gab also die Töne 128, 132, 136, u. s. w.; ein ebensolcher mit 33 Zungen aber geometrisch aufsteigend würde geben:

128; 130·80; 133·66 256.

Optik.

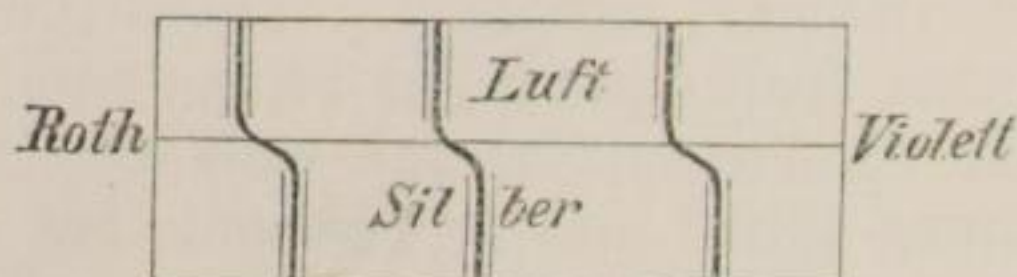
In den Jahren 1875 und 1876 hat Wernicke¹⁾ eine Methode angegeben, die Phasenänderung des Lichts bei der Reflexion an Metallen zu bestimmen. Er benutzt dazu Newton'sche Interferenzerscheinungen; indem er Licht an dem Metall und an einer durchsichtigen Substanz reflectiren läßt und die beiden Wellenzüge zur Interferenz bringt. Die Methode dabei ist folgende. Eine ebene Glasplatte wird nach dem Böttger'schen Verfahren²⁾ versilbert. Salpetersaures Silber wird in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag fast vollständig verschwunden ist, die Lösung filtrirt und so verdünnt, daß auf 1 cem Lösung 1 g salpetersaures Silber kommt. Sodann werden 2 g salpetersaures Silber in etwas Wasser gelöst und in 1 Lit. siedendes Wasser gegossen. Dazu setzt man 1·66 g Seignettesalz und läßt die Mischung kurze Zeit sieden bis der Niederschlag grau geworden ist. Dann wird heiß filtrirt. Eine gut gereinigte Glasplatte wird in einem Gefäß einige Millimeter hoch mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen beider Lösungen übergossen. Nach einer Stunde ist die Reduction vollendet, die Platte wird abgekühlt, und die Operation erneuert bis die Silberschicht die genügende Dicke hat. Sodann wird das Silber innerhalb eines 2 mm breiten Streifens durch Kratzen mit einem Hölzchen entfernt und eine zweite Platte so aufgelegt, daß eine dünne, schwach keilförmige Luftschicht sich zwischen beiden Platten befand. Aenderungen dieser Versuchsanordnung werden weiter unten besprochen werden. Die Er-

1) Berichte der Berliner Akad. 1875. S. 681 und Pogg. Ann. 159. S. 198.

2) Kohlrausch, Leitfaden d. pract. Physik. § 48. 5. Aufl. 1884.

scheinung ist nun diese, daß sowohl in Folge der Silberreflexion als auch in Folge der Glasreflexion an dem weggekratzten Streifen Interferenzfarben auftreten. Es gehen aber die Meinungen über die Lage dieser Streifen und die aus derselben folgende Phasenänderung auseinander. Wernicke findet eine Beschleunigung von etwa einviertel Wellenlänge oder die von der Reflexion an Silber herrührenden Interferenzstreifen rücken nach dem Violett zu. Dagegen findet Wiener¹⁾ das entgegengesetzte Resultat. Die Streifen der Silberreflexion rücken nach dem Roth zu und er erhält eine Phasenänderung, welche einer Verzögerung von dreiviertel Wellenlänge im Maximum entspricht. Drude²⁾ sucht den Widerspruch auszugleichen, indem er sehr complicirte Berechnungen des Vorgangs anstellt und die Versuche wiederholt. Er kommt dabei zu andern Resultaten als die beiden Genannten, obwohl er den Wiener'schen

Fig. 1.



näher kommt und erklärt die Erscheinungen aus einer das Silber überkleidenden Oberflächenschicht von sehr geringer Dicke

$\left\{ \frac{1}{400} \lambda \right\}$ Wernicke³⁾ hat nun neuerdings wieder zwei Arbeiten veröffentlicht, durch welche einige Klarheit in die Sache zu kommen scheint. Er untersuchte die Ursachen der Erscheinung bei Wiener und bei ihm selbst. Die von ihm gefundene Verschiebung nach Violett bezeichnet er als die normale, die von Wiener gefundene, nach dem Roth zu bezeichnete er als die anomale Phasenverschiebung. Er benutzt, wie alle anderen, Silberkeile, welche mit außerordentlich spitzem Winkel von der Dicke Null bis eben zur Undurchsichtigkeit des Silbers fortschreiten. Die Lamelle wird so vor den Spalt eines Spectralapparats gesetzt, daß die Keilschneide senkrecht dazu steht. Dann sieht man im Fall der normalen Phasenänderung die Figur 1,

1) Wied. Ann. 31. S. 629.

2) Ebendas. 50. S. 595 und 51. S. 77.

3) Ebendas. 51. S. 448 und 52. S. 515.

im Fall der anomalen die Fig. 2. Im ersten Fall beträgt die Verschiebung $\frac{1}{4}$, im zweiten $\frac{3}{4}$ der Wellenlänge. Die Verbindungsbogen zwischen den Streifensystemen Glas—Luft und Glas—Silber (es wurde das Licht an einer rückseitig zur Hälfte mit Silber belegten Glaslamelle reflectirt) entsprechen den dünnsten Stellen des Metallkeils. Die normale Phasenverschiebung tritt stets dann ein, wenn das Silber fest am Glas haftet, die anomale dagegen immer dann, wenn dies nicht der Fall ist, so daß man das Silber leicht vom Glas entfernen kann. Unter gewissen Umständen wurde ein Zwischenfall (Fig. 3) erhalten, bei welchem die Silberstreifen verbunden waren.

Um die Erscheinung weiter zu verfolgen, wurde statt der

dünnen Glaslamelle eine Flüssigkeitslamelle gewählt, und zwar neun verschiedene Zimmtsäureäther, oder Styracin in Zimmtsäureäthyläther. Zur Bestimmung der Dicke der Silberschicht wurde das Silber in Jodsilber verwandelt, dieses zeigte dann im

Fig. 2.

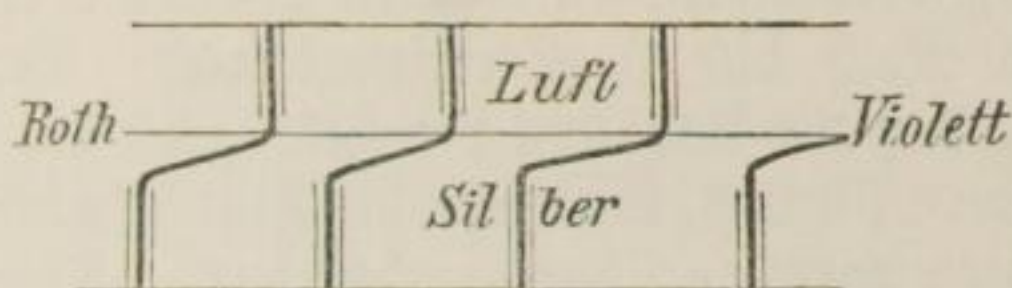
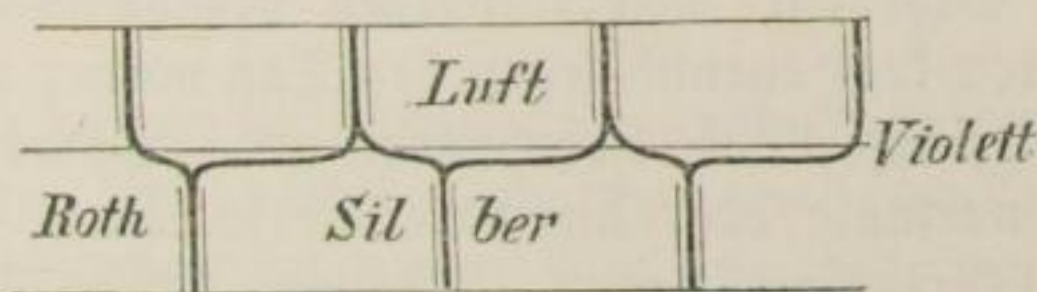


Fig. 3.



reflectirten Licht Newton'sche Farben zweiter oder höherer Ordnung. Da bei einer nur sehr geringen Aenderung der Dicke der Schicht sich die Farbe sehr stark ändert, so ist dies ein vorzügliches Mittel die ungeheuer geringen Dicken zu bestimmen. Im vorliegenden Falle fand Wernicke eine Dicke von 28 Milliontel Millimetern. Die Verwandlung in Jodsilber geschah nur in der Mitte auf einem schmalen Streifen. Das Jodsilber wurde dann mit Schwefelcyankalium vollständig abgelöst. So wurde ein von Silber freier Glasstreifen erhalten, welcher oben und unten von Silberkeilen begrenzt war. Man erhielt Fig. 3. Bald war der nach Roth zugehende Bogen kräftiger, bald der nach dem Violett zu gehende.

Sodann wurde ebenfalls durch Jodiren ein Glasstreifen hergestellt, welcher an verschiedenen Stellen von Silberkeilen verschiedener Dicke, nämlich 5, 8, 13 Milliontel Millimeter begrenzt war. Bei der Reflexion zeigte sich, daß die Styracin-Silberstreifen mit den Styracin-Glasstreifen an der dünnsten Stelle nach dem Roth (Fig. 2) an der dicksten nach dem Violett zu zusammen hingen (Fig. 1). Für die mittlere Silberdicke waren zwei Verbindungsbogen vorhanden, von denen bald der eine bald der andere stärker war, so daß bald die normale bald die anomale Phasenänderung vorzuwalten schien.

Ebenso wurden Keile untersucht, deren Schneide parallel zum Spalt stand. Dabei war der Keil senkrecht zur Schneide abgeschnitten, um die Streifenverschiebung gegen Glas messen zu können. In der Nähe der Dicke Null war keine Verschiebung vorhanden, an dickeren Stellen verschoben sich die Streifen nach Roth bis $\frac{2}{3}$ Streifenabstand. Bemerkenswerth war dabei, daß die Adhäsion der Flüssigkeit am Silber nicht stark war. Andere Platten, bei denen die Flüssigkeit besser am Silber haftete, zeigten normale Phasenverschiebung. Tags darauf zeigten einige Keile mit anomaler Verschiebung ein merkwürdiges Verhalten. Im Augenblicke des Uebergangs von der Styracin-Glas- in die Styracin-Silberreflexion verschwanden die Streifen und traten kurz darauf gegen den Tag vorher etwa um $\frac{1}{4}$ Streifenbreite nach Violett verschoben auf. Dabei war es unentschieden, ob normale oder anomale Verschiebung da war, es war also der Grenzfall beider Zustände. Vier Stunden später zeigte sich bereits normale Verschiebung, die Tags darauf überall vorhanden war.

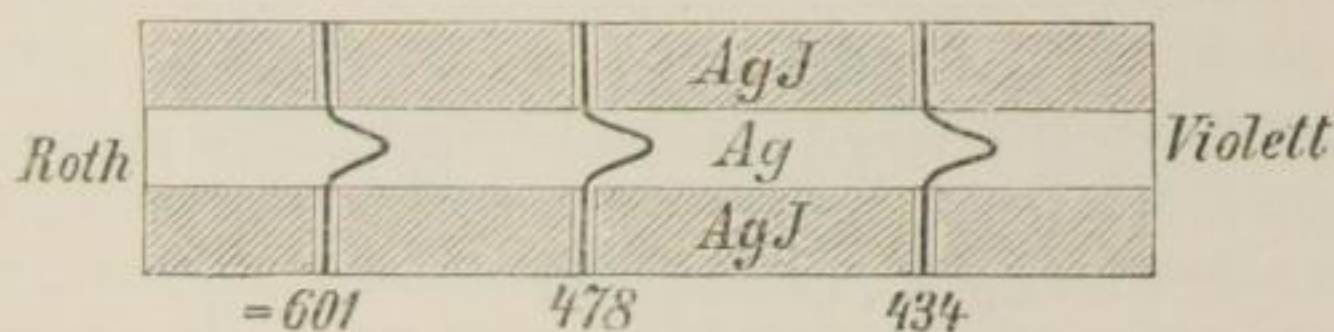
Nur in einzelnen Fällen schien es, als ob die Phasenveränderung davon abhängig sei, ob der Silberkeil seine Schneide nach rechts oder nach links fehre, da in der einen Stellung normale in der anderen anomale Phasenverschiebung auftrat. Aber es zeigte sich bald, daß in beiden Fällen die Reflexion an verschiedenen Stellen des Silbers stattgefunden hatte, und bei breiterem Spalt konnte man den mittleren Zustand erkennen, der der Fig. 3 entspricht. Demnach reflectirten einzelne Flächenstücke normal, die danebenliegenden anomal.

Wernicke ist der Meinung, daß dieser Unterschied nur darin seinen Grund hat, daß die Silberschicht mit fremden

Körpern bedeckt ist. Hierfür spricht die verschiedene Benetzungsfähigkeit des Styracins und die Aenderung der Phasenverschiebung mit der Zeit. Wahrscheinlich werden geringe dem Metall anhaftende Spuren von Luft und Wasser allmählich durch die Flüssigkeit, deren Masse im Vergleich zur Masse der fremden Substanz sehr groß ist, gelöst oder verdrängt. Auch das verschieden gute Anhaften des Silbers am Glas spielt seine Rolle, indem schlecht haftende Stellen anomale Phasenverschiebung, gut haftende normale geben.

Demnach muß die anomale Phasenverschiebung unmöglich sein, wenn die Silberschicht zum unmittelbaren Anhaften an das Glas gebracht und das Silber von allen fremden Substanzen an der Oberfläche befreit wird. Wenn man nämlich eine Silberschicht, die eben in hellem Licht undurchsichtig ist,

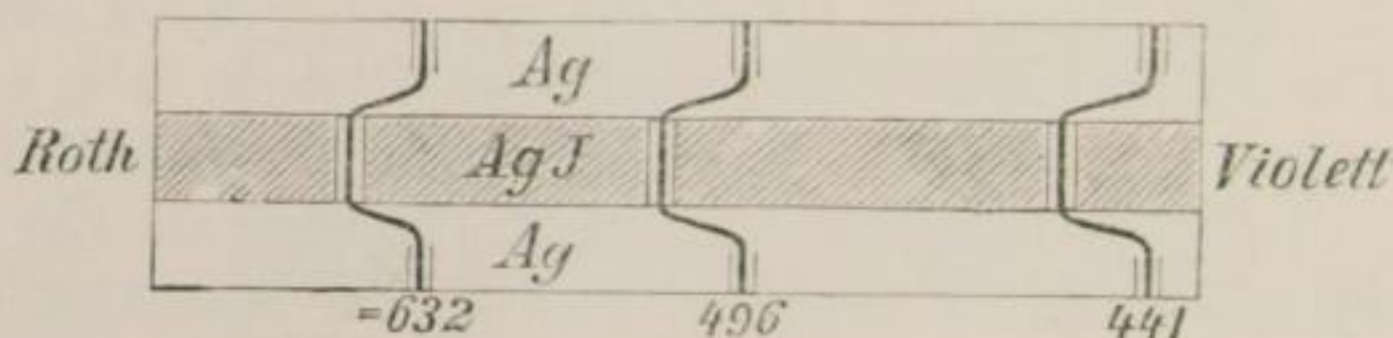
Fig. 4.



und gleichmäßige Dicke hat, so in Jodsilber verwandelt, daß etwa ein Streifen von 1 mm Breite Silber zwischen zwei Jodsilberschichten stehen bleibt und dann diesen Streifen Joddämpfen aussetzt, so lange bis er die gewünschte Dicke hat, so befindet sich zwischen Jodsilber und Glas eine keilförmige Silberschicht von 1 mm Breite, deren Dicke in der Mitte am größten, an den Rändern nach dem Jodsilber zu gleich Null ist. Setzt man dann die Platte so vor den Spalt des Spectralapparats, daß der Streifen horizontal steht, so entstehen die Streifen einerseits durch Reflexion an der Vorderfläche des Jodsilbers und an der Vorderfläche des Silberkeils, andererseits an der Vorderfläche des Jodsilbers und am Glase. Man erhält dann vom Silberkeil Interferenzlinien, welche nach dem Violett hin verschoben sind. Dies ist ohne Ausnahme der Fall. (Fig. 4). Verwandelt man alles Silber in Jodsilber, so verschwinden die Ausbuchtungen ganz. Verfährt man umgekehrt und legt

das Jodsilber in die Mitte, so daß ein dünner Streifen davon beiderseitig von Silberfeilen eingeschlossen ist, so giebt die Silberreflexion stets Verschiebung nach dem Violetten. (Fig. 5.) Auch wenn man die Jodsilberschicht vom Glase absprengt — es geschieht dies durch Gelatineüberzug — so daß statt Glas Luft das dritte Mittel ist, bleibt die Erscheinung dieselbe. Um zu zeigen, daß die Jodsilberschicht etwa wegen ihrer großen Brechung einen Einfluß ausübt, versilbert man die Jodsilberschicht auf die gewöhnliche Weise und erhält in den meisten Fällen anomale Phasenänderung. Durch Absprennen der Silberschicht vom Glase und Behandeln der früher dem Glas zugekehrten Seite des Silbers mit Jod wurde gezeigt, daß die zuerst niedergeschlagenen Silbertheile sich gerade so verhalten, wie die zuletzt niedergeschlagenen und daß man auch hier stets

Fig. 5.



normale Phasenverschiebung erhält. Demnach hält Wernicke an folgenden Sätzen fest:

1. Die durch Reflexion des Lichts an einer Silberschicht zwischen zwei durchsichtigen Mitteln, von denen das vordere den größeren Brechungsindex hat, bewirkte Phasenänderung ist eine Beschleunigung, welche von Null bis ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{8}$ Wellenlänge beständig zunimmt, wenn das Silber von der Dicke Null bis zur Undurchsichtigkeit wächst.

2. Ist das Metall mit dem vorderen Mittel nicht fest verbunden, so daß sich zwischen beiden Spuren einer anderen Substanz befinden, so ist die Phasenänderung eine Verzögerung von ungefähr $\frac{3}{4}$ bis $\frac{5}{8}$ Wellenlänge.

Wernicke sucht nun die Natur der Körper zu bestimmen, welche die anomale Phasenänderung herbeiführen, indem sie die Oberfläche des Silbers verunreinigen. Luft und Wasser konnten die verunreinigende Schicht nicht bilden, denn Zimmt-

säure-Glycerinäther, welcher dem Silber und dem Glas so fest anhaftet wie ölige Schwefelsäure, so daß also das Vorhandensein einer Luft- oder Wasserschicht ausgeschlossen war, ergab doch noch anomale Phasenänderung, wenn diese Flüssigkeit als Interferenzlamelle benützt wurde. Es wurde nun Silberoxyd untersucht, weil die Vermuthung nahe lag, daß die außerordentlich dünnen Silberschichten sich an der Luft oxydirt hatten. Das feine Silberoxydpulver wurde mit weichem Leder auf die Hälfte einer Glasplatte aufgerieben. Schon nach wenigen Sekunden ist eine Schicht vorhanden, die allerdings noch so dünn ist, daß sie nur durch die Interferenzstreifen bemerkbar wird, dem bloßen Auge aber vollkommen unsichtbar bleibt. Die Seite des Glases, welche vom Silberoxyd frei bleiben sollte, war beim Aufreiben mit einem Deckglas bedeckt gewesen, dort bildete sich die Keilschneide. Es zeigte sich anomale Phasenverschiebung, also Verzögerung.

Ferner wurde das Silber dem Glase eingebrannt, indem das letztere, nachdem es mit einer dünnen Silberschicht überzogen worden war, einer Temperatur von 200 bis 300° ausgesetzt wurde. Auch hier wurde Verzögerung beobachtet und zwar schon von einer halben Wellenlänge, selbst wenn die Schicht im durchgehenden Licht ganz unsichtbar und im reflectirten nur schwach sichtbar war. Die Schicht zeigte noch einige Eigenthümlichkeiten. Zunächst konnte man Jod und Salpetersäure auf der Schicht verdampfen, ohne daß die Schicht im mindesten angegriffen wurde. Die Schicht konnte also kein Silber sein. Sodann lieferten verschiedene Spiegelgläser sehr verschieden dicke Schichten, obwohl sie in derselben Weise behandelt worden waren. Doch überstieg die Dicke nie ein gewisses Maximum, wie dick man auch die ursprüngliche Schicht nehmen mochte. Bei geblasenen, nicht polirten Gläsern erhielt man keine Spur der Schicht, erst wenn man die Gläser mit Eisenoxyd polirte, erhielt man die Schicht, und zwar wurde sie um so dicker, je länger man polirt hatte. Erhitzt man bis zum schwachen Glühen, so verschwindet die Schicht und die Gläser zeigen die Gelbfärbung durch Silber.

Metallisches Silber in höchster Zertheilung wurde dadurch hergestellt, daß aus Silbernitrat mit verdünnter Salzsäure gefälltes Silber, das gut ausgewaschen war, mit Stücken reinen

elektrolytisch niedergeschlagenen Zinks geschüttelt wurde. Das Silber fiel als feines schwarzes Pulver nieder, wenn jeder Ueberschuß von Säure vermieden wird, sonst vereinigen sich die Silbermoleküle zu größeren Theilchen und das Silber wird grau. Dieses Silber läßt sich mit Leder direct auf Glas aufreiben. Die Schicht ergab die normale Verschiebung der Streifen nach Violett, also Beschleunigung, aber gleichzeitig zeigten sich Verzögerungen. Also auch hier war der Körper vorhanden, der sich in optischer Beziehung wie Silberoxyd verhält. Dasselbe Verhalten zeigten Gemenge von Silber und Silberoxyd. Das Silber war auch hier fein vertheilt. Die Erscheinung blieb auch bestehen, nachdem alles Silberoxyd durch Wasserstoff bei 100° in Silber verwandelt war. Auch mit Jod wurde nach der Reduction bewiesen, daß kein Silberoxyd vorhanden war. Demnach wurde geschlossen, daß der Körper, welcher die anomale Phasenveränderung hervorbringt, cohäsionsloses Silber ist.

Um diesen Begriff klar zu legen, stellt Wernicke folgende Betrachtung an. „Wird ein Körper aus der Auflösung irgend einer seiner Verbindungen abgeschieden, so tritt er im ersten Augenblick seines Freiwerdens im Zustande der höchsten Zertheilung — in Molekülen — auf. Sind die Anziehungskräfte, welche die das Molekül umgebenden Flüssigkeitstheilchen auf dasselbe ausüben, schwächer als die gegenseitigen Anziehungskräfte der freien Moleküle, nämlich die Cohäsionskraft des Körpers, so vereinigen sich die Moleküle zu cohärenten Massen, die in Folge der Schwere zu Boden fallen, wosern Krystallbildung nicht eintritt, und bilden nach dem Trocknen ein mehr oder weniger grobes Pulver. Daß sie nicht stets, wie in einzelnen Fällen, eine einzige feste Masse darstellen, hat seinen Grund in der Gegenwart fremder Stoffe, welche der Vereinigung entgegenwirken.

Enthält das Auflösungsmittel Substanzen, welche Affinität zum ausgeschiedenen Körper haben, und dadurch seiner Cohäsion entgegen wirken, so setzt er sich im molekularen Zustande als feines Pulver ab. Freilich sind diese Producte niemals rein. Die molekularen Metallpulver enthalten zum mindesten Gase, häufig andere Stoffe, welche die Moleküle trennen; die nicht metallischen meist Salz aus der Auflösung, das sich

nicht auswaschen läßt, obwohl es für sich im Wasser löslich ist.

Sind diejenigen Substanzen im Auflösungsmittel, welche Affinität zum ausgeschiedenen Körper haben, in geringerer Menge vorhanden, so ist das entstehende Product ein Gemenge von molekularer und cohärenter Substanz, das außerdem noch Bestandtheile des Lösungsmittels und Gase, meist Wasserstoff, enthält.

Welche Vorstellungen wir uns immer von dem inneren Bau des Moleküls machen, aus was für Kräften und aus wie vielen Atomen wir es uns aufgebaut denken, stets muß den Grundgesetzen der Mechanik zu Folge sein innerer Bau eine Aenderung erfahren, wenn es mit einem anderen Molekül — gleichgiltig ob von derselben oder verschiedener Art — vereinigt wird.

Allen Erfahrungen zu Folge hängen die optischen Eigenschaften vom inneren Bau des Moleküls ab. Die optischen Constanten eines Körpers im Molekularzustande müssen demgemäß nothwendig verschieden sein von denen des cohärenten Körpers. Ist die Cohäsion oder die chemische Verwandtschaftskraft schwach, so kann der Unterschied sich der Beobachtung entziehen; ist die Cohäsionskraft die gewaltige der Metalle, so ist von vornherein klar, daß die optischen Constanten des cohärenten Körpers sehr verschieden sein müssen von denen des molekularen.

Ja noch mehr. Vergleichen wir einen festen Körper in seinen beiden Zuständen mit einer seiner Verbindungen. Hat in dieser die chemische Verwandtschaftskraft einen erheblich kleineren Werth als seine Cohäsionskraft, so muß sich der molekulare Körper in seinem optischen Verhalten weit mehr der chemischen Verbindung nähern als demselben Körper im Cohäsionszustande.

Metalle im Molekularzustande nehmen schon durch leisen Druck Metallglanz an. Das Wesentliche dieses Vorgangs ist nach Wernicke der Uebergang aus dem molekularen in den Cohäsionszustand. Dieser Uebergang erfolgt nicht von selbst, weil Partikeln fremder Substanzen die Metalltheilchen trennen und die Vereinigung hindern. Doch kann der Uebergang z. B. beim Vorhandensein von Wasserstoff allmählich erfolgen.

Bei Silberspiegeln zeigt sich dieser Uebergang durch die

characteristische Aenderung der Phase, indem diese von der Verzögerung in die Beschleunigung umspringt. Die Spiegel enthielten Spuren von molekularem Silber, welches die anomale Phasenänderung verursacht hat. Durch die Berührung mit Luft und Licht, indem sich die Verunreinigungen trennen, vollzieht sich die Vereinigung der cohärenten Metallschicht mit der molekularen und so der Uebergang in die normale Phasenänderung.

Er ergiebt sich also, daß die Metalle im molekularen Zustande wesentlich andere optische Constanten haben als im Zustande der Cohäsion.

Den Bemerkungen *Drude's* begegnet *Wernicke* mit der Behauptung, daß dieser die Constante des molekularen Silbers bestimmt habe.

Es gilt jetzt als sicher, daß bei den Körpern, welche den mittleren Theil des Spectrums kräftig absorbiren, die größten Brechungsponenten nach der dem Roth zugekehrten Seite des Absorptionsgebiets liegen, die kleinsten nach der dem Violett zugekehrten. Wenn also die cohäsionslosen Metalle sehr große Brechungsponenten besitzen, so ist daraus zu schließen, daß ihr Absorptionsgebiet nach dem Violett zu liegt; von den cohärenten Metallen wissen wir theils durch Messung, theils schließen wir es mit Sicherheit aus dem Verlauf und der Größe ihrer Brechungsponenten, daß ihr Absorptioncentrum nach dem Roth zu gelegen ist. Geht also ein Metall aus dem Molekularzustand in den Cohäsionszustand über, so verschiebt sich das Centrum seines Absorptionsgebiets vom Violett zum Roth oder:

Die Cohäsionskraft eines Metalls bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsgebiets nach der Seite der größeren Schwingungsdauer.

Wernicke wendet diesen Satz und seine Untersuchungsmethode auch für Farbstoffe an, welche sich leicht in cohärentem Zustand als feste amorphe Schichten und im molekularen angenähert durch Auflösung erhalten lassen. Frühere Untersuchungen von *Wernicke* haben gezeigt, daß die Verschiebung des Absorptioncentrums bei Fuchsin ganz analog der an den Metallen beobachtet ist. Uebrigens kann man Farbstoffe in molekularem Zustand erhalten, wenn man die Lösung eines Anilinfarbstoffs

eintrocknen läßt. Man erhält neben der metallglänzenden Substanz ein feines Pulver, welches keine Spur von Oberflächenfarben zeigt. Dies ist der Farbstoff im Molekularzustand. Ferner stellt Wernicke den Satz auf, daß die Cohäsionskraft sowohl der Metalle wie der Farbstoffe ausgleichend auf die Verschiedenheiten der Absorptionsconstanten innerhalb des Absorptionsgebiets wirkt, indem sie die größeren Werthe derselben verkleinert, die kleineren vergrößert. Schon der Uebergang zu größeren Concentrationen läßt dies erkennen, und die Abweichungen von den Constanten des molekularen Farbstoffs machen sich bereits bemerkbar, bevor die Flüssigkeit anfängt Oberflächenfarben zu zeigen. Es scheint also schon in der Lösung eine theilweise Vereinigung von Molekülen zu größeren Partikeln einzutreten.

Ueber einige Versuche mit einem rechtwinkligen Prisma berichtet Röntgen.¹⁾ Blickt man mit dem Auge durch die zur Sehrichtung ungefähr senkrecht gestellte Hypotenusenfläche wenn die Prismenkante vertikal steht, so sieht man ein Bild seines Kopfes, das im Gegensatz zu dem vom ebenen Spiegel erhaltenen congruent ist mit dem Gegenstand. „Als ich diese bekannte Bemerkung machte, fiel mir auf — fährt Röntgen fort — daß bei jeder Stellung des Kopfes die nach der Pupille im Bilde gerichtete Sehlinie des Bildes von der hinteren Prismenkante wohl immer dieselbe Stelle der Pupille, aber nicht die Mitte derselben traf; sie war vielmehr stets nach einem von der Mitte nach der Nasenseite zu gelegenen Punkte gerichtet. Nach einiger Uebung konnten auch verschiedene Personen, die ich darum befragte, dieses Resultat bestätigen; alle sahen, daß die bei den meisten Prismen als feine Linie sichtbare hintere Prismenkante die Pupille in zwei ungleiche Theile theilt, von denen unter 10 untersuchten Fällen nur einmal der größere Theil auf der Nasenseite lag. Auch bei horizontaler Prismenkante war eine Excentricität wahrzunehmen, doch war dieselbe in allen Fällen geringer als bei vertikaler Stellung.“

Aus diesen Beobachtungen schloß Röntgen, daß die Gesichtslinie der untersuchten Augen nicht mit der Augenaxe

1) Wied. Ann. 52. S. 589.

zusammenfällt. Diese Thatsache ist zuerst von *Helmholtz* auf anderem Wege gefunden, aber es ist wohl von *Röntgen* zuerst beobachtet worden, daß der Winkel zwischen Gesichtslinie und Augenaxe auf der Nasenseite gelegen war.

Ein weiterer Versuch lehrte Folgendes. Bringt man ein rechtwinkeliges Prisma, das keinen Pyramidenfehler hat, auf den Prismatisch eines Goniometers, richtet das mit Fadenzug und *Gauß'schem* Ocular versehene, auf Unendlich eingestellte Fernrohr senkrecht zur Drehungsaxe des Prismatichs und stellt die Prismenfläche parallel zu dieser Axe, so sieht man, in dem auf die Hypotenusenfläche gerichteten Fernrohr, auch wenn die optische Axe desselben nicht genau senkrecht zu dieser Fläche steht, ein scharfes Bild des Fadenzuges, das sich nur dann mit dem direct gesehenen deckt, wenn der vertikale Faden des gut centrirten und gerichteten Kreuzes mit der Prismenkante, oder der ihr parallelen Drehungsaxe in einer Ebene liegt oder ihr parallel ist. Eine Drehung des Prismatichs ändert die Lage des Bildes des Fadenzuges nicht im geringsten. Dieses Gesetz läßt sich nach einiger Ueberlegung bald als richtig und nothwendig erkennen, so auffällig es auch sein mag. Man kann mit Hülfe des Gesetzes den vertikalen Faden parallel der Drehungsaxe richten und entscheiden, ob das Prisma rechtwinkelig ist. Ist es nämlich nicht rechtwinkelig, so sieht man im Fernrohr zwei Spiegelbilder des vertikalen Fadens, welche um so weiter von dem direct gesehenen Faden entfernt liegen, je größer der Fehler des Prismas und je stärker die Vergrößerung des Fernrohrs ist. Die Versuche können auch mit einem 90 gradigen Winkelspiegel angestellt werden.

Um zu prüfen, ob die beiden andern Winkel des Prismas 45° betragen, stellt man die eine der beiden mit der Drehungsaxe parallelen Kathetenflächen senkrecht zur optischen Axe des Fernrohrs, indem man das von dieser Fläche reflectirte Bild des Fadenzuges mit dem direct gesehenen zur Deckung bringt. Ist der Winkel nicht genau 45° , so sieht man noch ein zweites Bild des vertikalen Fadens, das von den in das Prisma eingedrungenen und von der zweiten Kathetenfläche reflectirten Strahlen herrührt. Hat das Prisma einen Pyramidenfehler, so sieht man auch zwei Bilder des horizontalen Fadens.

Bemerkenswerth ist, daß zu diesen Versuchen keine Theilung nöthig ist, sondern nur ein verstellbarer und drehbarer Prismatisch und ein gutes verstellbares Fernrohr mit Gauß'schem Ocular und Fadencruz.

Ist der vertikale Faden der Prismenkante nicht parallel, und dreht man ihn, so dreht sich das Bild um denselben Winkel im entgegengesetzten Sinne. Demnach muß bei einer Verdrehung des Fadencruzes um den Winkel α , eine Drehung des Prismas um den Winkel $\frac{\alpha}{2}$ in demselben Sinne das Bild

wieder in die Anfangslage bringen. Röntgen befestigte das Prisma auf einer Axe, welche eine Drehung um eine zur Prismenkante genau und zur Hypotenusenfläche annähernd senkrechte Richtung ausführt, brachte in einiger Entfernung von der Hypotenusenfläche eine zweite mit erster coaxiale, aber durchbohrte Drehungsaxe an und steckte auf diese Axe eine mit Schrift versehene Scheibe. Betrachtete er dann durch die durchbohrte Axe das Bild der Scheibe, so stand dasselbe still, wenn die Prismenaxe halb so rasch rotirte als die Scheibenaxe. Diese Methode der Untersuchung einer etwaigen Veränderung des raschgedrehten Objectes hat schon Mach benutzt.

Man kann auch mit dem Prisma Strahlen an den Ausgangsort zurückschicken. Es ist dazu nur nöthig, daß die Strahlen senkrecht zur Prismenkante verlaufen, für die Hypotenusenfläche braucht diese Bedingung nicht erfüllt zu sein. Röntgen hat dies bis auf eine Entfernung von 1 km wirklich ausgeführt.

G. Meyer¹⁾ hat den Versuch gemacht, das Spectrum des Blitzes zu photographiren. Es ist das ziemlich schwierig namentlich deshalb, weil der Blitz sich genau in der optischen Axe des Apparats befinden muß. Man kann sich aber auf folgende Weise von dieser Beschränkung frei machen. Man stellt vor dem Objectiv des auf Unendlich eingestellten photographischen Apparats ein Beugungsgitter auf. Man erhält dann auf der Platte ein Bild des Blitzes hervorgerufen durch diejenigen Strahlen, welche ohne Richtungsänderung das Gitter durchsetzen und an beiden Seiten desselben Bilder, welche den die Seitenspectra bildenden Strahlen ihre Entstehung ver-

1) Wied. Ann. 51. S. 415.

danken. Die Zahl der Bilder in jedem Seitenspectrum ist gleich der Zahl der Linien, die im Blitzspectrum vorkommen. Meyer hat solche Aufnahmen gemacht und jedesmal eine Linie im Seitenspectrum erhalten. Die eine davon war darum besonders günstig, weil der Blitz dicht am Horizont nieder ging wo sich Dächer mit Schornsteinen befanden. Zwischen zwei Schornsteinen ging der Blitz nieder. Mit Hülfe eines Prismenkreises wurde bei Tage der Winkel zwischen den beiden Schornsteinen gemessen. Auf der Platte wurde die Entfernung der Schornsteine bestimmt und ebenso die des Blitzes von dem Seitenspectrum. Es ergab sich ein Beugungswinkel von 0.856° und eine Wellenlänge von $382 \cdot 10^{-6}$ mm. Freilich ist die Messung nicht genau genug, um zu untersuchen, welchen Körper die Linie angehört. Aber es ist vielleicht möglich mit dieser Methode genauere Beobachtungen unter günstigeren Bedingungen anzustellen, namentlich bei größerer Nähe der Gewitter (die Entfernung betrug bei Meyer 10 km). Es ergeben sich dann vielleicht weitere ultraviolette Linien. Die bisher bekannten von Schuster und Vogel gemessenen Linien besitzen die Wellenlängen:

Schuster	Vogel
568.1	
559.2	
533.4	534.1
526.0	
518.2	518.4
500.2	500.2
	486.0 bis
	467.3
	458.3

Im 30. Jahrgange dieses Jahrbuchs¹⁾ ist der Untersuchungen von Kayser und Kunge Erwähnung gethan worden, welche gewisse Regelmäßigkeiten in den Linienspectren der Elemente behandeln. Wie dort ausgeführt wurde zeigen die genannten Physiker, daß man die Linien der Metalle je nachdem in 2 oder mehr „Serien“ zerlegen kann. Die Linienpaare der einen Serie — der ersten Nebenserie — besitzen starke, leichter umkehrbare Linien, die der anderen haben schwächere und weniger leicht umkehrbare Linien. Die Serien werden

1) Siehe d. Jahrb. 30. S. 139 ff.

definiert durch Gleichungen. Eine solche ist zunächst die für das Wasserstoffspectrum aufgestellte Balmer'sche Gleichung:

$$\lambda = A \frac{n^2}{n^2 - 4},$$

welche die 14 Linien des Wasserstoffspectrum's ergibt, wenn man für n die Zahlen 3 bis 15 einsetzt und A passend bestimmt. Nimmt man für λ den reciproken Werth $\frac{1}{\lambda}$ also die Schwingungszahl (von der Dispersion der Luft abgesehen), so erhält man aus der Balmer'schen Formel

$$\frac{1}{\lambda} = A + B n^{-2}.$$

Kayser und Runge haben diese Reihe fortgesetzt und

$$\frac{1}{\lambda} = A + B n^{-2} + C n^{-4}$$

als Gleichung angenommen, wo A , B und C Constanten sind, und gute Resultate mit dieser Formel erhalten. Alle Linien, die sich aus dieser Gleichung ergaben, bilden eine Serie. Wenn zwei Serien desselben Metalls sich nur durch verschiedene Werthe von A unterscheiden, in B und C aber übereinstimmen, so erhalten wir Linienpaare von constanter Differenz der Schwingungszahlen. Kayser und Runge haben nun gefunden, daß die Elemente der ersten und dritten Mendelejeff'schen Gruppe zwei solche Serien von Linienpaaren besitzen, die erste und zweite Nebenserie. Die Alkalien allein besitzen noch eine dritte Serie, die Hauptserie, bei welcher aber die Differenzen der Schwingungszahlen mit wachsendem Werthe von n abnehmen. Die Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe besitzen sechs Serien, von denen je drei gleiche Constanten B und C besitzen, also sind diese sechs Serien zwei Serien von Linien-triplets. So ist z. B. in der ersten Nebenserie von Mg die erste Linie jedes Triplets gegeben durch

$$10^8 \lambda^{-1} = 39796 \cdot 10 - 130398 n^{-2} - 1432090 n^{-4},$$

die zweite und dritte Linie findet man durch Addition von 40.69 bzw. 60.90 zur Constante A , d. h. zu der von n freien Zahl.

Bei den Alkalien werden alle existirenden Linien durch die Serien aufgenommen. Wird der Schmelzpunkt höher, so ist dies nicht mehr der Fall, sondern je höher der Schmelz-

punkt ist, desto weniger Procent aller vorhandenen Linien werden durch die Serien gebildet.

Besser als bei Linien Spectren ist die Erscheinung übrigens bei Bandenspectren zu verfolgen. Die Banden lösen sich bei genügender Dispersion in Bandengruppen auf, deren jede wieder aus verschiedenen Serien besteht. Auf der einen Seite der Bande liegen die Linien außerordentlich nahe an einander, auf der anderen haben sie größere Abstände. Auch sind die nahe aneinander liegenden Linien sehr stark, die anderen schwächer. Dadurch entsteht die Schattirung der Banden. Bei den Schumann'schen Photographien¹⁾ sieht man diese Triplets schon bei mäßiger Vergrößerung sehr scharf, während mit bloßem Auge nur an der hellsten Seite der Bande die Auflösung in einzelne Linien — nicht aber in Triplets — zu sehen ist. Die Serien laufen meist von der „Kante“, d. h. dem Beginn der Bande, nach der Seite der kürzeren Wellen, seltener umgekehrt.

Auch die Spectren verschiedener Elemente zeigen Aehnlichkeiten. Wenn nämlich an verschiedenen Spectren Serien nach demselben Gesetz gebaut sind, so sind die der gleichen Ordnungszahl entsprechenden Linien homolog. Dabei ist aber das physikalische Verhalten der Serien nicht außer Acht zu lassen und nur die von gleichem Charakter sind vergleichbar. Auf diesem Wege haben Rydberg, Kayser und Runge dieselben Resultate erhalten, nämlich daß die Elemente, welche zu derselben Gruppe des Mendelejeff'schen Systems gehören, Spectra besitzen, welche wenigstens in ihren Hauptlinien homolog gebaut sind. Nun kann man aber innerhalb jeder der ersten drei Gruppen noch zwei Abtheilungen chemisch näher verwandter Elemente bilden, welche diese Verwandtschaft auch im Spectrum zeigen. Wir haben somit

I. 1) Li, Na, K, Rb, Cs. 2) Cu, Ag. II. 1) Mg, Ca, Sr. 2) Zn, Cd, Hg. III) 1. Al, Jn, Tl.

Innerhalb jeder dieser Abtheilungen rückt das Spectrum mit wachsendem Atomgewicht nach der Seite der längeren Wellen; von einer Abtheilung zur folgenden rückt aber das Spectrum sehr bedeutend nach der Seite der kürzeren Wellen.

Die Erklärung der Erscheinungen wird in folgender Be-

1) Siehe dieses Jahrb. 30. S. 124 ff.

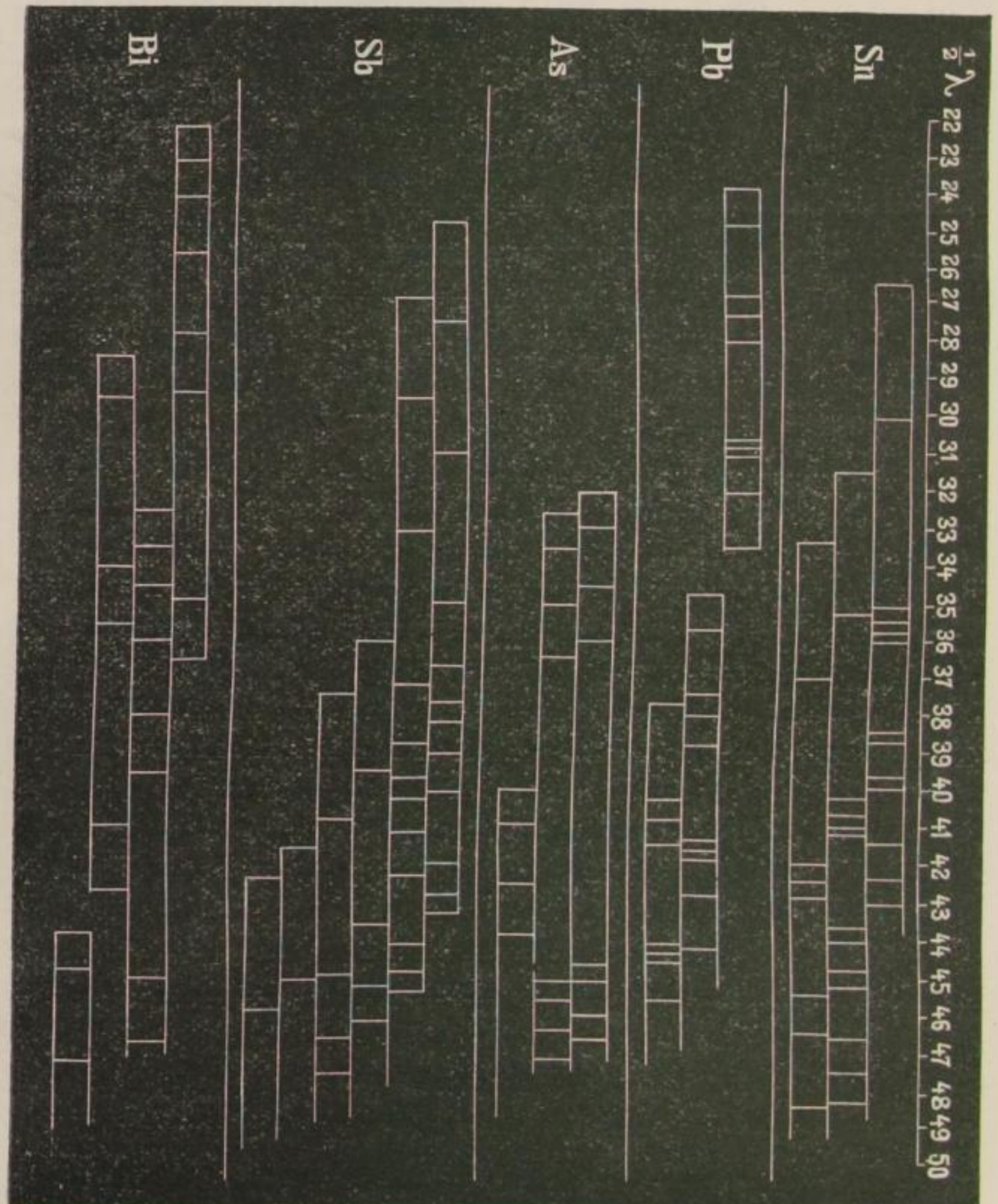
trachtung gefunden. Jeder schwingende Körper ist im Stande, gleichzeitig eine ganze Anzahl von Schwingungen auszuführen, jeder Grundton kann Obertöne haben. Diese sind stets bedingt durch die Beschaffenheit des schwingenden Körpers, seine Dimensionen, Elasticität, Masse. Die Schwingungszahlen sind durch Gleichungen gegeben, in welchen diese Größen als Constanten vorkommen. Wird dies auf die Spectren übertragen, so kann angenommen werden, daß ein Atom nicht eine einzige Linie erzeugt, sondern eine ganze Serie derselben, die durch eine Gleichung zusammengefaßt werden kann. Diese würde man aufstellen können, wenn man den Bau des Moleküls und die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte kenne. Da dies nicht der Fall ist, so wird versucht, diese Größen aus den Linienserien zu ermitteln. Die Linienserien können also uns Aufschlüsse über den Bau des Moleküls geben.

Bis jetzt sind im Wesentlichen nur die Spectren der drei ersten Mendelejff'schen Gruppen untersucht, für die vierte und fünfte fehlen die Bestimmungen, auch sind nur wenige geeignet, für die Untersuchungen zu dienen, weil sie entweder nicht rein zu erhalten sind, oder zu wenig Linien geben. Es haben daher Kayser und Runge in jüngster Zeit von den Elementen der vierten Gruppe Zinn und Blei, von der fünften Arsen, Antimon und Wismuth untersucht.¹⁾ Die Methode benutzt ein Rowland'sches Concavgitter, dessen Spectrum auf der Wellenlänge angepaßten Platten photographirt wurde. Die Lichtquelle war der Kohlebogen. Eine große Anzahl neuer Linien wurde gefunden, aber keine solchen Gesetzmäßigkeiten, wie sie sich bei den ersten drei Mendelejff'schen Gruppen finden. Es sind allerdings Gruppen von Linien da, von denen die eine Gruppe dadurch aus einer anderen gefunden wird, daß man zu den Schwingungszahlen der letzteren eine Constante hinzufügt, aber die Linien ordnen sich nicht in Serien, wie bei den anderen Spectren. Diese Gruppen mit constanter Schwingungsdifferenz wiederholen sich mindestens dreimal. Es sind aber Wellenlängen vorhanden, welche nur zweien der Gruppen gemeinsam sind z. B. nur der ersten und dritten, ohne daß in der zweiten Gruppe eine analoge Linie da ist.

1) Wied. Ann. 52. S. 93.

Die Gruppen, deren Zahl bis sechs geht, sind in Fig. 6 gezeichnet. Als Maassstab sind die reciproken Wellenlängen

Fig. 6.



benutzt. Die Gruppen sind noch nicht alle vollständig gefunden, sondern bei einigen nur der Anfang.

Characteristisch war der Unterschied zwischen Bogenspectrum und anderen Spectren namentlich den Funkenpectren. Bei allen

Metallen zeigten sich im Bogenspectrum Linien, welche im Funkenspectrum fehlten und umgekehrt. Es betrifft dies sogar vielfach die stärksten Linien. Die untersuchten Metalle sind alle im sichtbaren Theil des Spectrum's linienarm, im ultravioletten Theile sehr linienreich.

Mit den Untersuchungen von Kayser und Runge gehen noch solche von Rydberg¹⁾ Hand in Hand. Dieser findet, daß bei den zweiwerthigen Elementen die Triplets zusammengesetzt sind. Sind z. B. die Linien eines solchen Triplets mit den Nummern 11, 12, 13, 22, 23, 33 bezeichnet, so ist —

wenn z. B. ν_{13}^{23} die Differenz der Schwingungszahlen 23 und 13 bezeichnet

$$\nu_{13}^{23} = \nu_{12}^{22} = \nu_1 \quad \text{und}$$

$$\nu_{23}^{33} = \nu_2.$$

z. B. bei folgenden Calciumlinien.

Nummer	$\frac{1}{\lambda}$	ν_1	Nummer	$\frac{1}{\lambda}$	ν_2	Nummer	$\frac{1}{\lambda}$
13	22437.57	105.97	23	22543.54	52.21	33	22595.79
Diff.	3.68			3.71			
12	22441.25	106.00	22	22547.25			
Diff.	5.59						
11	22446.84						

Mittel $\nu_1 = 105.99$, Mittel $\nu_2 = 52.21$.

Es ist dann auch

$$\nu_{12}^{13} = \nu_{22}^{23}.$$

Rydberg knüpft an diese Zusammensetzung Schlüsse verschiedener Art, auf die ihrer Complication wegen und weil sie noch nicht absolut sicher feststehen, hier nicht eingegangen werden soll. Aber die Gesetzmäßigkeit ist vorhanden, in vielen Fällen von Rydberg gemessen und Kayser und Runge haben

1) Wied. Ann. 50. S. 625.

Linien wirklich aufgefunden, die R y d b e r g vorher berechnet hatte, und die ihnen entgangen waren, bis sie durch Rydbergs Berechnungen darauf aufmerksam wurden.¹⁾ Es sind also auch in den Triplets wieder mehrere Linien doppelt.

Die Untersuchungen sind natürlich sehr mühsam und langwierig, weil viele Hunderte von Linien gemessen und verglichen werden müssen, und die Einzelheiten hier von zu geringem Interesse. Aber bemerkenswerth scheint, daß aus den Untersuchungen immer mehr Gründe hervorgehen, „die bei den Spectren für ein einziges System von Schwingungen sprechen²⁾, sowie auch für die Möglichkeit, alle Linien eines Spectrums in eine einzige Formel zusammenfassen zu können, im Gegensatz zu der Ansicht von der Mischung von Spectren, welche Molekülen von verschiedenen Temperaturen gehören würden. Es scheint sehr wahrscheinlich, daß es bei jedem Grundstoffe nur ein einziges Spectrum giebt, während die Intensitäten der Serien und der speciellen Linien mit der Temperatur und der Dichte des glühenden Gases in ähnlicher Weise wie die Ober-töne eines Klanges wechseln können.“

Ueber Untersuchungen, die das Spectrum des Sauerstoffs betreffen, ist früher in diesem Jahrbuch schon berichtet worden.³⁾ Neuerdings hat E i s i g⁴⁾ Messungen gemacht. Hier ist zum erstenmale dieses Spectrum von einem einzigen Physiker bei hinreichender Dispersion und Genauigkeit durchgemessen. Außerdem wurde das Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien verglichen, um zu untersuchen, ob in der Sonne Sauerstoff ist. Der Sauerstoff besitzt je nach seinem Druck und der Art der Entladung vier von einander verschiedene Spectren, nämlich ein continuirliches, ein elementares Linienpectrum, ein zusammengesetztes Linienpectrum und ein Bandenspectrum am negativen Pol. Hier ist nur das elementare Linienpectrum untersucht worden. Es entsteht, wenn man kräftige Funken durch Sauerstoff unter Atmosphärendruck gehen läßt, oder auch bei allen niedrigeren Drucken, wenn man eine

1) Wied. Ann. 52. S. 114.

2) Siehe Rydberg in Wied. Ann. 52. S. 131.

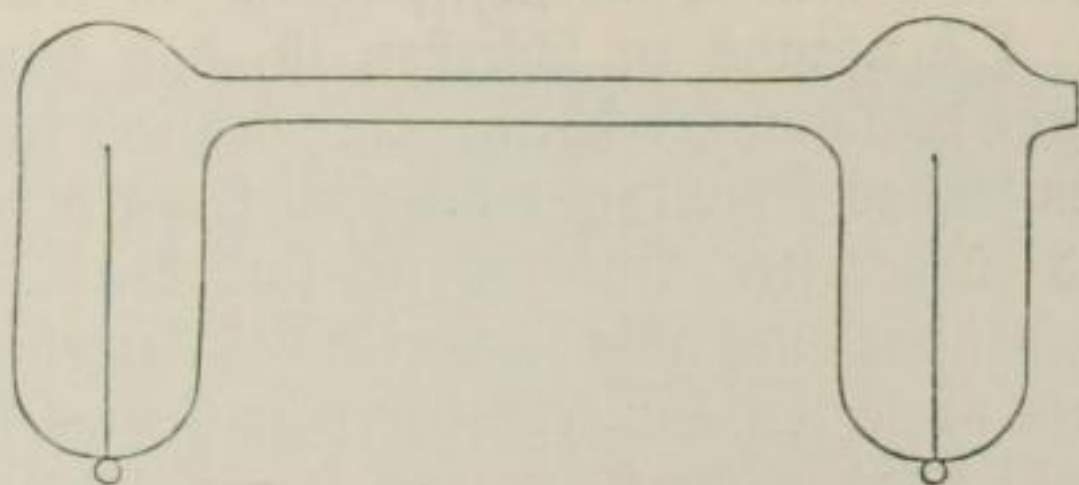
3) Siehe d. Jahrb. 29. S. 147.

4) Wied. Ann. 51. S. 747.

Leidener Flasche und eine Funkenstrecke in den Stromkreis einschaltet. Es ist das gewöhnliche Spectrum des Sauerstoffs.

Der Sauerstoff wurde electrolytisch aus destillirtem, gut von Luft befreitem Wasser gewonnen, welches mit reinsten Phosphorsäure angesäuert war. Die Geißlerröhren hatten die Form der Fig. 7. Die Electroden waren Aluminium. Um den ultravioletten Strahlen den Durchgang zu gestatten, wurde an das eine Ende der Röhre in der Richtung der Capillare eine Oeffnung angeblasen, auf welche mittelst Wasserglas ein Glasplättchen gekittet war. Der Druck des Gases war je nach der Stärke der Entladungen (Ruhmkorff'scher Funkeninductor mit Leidener Flaschen) 25 bis 70 mm. Zur photographischen Aufnahme wurde die Anordnung von Kayser und Runge benutzt. Die bei-

Fig. 7.



den Physiker hatten ihren Apparat für die Untersuchung zur Verfügung gestellt. Das Rowland'sche Concavgitter besitzt einen Krümmungsradius von 620 cm,

20 000 Furchen auf dem englischen Zoll und im Ganzen 110 000 Furchen, also ungefähr 787 Furchen auf den Millimeter.

Exponirt wurde mit Chrom-Gelatineplatten $2\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden lang. Eingestellt wurde mit Mattscheibe und Lupe. Die Geißlerröhre wurde solange verschoben, bis die Linien die größte Helligkeit zeigten. Nach jeder Aufnahme wurde die Röhre gründlich mit Sauerstoff ausgespült.

Für die Messungen wurde das Eisenspectrum zu Grunde gelegt. Dabei machten sich allerdings Erschütterungen des Gebäudes dadurch störend bemerkbar, daß die beiden Spectren gegenseitig verschoben, oder die Linien doppelt und verwaschen erschienen.

Die Aufnahmen waren nur scharf bis zum Blau. Die Grenze war die Wellenlänge 4710, trotz der Farbenempfindlichkeit der Platten. Ausgewerthet wurden die Spectren mit

einer Theilmaschine, mit welcher noch 0.0005 mm gemessen werden konnten. 0.5 mm entsprachen ungefähr 0.98 Angström'sche Einheiten. Die Fehlergrenze der Messungen war 0.1 Angström'sche Einheiten. Gesetzmäßigkeiten, welche Serienanordnungen zur Folge gehabt hatten, konnten nicht constatirt werden.

Ob der Sauerstoff im Sonnenspectrum dunkle Linien oder helle Banden hervorruft, ist eine alte Streitfrage. Die Beobachtung heller Linien oder Banden im Sonnenspectrum ist aber wohl stets auf Täuschung zurückzuführen gewesen. Esig verglich seine Zahlen mit den Linien des Sonnenspectrum nach dem neuesten Sonnenatlas von Rowland, aber wenn sich Coincidenz fand, so waren die Sonnenlinien eines Theils schon als Metalllinien erkannt, oder die Intensitätsverhältnisse waren ganz verschiedene. Viele starke Sauerstofflinien zeigten sich im Sonnenspectrum überhaupt nicht. Also das Sonnenspectrum steht mit dem Sauerstoffspectrum in keinem Zusammenhang.

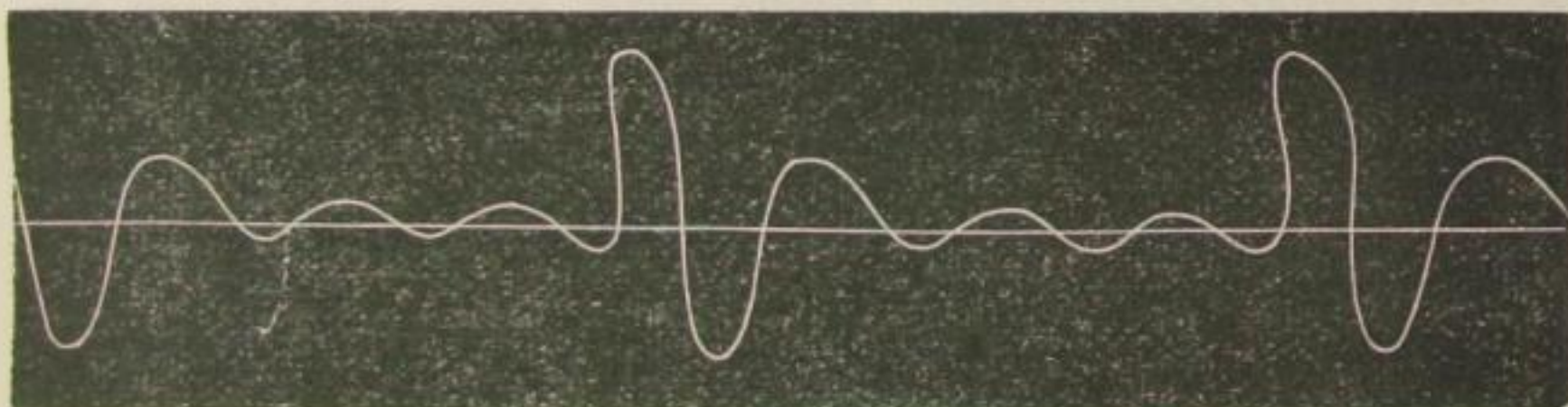
Ob daraus zu schließen ist, daß kein Sauerstoff auf der Sonne vorkommt, erscheint aber dennoch fraglich, weil in einem Gemisch das Spectrum eines Gases gegen das der Metaldämpfe stets zurücktritt. Andererseits sind Viele der Ansicht, daß im Sonnenspectrum nicht die Linien des elementaren, sondern des zusammengesetzten Sauerstoffspectrum umgekehrt auftreten. So glaubt z. B. Schuster nach seinen Messungen dieses letztgenannten Spectrum annehmen zu können, daß auf der Sonne der Sauerstoff bei der Temperatur und dem Druck existirt, unter welchem er sein zusammengesetztes Linienpectrum beobachtet hat. Ob das richtig ist muß eine genaue Ausmessung dieses Spectrum lehren.

An diese Untersuchungen anschließend führt G. Faumann¹⁾ die Emissionsvorgänge bei leuchtenden Körpern auf Dämpfungserscheinungen und periodisch auftretende Impulse zurück, welche die gedämpften Schwingungen wieder excitiren. Er geht davon aus, daß man gewöhnlich ein continuirliches Spectrum als Grenzfall eines Linienpectrum betrachte, bei welchem die Zahl der Linien unendlich groß ist. Es erscheint ihm unwahrscheinlich, daß es die beste Art sei, den Emissionsvorgang darzustellen, wenn man angiebt, der leuchtende Körper sende unendlich

1) Wied. Ann. 53. S. 832.

viele Schwingungen aus. Dabei werden die verschiedenen Farben des Spectrum für incohärent gehalten. *Faumann* will nun das Gegentheil direct beweisen, diese cohärenten Farben zusammensetzen, und als Ergebnis dieser Integration die untersuchte Lichtwelle als eine einfache, wenn auch nicht periodische Function darstellen. Würde die Emission der so resultirenden unperiodischen Welle aus anderen Gründen verständlich, so könnte man hoffen, damit zu einem Aufschluß über die Natur der Emission gekommen zu sein, und wird dann auch die Voraussetzung zugeben, daß die verschiedenen Farben des Spectrum cohärent sind. Indem er unter Annahme einer Dämpfung der Schwingungen schließlich den ganzen Emissionsvorgang durch ein *Fourier'sches* Integral darstellt, kommt er zu dem Schluß: die Verbreiterung der Spectrallinien erklärt sich durch eine Dämpfung, welche die emittirte Schwingung erfährt. Eine

Fig. 8.



verbreiterte Linie ist im Wesentlichen ein continuirliches Spectrum. Das Spectrum der meisten weißglühenden Körper dürfte bestehen aus einer Ueberdeckung mehrerer verbreiteter Linien.

Diese gedämpften Schwingungen werden nun excitirt durch irgend welche in der Natur des Leuchtvorgangs begründete Impulse. Diese sollen periodisch angenommen werden. Somit ergibt sich eine Schwingung wie Fig. 8. Dann zerlegt sich die Schwingung nach *Fourier* in eine Summe discreter Sinusschwingungen, deren Perioden ganzzahlige Vielfache der Functionsperiode, hier der Excitationsperiode, sind. Eine periodisch excitirte Emission sendet also ein Linienspectrum aus. Die Schwingungszahlen dieser Linien stellen alle ganzzahlige Vielfache der Excitationszahl dar. Diese letztere ist jedenfalls viel kleiner als die Schwingungszahl der emittirten Schwingung, da viele gedämpfte Schwingungen einer Emission vorüber gehen werden, ehe wieder eine Excitation erfolgt. Deshalb liegen auch die

Vielfachen der Excitationszahl sehr nahe und das ausgesendete Spectrum wird durch zahlreiche, der Schwingungszahl nach äquidistante Linien, gestreift erscheinen. Die Differenz der Schwingungszahlen zweier dieser Linien ist gleich der Excitationszahl pro Secunde.

Wenn die Zeit zwischen zwei Excitationen so lang ist, daß die emittirte Schwingung Zeit hat, fast ganz auszuklingen, so wird das Spectrum fast genau continuirlich sein. Bei größeren Excitationszahlen wird es discontinuirlich, also eine Spectralbande resp. eine Spectralserie darstellen.

Aus dem Vergleich mit der Balmer'schen Formel und den Untersuchungen von Kayser und Runge ergibt sich, daß die Excitation nicht durch periodische Anstöße, sondern durch den continuirlichen Einfluß einer excitirenden Schwingung bewirkt wird, welche fast periodisch ist, aber deshalb nicht völlig periodisch weil sie selbst gedämpft ist, ungefähr wie die Schwingungen einer Stimmgabel, welche durch einen Fiedelbogen angestrichen wird, der gedämpft sinusförmig bewegt wird. Diese excitirende Schwingung braucht dann selbst wieder eine excitirende Ursache. Ist diese wieder periodisch, so erhält man statt einer Serie von Linien, eine Serie von Banden, wie dies beispielsweise bei der Bandengruppe von Stickstoff von $\lambda = 5000$ bis 2800 der Fall ist.

Ueber Dispersion ultrarother Strahlen ist bereits mehrfach in diesem Jahrbuch berichtet worden.¹⁾ Neuerdings haben Rubens²⁾, Rubens und Snow³⁾, Carvallo⁴⁾, Paschen⁵⁾ Untersuchungen darüber angestellt. Trotz der außerordentlich großen Reichhaltigkeit des Materials und der Sorgfalt der Untersuchungen ist es aber bis jetzt noch nicht gelungen, vollkommene Klarheit in den Dispersionsvorgang zu bringen. Die Verhältnisse liegen außerordentlich complicirt und schwierig und die Messung der Wellenlängen ist noch nicht sicher genug, so daß über verschiedene Punkte eine Einigung noch nicht er-

1) Dies. Jahrb. 23. S. 160. 29. S. 141. 30. S. 145.

2) Wied. Ann. 45. S. 238. — 51. S. 381. — 53. S. 267.

3) Ebendas. 46. S. 529.

4) Compt. rend. 116. S. 1189.

5) Wied. Ann. 53. S. 287, 301, 334, 337, 812. Vgl. übrigens zur ganzen Frage Winkelmann Handb. d. Phys. II, S. 321 u. 657.

zielt ist. Es seien daher nur die Hauptresultate an dieser Stelle erwähnt, ohne daß auf die Einzelheiten eingegangen werden soll.

Zur Ermittlung der Dispersion, d. h. der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge sind mehrere Theorien aufgestellt worden. Die früheren fanden ihren wichtigsten Ausdruck in der auch in diesem Jahrbuch schon citirten (29. S. 143) Formel von Cauchy:

$$n = a + \frac{1}{\lambda^2},$$

wo n den Brechungsindex, λ die Wellenlänge bedeutet. Es liegt hier die Annahme zu Grunde, daß der Radius der Wirkungssphäre zweier Aethertheilchen mit der Länge der Lichtwelle vergleichbar sei.

Dagegen haben sich neuere Theorien anderer Annahmen bedient. Briot¹⁾ nahm an, daß die ponderablen Theile der Materie den Lichtäther in der Umgebung verdichten, sodaß die Dichte des Aethers periodisch wechselt, wenn die Materie regelmäßig angeordnet ist. Die Coëffizienten der Gleichung werden daher Functionen des Ortes. Jedoch ist noch nicht angenommen, daß die Körpertheilchen durch die Lichtschwingungen des Aethers in Mitschwingungen versetzt werden. Dies geschieht aber überall, wo Absorptionsvorgänge vorhanden sind, und die Berücksichtigung der Absorptionsvorgänge²⁾ ist deswegen wichtig, weil man allmählich zu der Ansicht gekommen ist, daß Absorption und Dispersion auf das engste zusammenhängen. Es hat nämlich Ketteler³⁾ die Briot'sche Formel einer Revision unterzogen und diese in verschiedenen neuen Gestalten aufgestellt. Die gewöhnlich angewendete bekannteste Form der Briot'schen Gleichung lautet

$$\frac{1}{n^2} = -d\lambda^{-4} - b\lambda^{-2} + a + c\lambda^2$$

in welcher die Constanten nach Carvallo folgende Werthe besitzen:

1) Essai sur la théorie mathématique de la lumière, Paris 1864. (Deutsch, von W. Klinkersues, Leipzig 1867).

2) Siehe dieses Jahrb. 29. S. 142.

3) Ketteler, theoretische Optik, Braunschweig 1885. — Eine Reihe von weiteren Abhandlungen finden sich citirt: Winkelmann, Handb. d. Phys. II, S. 660. Ferner Wied. Ann. 49. S. 382, wo an die elektromagnetische Dispersionstheorie von Helmholtz angeknüpft wird.

$$a = 0.490335$$

$$b = 0.000713835$$

$$c = 0.001584$$

$$d = 0.000001042.$$

Die Untersuchungen von Langley, Rubens, Rubens und Snow und Paschen sind alle mit dem Bolometer mit Gitter und Prisma ausgeführt und beziehen sich auf eine ganze Reihe von durchsichtigen Substanzen, welche für ultraroths Licht durchlässig sind, wie Sylvin, Fluorit, Steinsalz u. s. w. Die Versuchsanordnung ist im 23. Band d. Jahrb. S. 160 beschrieben und abgebildet und im Wesentlichen bei den neueren Untersuchungen dieselbe oder wenigstens eine ähnliche geblieben. Das Resultat ist, daß die Briot'sche Formel — wie Paschen behauptet — von ungefähr 3μ an sicher, wahrscheinlich aber schon von 1.8μ an, den Beobachtungen nicht mehr entspricht. An dieser Stelle zeigt sich auch die beginnende Absorption. Die Untersuchungen Paschens beziehen sich meist auf Fluorit. Dagegen ist die Uebereinstimmung der Ketteler'schen Theorie mit den Beobachtungen im ganzen durchmessenen Spectralgebiet von 0.1856μ bis 9.4291μ eine vollständige.

Diese Untersuchungen haben schon deswegen eine größere Wichtigkeit erlangt, weil die genaue Kenntniß der Dispersion von Medien, welche ultraviolettes Licht durchlassen, für die Untersuchungen der Emission der Gase von Wichtigkeit ist, da ja deren Spectren fast ganz im Ultraroth liegen. Diese Untersuchungen sind von Julius¹⁾, Angström²⁾ und Paschen³⁾ angestellt und in diesem Jahrbuch z. Th. schon erwähnt.⁴⁾ Jetzt liegen sehr genaue Messungen vor, welche gute und wesentliche Resultate ergeben haben.

Die Untersuchungen haben ein gesteigertes Interesse durch die Arbeiten Pringsheims⁵⁾ erhalten, welcher bekanntlich die Richtigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes bestreitet und die Emission glühender Dämpfe nicht allein der Temperatur, son-

1) Licht- und Wärmestrahlung verbr. Gase, Berlin, L. Simion 1890. Verh. der koningk. Akad. van Wetens. te Amsterdam (1) 1. S. 1. Verhandl. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfl. 1893. S. 232.

2) Öfvers. af. Vetensk-Ak. Förh. 9 S. 9. Phys. Rev. 1. S. 597. Wied. Ann. 39. S. 267.

3) Wied. Ann. 51. S. 1 u. 40. Wied. Ann. 52. S. 209. Wied. Ann. 53. S. 334.

4) 30. Jahrg. S. 147.

5) Siehe d. Jahrb. 28. S. 146.

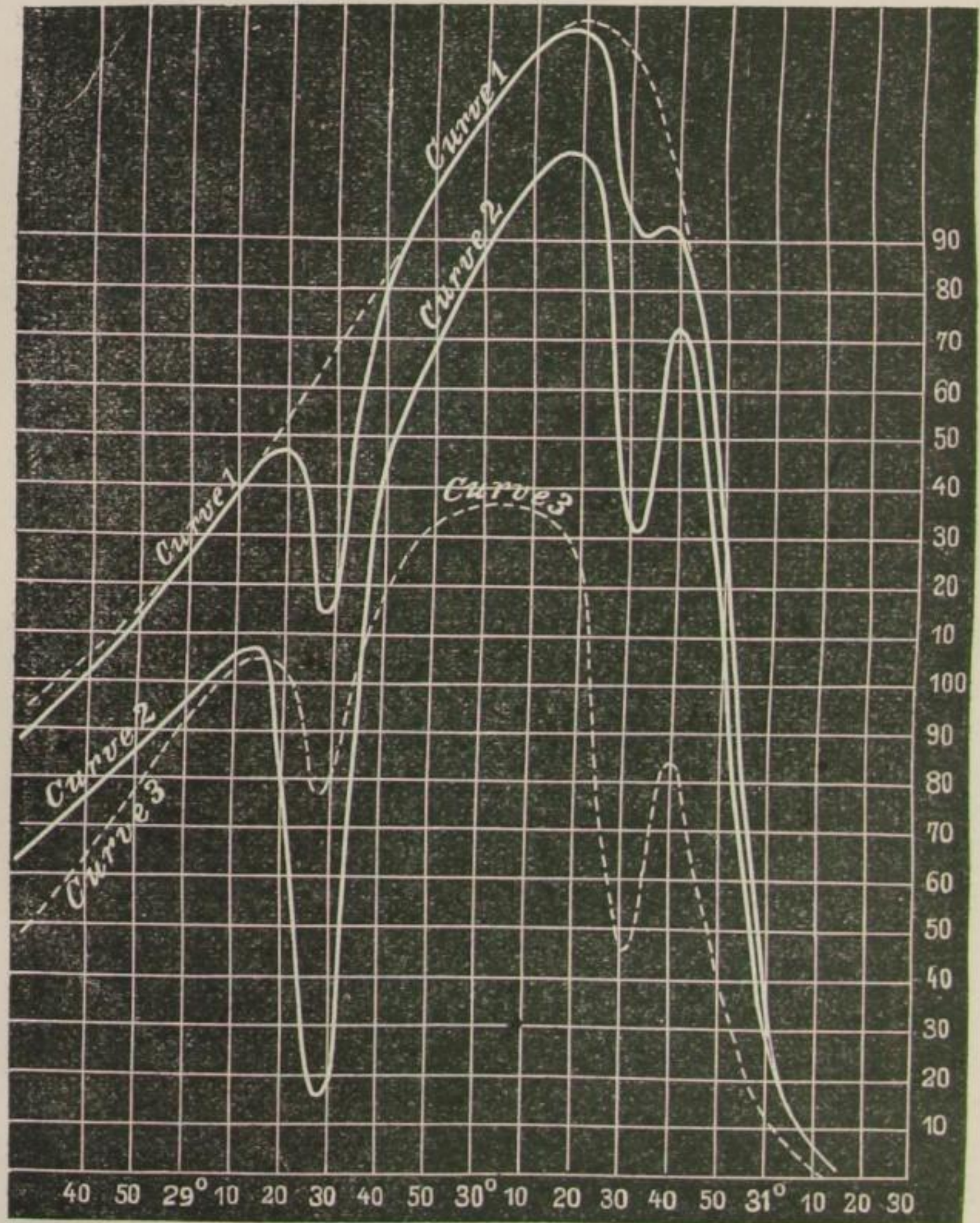
dem vor allem chemischen Processen zuschreiben will. Dem gegenüber hat Paschen¹⁾ zunächst durch die spectral-bolometrische Ausmessung des Kohlen säure- und Wasserdampfspectrums die Existenz einer Emission, welche nur infolge der Temperatur zu Stande kommt nachgewiesen. Seine neueren Arbeiten studiren diese Verhältnisse noch genauer und ziehen auch die Absorptionsspectren in das Bereich der Messungen. Die verwendeten Apparate sind an der citirten Stelle dieses Jahrbuchs bereits beschrieben. Nur wurde zur Untersuchung der Absorption eine 4 bis 5 cm dicke, runde Metallröhre angewendet, welche an beiden Seiten mit dünnen Kupferblechen verschlossen war, deren jedes einen mindestens 3 — 4 cm breiten, 3 cm langen Spalt besaß. Durch diese Röhre wurde das betreffende Gas einfach durchgeleitet. Als Energiequelle diente je nach Bedarf ein beruhtes oder nicht beruhtes Platinblech, das durch elektrischen Strom auf passende Temperatur gebracht wurde, oder ein Eisencylinder, welcher statt eines Glaschylinders auf eine Argandlampe gesetzt war. Die Temperatur des letzteren betrug ungefähr 500° C.

Zunächst zeigte sich die bemerkenswerthe Thatsache, daß die Energiequelle allein kein continuirliches Spectrum lieferte, sondern Absorptionsstreifen zeigte, welche, wie sich herausstellte, von der Kohlen säure und dem Wasserdampf der Zimmerluft herrührten. So giebt z. B. Fig. 9 Curve 1 das Spectrum des beruhten Platinstreifens, der 450° heiß war und dessen Strahlung insgesammt ungefähr 83 cm Zimmerluft durchsetzte. Die reine Energiecurve ist durch die gestrichelten Theile ungefähr angedeutet. Die Stellen des Spectrums, wo die Absorption ein Maximum erreicht, fallen nicht auf den tiefsten Punkt der Curve, weil da die Curve des continuirlichen Spectrums nicht parallel der Abscissenaxe verläuft. Man construirt zu diesem Zwecke den Punkt der Abscissenaxe, von dem aus sich an beide Curven eine Tangente legen läßt, derart, daß die Berührungspunkte auf derselben Ordinate liegen. Es läßt sich beweisen, daß es nur einen solchen Punkt giebt. Der Berührungspunkt der Absorptionscurve ist dann das Absorptions-

1) Siehe Anmerkg. 3 auf voriger Seite.

maximum. Die Abweichung vom tiefsten Punkt der Curve ist aber eine äußerst geringe.

Fig. 9.



Das Absorptionsspektrum der Kohlenensäure (für kurze Wellenlänge von 4.4μ und 3μ bei $29^\circ 28'$ und $30^\circ 30'$ Ablenkung in dem Absorptionsmaximum) ist in Fig. 9 Curve 2 dar-

gestellt. Es zeigt zwei Absorptionsstreifen, einen großen bei $29^{\circ}28'2''$ und einen schwächeren bei $30^{\circ}30'$. Beide entsprechen den Minimen der Energiecurve 1, doch ist der zweite bedeutend tiefer. Während aber in der letzteren die Absorption nur 30% beträgt, steigt sie für die 7 cm dicke CO_2 -Schicht auf 89%, und bei 33 cm Schichtdicke auf 90%. Wahrscheinlich ist die Absorption hier eine vollständige.

Um die Wasserdampfabsorption zu untersuchen, wurde Dampf unter Atmosphärendruck aus einer Kochflasche in die Absorptionsröhre geleitet, bis die Röhre 100° heiß war, dann hatte der Dampfstrom einen stationären Zustand. Curve 3 in Fig. 9 giebt die Absorption einer 7 cm langen Schicht wieder. Die Curve zeigt einen Absorptionsstreifen bei $30^{\circ}31'$ Ablenkung, und zwar ein sich mit der Dicke der Schicht vertiefendes Minimum, welches bei 7 cm 60% bei 33 cm ungefähr 80% betrug. Der Streifen bei $29^{\circ}28'$ gehört der CO_2 der Zimmerluft an.

Ferner wurde untersucht, ob an der Stelle $30^{\circ}31'$ auch eine CO_2 -Absorption liegt; es wurde ein geschlossenes Absorptionsgefäß angewandt, das mit Phosphorsäure-Anhydrid beschickt und mit CO_2 gefüllt war. Die Spalte des Gefäßes waren mit Flußspath geschlossen. Zunächst wurde die evacuirte Röhre eingeschaltet und dann wurde mit der gefüllten beobachtet. Es ergab sich aus den Curven ¹⁾ daß CO_2 hier eine Absorption besitzt, die ungefähr 32% beträgt. Das Maximum liegt bei $30^{\circ}29'$, das des Wasserdampfs bei $30^{\circ}31'$.

Die Zusammenstellung der Streifen ergibt folgendes:

	Kohlensäurespectrum.			Intensität für ca. 33 cm Dicke
	von	bis	Maximum	
Ablenkung	$29^{\circ}12'$	$29^{\circ}40'$	$29^{\circ}28'2''$	} 90%
Wellenlänge	4.009μ	4.799μ	4.270μ	
Ablenkung	$30^{\circ}23'$	$30^{\circ}38'$	$30^{\circ}30'1''$	} 43% nicht getrocknet
Wellenlänge	2.358μ	3.016μ	2.686μ	
			$30^{\circ}29'$	} getrocknet
			2.715μ	

1) Der großen Zahl der Curven wegen, muß zum Theil auf die Originalabhandlungen verwiesen werden, da es nicht möglich ist, hier alle Curven abzubilden.

	Wasserdampf		Maximum	Intensität
	von	bis		für 33 cm Dicke
			25°8'	13%
			25°19'	30 =
			25°34'	30 =
Ablenkung	24°40'	27°26'	25°46'	40 =
			26°0'	60 =
Wellenlänge	8·54 μ	6·250 μ	26°15'	66 =
			26°28'	75 =
			26°45'	90 =
			27°5'	}94 =
			6·527 μ	
Ablenkung	27°26'	29°15'	27°53'	}94 =
Wellenlänge	6·250 μ	4 800 μ	5·607 μ	
Ablenkung	30°18'	30°42'	30°30·8'	}80 =
Wellenlänge	3·272 μ	2·242 μ	2·661 μ	

Hier wird die früher constatirte Thatsache bestätigt, daß nämlich die Maxima der Absorption wie der Emission sich mit veränderlicher Temperatur verschieben. Die Emission der CO_2 war untersucht zwischen den Temperaturen 1460° und ca. 100° bis 200° . Das Maximum der Emissionsbande hatte sich mit sinkender Temperatur von der Ablenkung $\delta = 29^\circ 21\cdot2'$ bis $\delta = 29^\circ 27'1)$ verschoben, jetzt ist das Absorptionsmaximum bei $\delta = 29^\circ 28\cdot2'$ also um weitere $1\cdot2'$ nach kürzeren Wellen gerückt. Nach den neuesten corrigirten Zahlen ergibt sich

Maximum der Kohlensäure.			
Emission	{	Bunsenflamme	4·403 μ (4·32 Julius)
		über 1000°	4·388
Absorption	{	600°	4·344
		17°	4·270 (4·6 Langley; 4·36 Angström.)

Demnach muß die Strahlung des Bunsenbrenners vorzugsweise auf der kürzeren Seite absorbiert werden, wenn man sein Kohlensäurespectrum durch dieses Gas sichtet. In der That liegt das Maximum der gesichteten Strahlung in diesem Falle 5' weiter nach längeren Wellen als das des Emissionspectrumes der nicht gesichteten Strahlung. Es werden demnach sämtliche Emissionsmaxima der CO_2 , die früher gemessen worden sind, bei zu langen Wellen länger erhalten worden sein.

1) Die Wellenlängen Paschens sind, wie sich herausgestellt hat, nicht unerheblich zu groß, sodaß hier nur die Ablenkungen angegeben werden können.

Dasselbe ergibt sich für Wasserdampf. Er wurde bei verschiedenen Temperaturen zur Emission gebracht in der Knallgasflamme, im Bunsenbrenner (1460° C), bei 500° und bei 100°. Man erhält:

Maximum des Wasserdampfes.

Kleinere Erhebung	Knallgasflamme	1.419 μ	
	Bunsenbrenner (1460°)	1.462 μ	(1.42 Gitterbeobachtung)
	über 1000°	1.462 μ	(1.42 Langley)
Kleinere Erhebung	Knallgasflamme	1.885 μ	(1.86 u. 1.97 Gitterbe-
	Bunsenbrenner	1.905 μ	obachtung.)
	über 1000°	1.925 μ	(1.83 Langley)
Größere Erhebung	Knallgasflamme	2.813 μ	} (2.84 Gitter
	Bunsenbrenner	2.831 μ	
	über 1000°	2.812 μ	
	500°	2.717 μ	
	100°	2.661 μ	(2.64 Langley)

Die unterstrichenen Werthe bedeuten die scharfen Hauptmaxima bei $\delta = 30^\circ 25.5'$ für 1460° und $\delta = 30^\circ 30.8'$ für 100°. Weitere Bemerkungen über diese merkwürdige Erscheinung finden sich weiter unten.

Nach Angström und anderen ist die Lage der Absorptionsmaxima von der Schichtdicke abhängig. Dies ist in der That möglich, wenn die Absorption symmetrisch zum Maximum ist. Paschen hat aber einmal eine derartige Abhängigkeit constatiren können. Die Schichtdicke wurde sehr erheblich variirt. Der CO₂ in der Zimmerluft entspricht eine sehr geringe Dicke der Schicht von ungefähr 0,08 cm bei 80 cm durchgesetzter Luftschicht. Dann ergibt sich folgende Zusammenstellung für die untersuchten Schichtdicken:

Schichtdicke in mm	Breite	Absorption im Maximum
0.8	von 29°15' bis 29°40'	26—32%
3 ¹⁾	12' 40'	55%
70	12' 40'	87—89%
330	12' 40'	90%

Das Maximum lag immer bei 29° 28.2'.

Ferner haben Böllner und Wüllner aus dem Kirchhoff'schen Satze den Schluß gezogen, das Gas müsse bei unendlicher Schichtdicke ein continuirliches Spectrum aussenden, welches durch Verbreiterung der Linien mit wachsender Schichten-

1) Strom aus der Platinröhre der früheren Versuche. Siehe d. Jahrb. 30. S. 146.

dicke entstehen soll. Die Gründe sind folgende. Für alle Körper, welche wir kennen ist das Absorptionsvermögen für irgend eine Wellenlänge nie gleich 0. Daraus folgt natürlich, daß eine unendlich dicke Schicht aller Körper für jede Wellenlänge alles Licht, was durch sie geht, absorbiert, mithin in der Emission das Spectrum des absolut schwarzen Körpers gleicher Temperatur aussendet, d. h. ein continuirliches.

Der Satz ist nicht mehr zu bestreiten, sobald der Vorder-
satz richtig ist. Paschen prüft dies auf folgende Weise. Er
bließ durch eine 33 cm lange Absorptionsröhre Luft oder CO_2 .
Hinter der Röhre befand sich eine kleine Glühlampe. Man
beobachtete unmittelbar hinter einander den Bolometerauschlag
für irgend eine Wellenlänge 1) für Luft, 2) für CO_2 , und 3)
nochmals für Luftfüllung. Es ergaben sich bei einer Minimal-
ablenkung von $31^\circ 2' 2''$ (Maximum der Glühlampenstrahlungs-
curve) folgende Bolometerauschläge, deren wahrscheinlicher Fehler
0.15 mm ist.

	Luft	408.9 m	}	Mittel für Luft
	CO_2	407.3 =		
	Luft	405.9 =		
oder	Luft	341.5 mm	}	Mittel für Luft
	CO_2	341.85 =		
	Luft	342.4 =		
oder	CO_2	341.85	}	Mittel für CO_2
	Luft	341.55		
	CO_2	340.95		

Die Ausschläge für Luft stimmen bis auf 0.1—0.16 mm mit denen für CO_2 überein. Hieraus geht hervor, daß CO_2 von 33 cm Dicke, welche alles Licht von der Spectralstelle $\delta = 29^\circ 28'$ absorbiert, solches von der Wellenlänge bei $\delta = 31^\circ 2' 2''$ sicher nicht mehr als um $\frac{1}{4000}$ seiner Intensität vermindert, d. h. bis auf diesen Betrag absorbieren Zimmerluft und CO_2 an diesen Stellen gleich. Es muß als unwahrscheinlich bezeichnet werden, daß solche Absorptionen, wenn sie vorhanden wären, gleich sind; wahrscheinlicher ist, daß sie beide gleich 0 sind oder nicht von CO_2 , sondern von H_2O herrühren. Berechnet man aber hieraus die untere Grenze der Dicke der CO_2 -Schicht, die nöthig wäre, um an diesen Stellen 90 % zu absorbieren, indem wir annehmen, daß $\frac{1}{4000}$ der Intensität bei 33 cm Schichtendicke absorbiert wird, so ergibt sich 3.0275 km

oder das 4250fache derjenigen Schicht, welche für die Spectralstelle $27^{\circ} 28'$ mindestens dieselbe Absorption ergiebt. Wahrscheinlich wird sich aber bei genaueren Messungen diese Schichtendicke als noch größer herausstellen.

Aus alledem folgt, und das stimmt ausnahmslos mit allen Beobachtungen Paschens überein, daß mit wachsender Dicke der Gaschichten nur die Linien heller werden, ohne sich zu verbreitern. Analog werden die Absorptionslinien dunkler. Die Absorptionslinien der gewiß sehr dicken Sonnenatmosphäre erscheinen uns ebenso schmal, wie die Emissionslinien der dünnen Gaschichten, die wir im Laboratorium untersuchen. Natürlich gilt dies nicht mehr von der Gasdicke.

Das Spectrum des Wasserdampfs für lange Wellen ist neuerdings noch genauer und zuverlässiger von Paschen durchgemessen worden, als in früheren Abhandlungen, wo ihm die Dispersion des Flußspaths fehlte. Es reicht von der Minimalablenkung $22^{\circ} 15'$ bis $28^{\circ} 0'$, d. h. es geht bis ungefähr 9.8μ . Fig. 10 giebt die Curven; (1) giebt die Absorption des Wasserdampfs von 100° , (2) die Emission des Wasserdampfs von 500° bis 600° und (3) die Emission des Bunsenbrenners. Wir erhalten folgende Lage der Hauptmaxima.

Maximum I.¹⁾

von $\delta = 24^{\circ}$ ($\mu = 8.54$) bis $\delta = 27.26'$ ($\mu = 6.25$)

Bunsenbrenner			Emission ca. 600°			Absorption 100°		
δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. (Proc.)
$24^{\circ} 38'$	8.127	13.7	$24^{\circ} 38'$	8.127	16.7	$24^{\circ} 30'$	8.256	8.0%
			(24 54)	(8.006)	(22.3)			
25 8	7.867	26.0	25 8	7.867	49	25 8	7.867	12.5
25 21	7.734	29.4	25 20.5	7.740	59	25 19	7.754	14.0
25 35.8	7.577	33.8	25 36	7.574	95.5	25 34.3	7.594	18.1
24 49.0	7.427	37.0	25 48	7.440	101.5	25 47	7.450	22.6
25 57.3	7.338	36.0	25 57	7.342	112.0	26 3.5	7.268	32.4
26 6	7.238	40.0	26 6	7.238	137	26 14	7.148	42.4
26 23	7.043	46.8	26 24.5	7.027	164.2	26 27	6.997	46.7
26 44	6.795	65.3	26 42	6.814	189.2	26 42	6.814	59.7
26 58	6.620	78.2	27 2.7	6.563	246.1	27 5.5	6.527	82.3
(27 8)	(6.494)	(8)	(27 8)	(6.495)				

1) Für diese beiden Tabellen sind schon die corrigirten Wellenlängen verwendet.

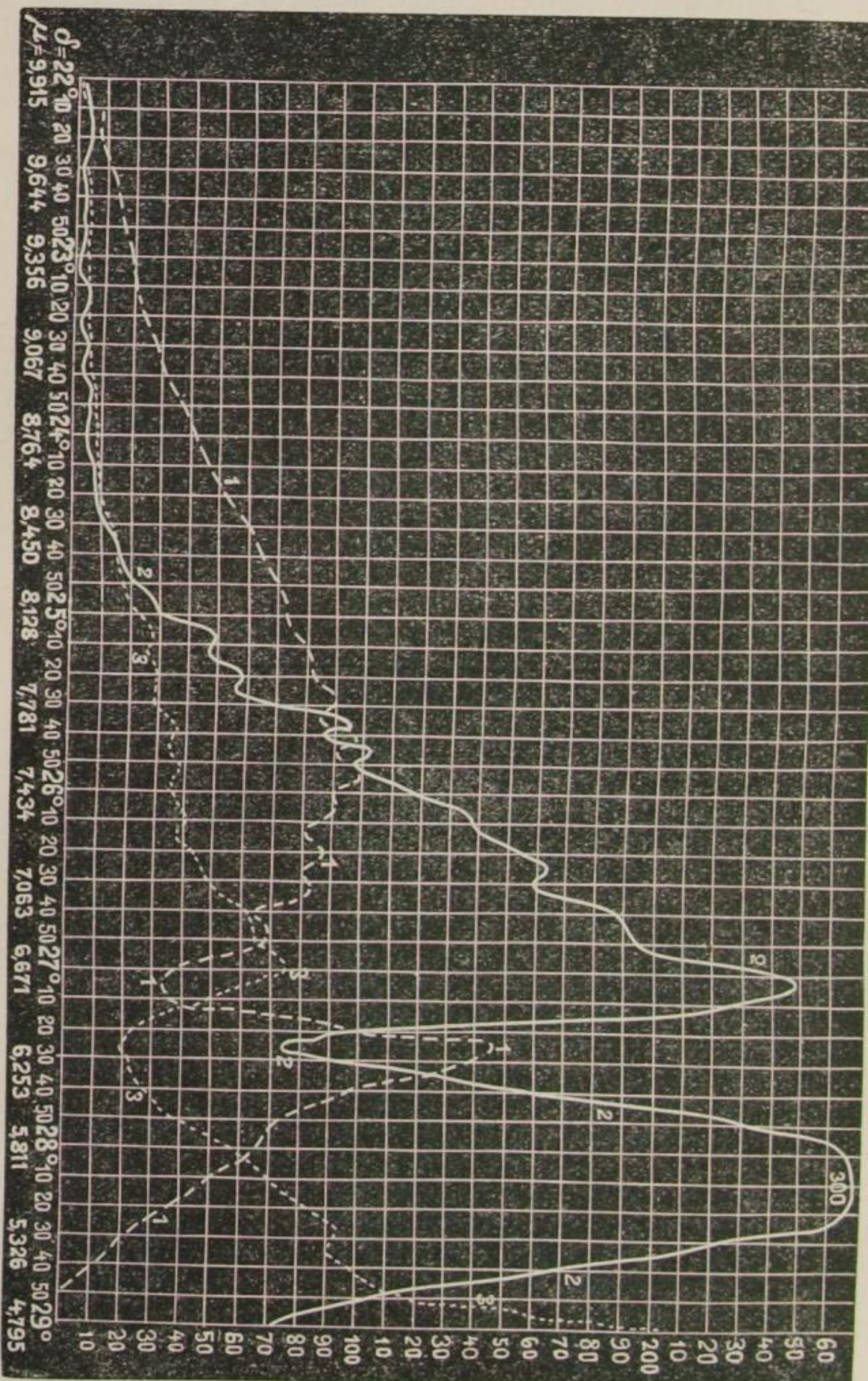


Fig. 10.

Maximum II.

von $\delta = 27^{\circ}26'$ ($\mu = 6.250$) bis $\delta = 29^{\circ}$ ($\mu = 4.800$)

Bunsenbrenner			Emission ca. 600°			Absorption 100°		
δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. mm	δ	μ	Intens. Proc.
$27^{\circ}29'$	6.209	schwache Linie 170.3	$27^{\circ}30'$	6.198	schwache Linie 300.5	$27^{\circ}39'$	6.074	schwach
27 43	6.018		27 42	6.029		27 51.5	5.900	69.7
28 2	5.747		28 2	5.747		28 34	5.249	schwach.
28 25.5	5.377		28 11	5.607				
			28 38	5.180	schwach			

Die Stelle größter Durchlässigkeit des Wasserdampfes bei $27^{\circ}26'$ entspricht genau der Stelle geringster Emission des heißen Gases. Man kann auch hier im zweiten Maximum eine Verschiebung der Intensitätsmaxima nach kürzeren Wellen bei steigender Temperatur beobachten.

Ferner wurde das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers untersucht. Dies hat schon Julius gethan, aber eine so dicke Wasserschicht (0.17 mm) verwendet, daß fast alles absorbiert wurde und er nur schwache Einknicungen seiner Curve erhielt. Sodann hat Julius Chlornatriumlösung in 0.04 mm Schichtdicke verwendet und dabei allerdings ein schärferes Spectrum erhalten, jedoch war noch nicht sicher gestellt, ob diese Absorption wirklich bloß dem Wasser und nicht etwa auch dem NaCl zuzuschreiben sei. Daß das NaCl nichts zur Absorption beiträgt hat erst Paschen bewiesen. Dieser hat seine Versuche in verschiedener Weise angestellt. Er nahm zuerst zwei 0.05 mm dicke Glasplatten, legte sie auf einander und setzte sie aufrecht in einen Trog mit Wasser. Dieses zog sich durch die Capillarität in die Höhe und er erhielt eine Schicht von ungefähr $\frac{1}{50}$ mm Dicke von großer Constanz, weil immer so viel Wasser nachstieg als oben verdunstete. Als Energiequelle diente wieder der berufte Platinstreifen. Er erhielt so eine scharfe Curve. Neuerdings hat er mit besseren Anordnungen noch bessere Resultate erzielt. Er benutzte zwei Flußspathplatten und ließ das Wasser in der eben beschriebenen Weise zwischen ihnen capillar in die Höhe steigen. Die Dicke der Wasserschicht konnte er dadurch variiren, daß er kleine Stückchen Deckglas zwischen die beiden Platten klemmte. Dabei war auch die Größe der Schichtdicke genauer

bekannt. Die Glasstückchen absorbirten selbst nicht mit. Die Absorptionscurven sind in Fig. 11 aufgezeichnet. Curve (1) giebt die Emission, wenn kein Wasser zwischen den Platten war, (der obere Theil ist des Raums wegen tiefer gerückt), Curve (2) unter einer Schichtdicke von 0.01 bis 0.02 mm wenn die Fluoritplatten direct auf einander lagen, Curve (3) ist das Absorptionsspectrum einer mindestens 0.03 mm dicken Schicht und Curve 4 gehört einer 0.08 mm dicken Schicht an. Schließlich wurde in einem Glasstrog auch eine 1.7 mm dicke Schicht untersucht. Die Curve dafür ist in der Originabehandlung ¹⁾ nachzusehen. Es ergeben sich folgende Absorptionsbanden.

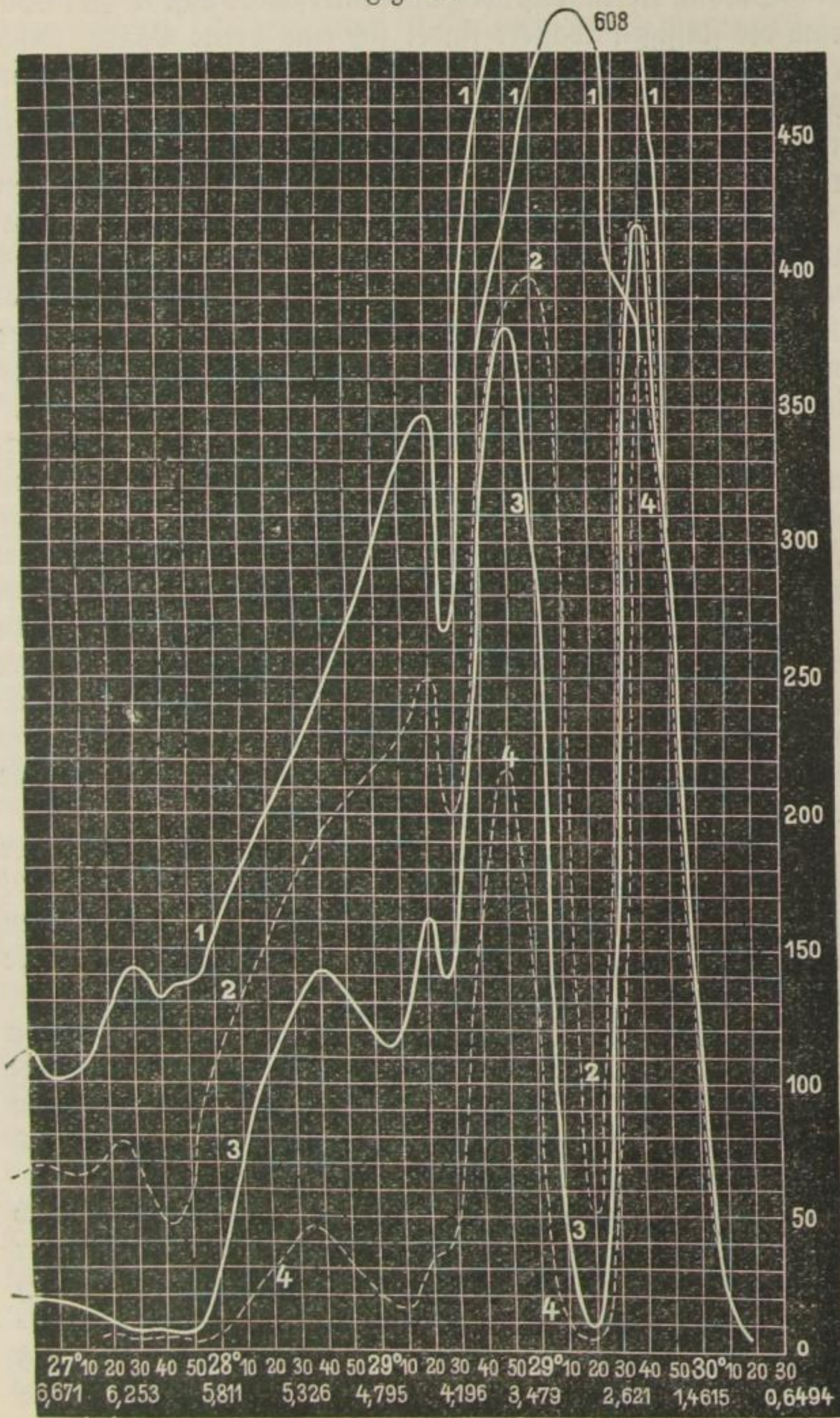
Schichtdicke mm	Von bis		Von bis		Von bis		Von bis		Von bis	
	6.335	5.624	5.146	4.405	3.769	2.358	2.360	1.764	1.768	1.436
	Max.		Max.		Max.		Max.		Max.	
0.01—0.02	$\delta = 27^{\circ}40'$		29 ^o 3'		30 ^o 22.5'		—		—	
	$\mu = 6.061$		4.741		2.916		—		—	
0.03	$\delta = 27^{\circ}40'$		29.3.5'		30 ^o 20.5'		—		—	
	$\mu = 6.061$		4.729		2.975		—		—	
0.04 NaCl (Julius)	$\mu = 7.2?$		4.99		3.00		1.9		1.42	
0.08	27 ^o 40'		29 ^o 6'		30 ^o 18.8'		—		—	
	6.061		4.684		3.024		—		—	
0.17 (Julius)	—		—		—		$\mu = 1.9$		1.42	
1.7	—		—		—		$\delta = 30^{\circ}48'$		31 ^o 1'	
	—		—		—		$\mu = 2.055$		1.513	

Die angegebenen Banden verbreitern sich theilweise erheblich und nach beiden Seiten verschieden stark mit wachsender Schichtdicke. Aber diese Verbreiterung ist nicht so stark, daß durch sie allein der Umstand erklärbar wäre, daß bei wachsender Schichtdicke erst die langen und dann immer kürzere Wellenlängen des Spectrums verlöschen.

Ein Vergleich des flüssigen und des gasförmigen Wassers zeigt, daß die starken Banden bei 1.4; 1.9; 2.6; und 6.1 μ in beiden Spectren vorhanden sind, aber mit ihren Maximas nicht genau an dieselbe Stelle fallen. Die Maximen enden im allgemeinen im flüssigen Zustand bei längeren Wellen als im gasförmigen.

1) Wied. Ann. 52. S. 218. Tafel II Fig. 3 Curve 2.

Fig. 11.



Sodann treten folgende Hauptunterschiede auf. 1. Im Spectrum des flüssigen Wassers findet sich eine breite Bande, welche erst bei dickeren Wasserschichten stärker hervortritt, und welche im Spectrum des gasförmigen Wassers nicht vorhanden ist. Sie liegt bei 4.7μ nach Paschen und bei 4.99μ nach Julius. Vielleicht erscheint sie noch im gasförmigen Wasser bei dickeren Schichten.

Dagegen findet sich im flüssigen Wasser sicher nicht die mehrfach gezackte starke und charakteristische Bande des Wassergases, welche von $\delta = 24^\circ$ bis $27^\circ 26'$ (6.31μ bis 8.76μ) reicht. Das flüssige Wasser hat in diesem Spectralbezirk keine selective sondern nur eine allgemein continuirliche Absorption, in Folge deren bei dickeren Wasserschichten das Spectrum hier ausgelöscht wird.

Sodann: 1. Im flüssigen Aggregatzustande findet eine starke und oft unsymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbanden mit wachsender Schichtdicke statt, während hiervon beim gasförmigen Wasser trotz erheblicher Variirung der Schichtdicke nichts beobachtet wurde. Die Absorptionsstreifen verbreitern sich bei Wasserdampf eben nicht mit der Schichtdicke. 2. Im flüssigen Aggregatzustande tritt eine allgemeine continuirliche Absorption auf, während im gasförmigen nur ein discontinuirliches Absorptions- und Emissionspectrum enthalten ist, aber kein Anzeichen einer continuirlichen darüber gelagerten Absorption und Emission, ebenso wie dies für CO_2 nachgewiesen ist.

Becquerel fand an nahe gleicher Stelle im flüssigen Wasser Banden, wo im Sonnenspectrum seine Banden A' , A'' , A''' liegen. Es ist hiernach wahrscheinlich, daß auch die kurzwelligen Wassermaxima im flüssigen Wasser wieder an nahe gleicher Stelle vorhanden sind.

Der Zusammenhang zwischen Emission und Absorption wurde einer gründlicheren Untersuchung unterworfen. Es wurde dazu CO_2 benutzt. Einige Resultate dieser Messungen sind schon genannt worden, es sind dies vor allem die Zahlen, welche sich auf das Spectrum dieses Gases bei 500° beziehen.

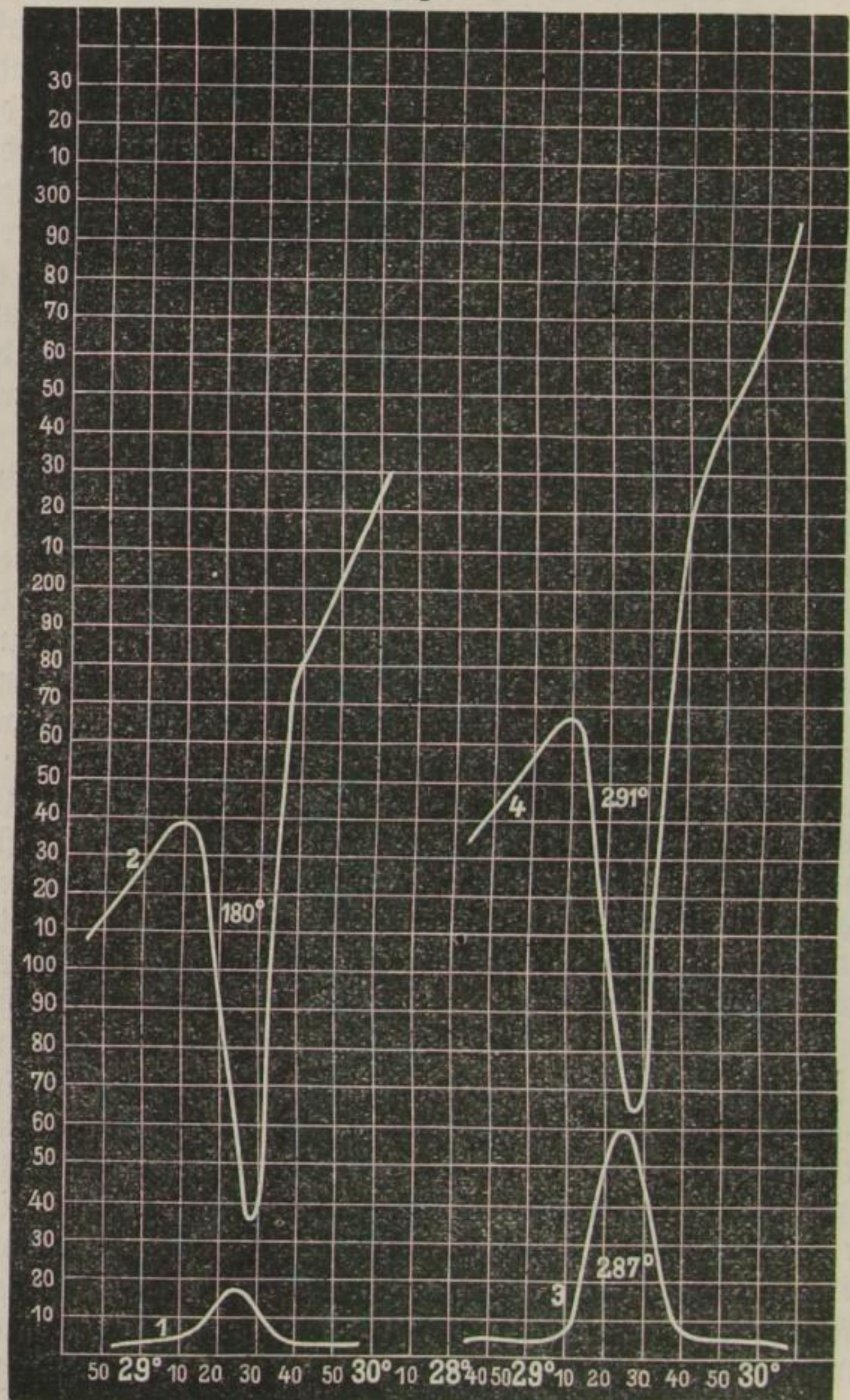
Das kleine Absorptionsrohr von 7 cm Länge wurde nämlich durch einen untergesetzten Bunsenbrenner erhitzt. Die Temperatur wird mit einem Platin|Platin-Rhodiumelement gemessen. Durch Aenderung der Flammhöhe konnte man die Temperatur reguliren. Das Gas allein ergab die Emission; mit Hilfe eines hinter die Röhre gesetzten glühenden Platinstreifens ließ sich die

Absorption beobachten. Die Versuche erstreckten sich auf Temperaturen zwischen 185 und 500°. Dabei ging die Dichte des Gases auf die Hälfte herunter, doch gab dies keine wesentliche Aenderung der Absorption und Emission. Die Resultate sind in den Figuren 12 und 13 wiedergegeben. Die Curven mit ungeraden Nummern sind die Emissionen, die darüber liegenden mit geraden Nummern die Absorptionen. Die Temperaturen sind den Curven beige geschrieben. In Folge der Absorption in der Zimmerluft erscheinen die Curven etwas zu niedrig und mit ihren Maximis zu weit nach längeren Wellen verschoben. Die Verschiebung des Maximums mit veränderlicher Temperatur geht aus den Curven wieder hervor. Es rückt von 22 nach 24.5.'

Die beobachtete Absorptionscurve setzt sich offenbar aus zwei übereinander gelagerten Spectren zusammen. Ueber die Energiecurve, welche der Strahlung entspricht, die in der gesammten CO₂-Masse, kalter vor und hinter der Röhre, wie heißer in der Röhre, eine Absorption erfahren hat, lagert sich die Energiecurve der heißen CO₂. Die Absorptionscurven zeigen bis 377° C incl. auch nicht die mindeste Erhöhung, welche dieser darüber gelagerten Emissionscurve entsprechen würde. Daraus schließt Paschen, daß von dem Spectrum des continuirlichen Grundes in der CO₂-Schicht immer eben soviel absorbiert wird, wie durch die Emission der heißen CO₂ hätte hinzukommen müssen. Erst bei 480° steigt die Emission über die Energiecurve des continuirlichen Untergrunds (das in Curve 8 punktirt gezeichnete Stück). Die Absorptionscurve ist hierauf etwas steiler. Einige Unregelmäßigkeiten (Verbreiterungen, Intensitätsverhältnisse u. s. w.) rühren von falschem Lichte aus dem Innern der Absorptionsröhre her.

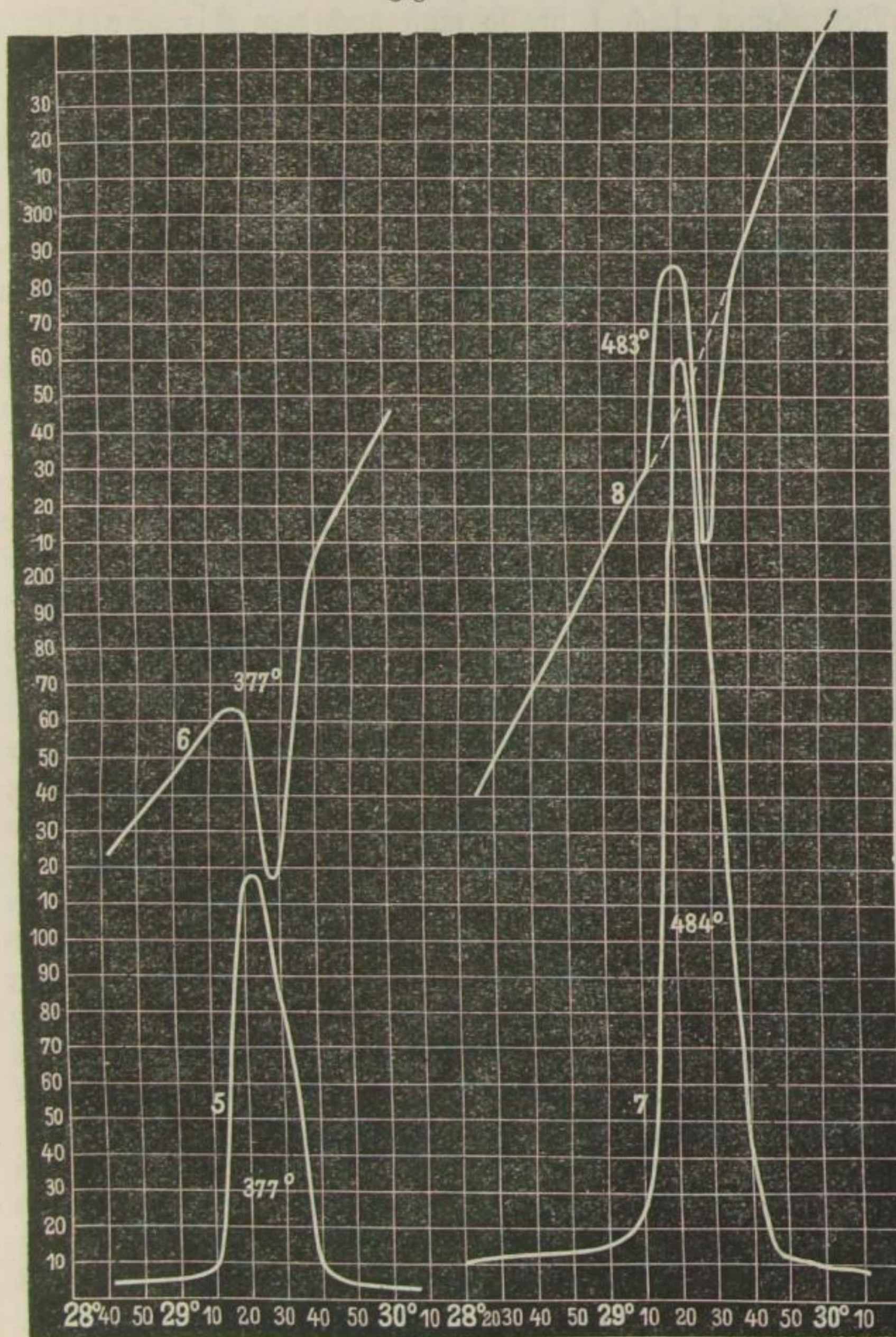
Emissions- und Absorptionsmaximum entsprechen bei niedrigerer Temperatur (Curven 1—4 für 180° u. 291°) nahe gleichen Temperaturen. Je höher die Temperatur der Emission wird, einer um so tieferen Temperatur entspricht der zwischen Absorptionsröhre und Bolometerstreif gelagerten kalten Schicht wegen der Absorptionsstreif. Während das Maximum mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rückt, verschiebt sich das der Absorption mit fallender Temperatur nach kürzeren Wellen (von 27' bis 28'). Die bezeichneten Maxima entfernen sich mit steigender Temperatur des Röhreninhalts von einander, bis bei 480° sogar ein Absorptionsspectrum entsteht, in welchem eine

Fig. 12.



heiße (helle) Bande bei $29^{\circ} 20'$ und eine kühle Bande bei $29^{\circ} 28'$ vorhanden ist. Dies ist ein augenfälliger Beweis, daß kalte CO_2 schneller Aetherschwingungen auslöscht als heiße.

Fig. 13.



Wenn sich die betrachtete CO₂-Schicht für die Wellenlänge ihres Hauptabsorptionsmaximums fast wie eine unendlich dicke

Schicht verhält, d. h. wenn ihr Absorptionsvermögen für diese Wellenlänge gleich 1 ist, so muß nach dem Kirchhoff'schen Gesetz für diese Wellenlänge die Intensität ihrer Emission gleich der Intensität der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge und Temperatur sein. Dies wurde durch einige, allerdings etwas rohe, Versuche geprüft. Durch Beobachtung der Emission eines beruhten Platinstreifens und der von heißer CO_2 von gleicher Temperatur ermittelte Paschen die Abhängigkeit dieser Emissionen von der Temperatur und trug diese in Curven auf, welche allerdings durch Interpolation erhalten sind. Dabei lag die Curve, welche die Intensität des CO_2 -Spectrums darstellt, unterhalb der entsprechenden Rußcurve. Also eine 7 cm dicke Schicht verhält sich noch nicht wie eine unendlich dicke Schicht. Aber wahrscheinlich war die Intensität der CO_2 durch verschiedene Fehlerquellen etwas zu klein erhalten worden. Es kann also immerhin auf eine Annäherung dieser Absorption an die Intensität des Rußspectrums geschlossen werden, und es ist wahrscheinlich, daß das Gesetz, welches die Abhängigkeit dieser Emission von der Temperatur regelt, für 7 cm dicke CO_2 ungefähr dasselbe ist, wie für die gleiche Wellenlänge des Rußspectrums. Es könnte dies vielleicht dazu führen, aus Versuchen über die Gesamtstrahlung der Sonne deren Temperatur zu extrapoliren, da die Gasschichten derselben so dick sein werden, daß man die Strahlungsgesetze für feste Körper auf sie anwenden kann.

Die starke Absorption so dünner Schichten gilt nur für diese CO_2 -Emission. Bei dem andern Absorptionsstreifen und beim Wasserdampf ist dies nicht der Fall. Da es aber für jeden dieser Streifen eine mehr oder weniger dicke Schicht geben muß, welche hier ebenfalls alles Licht auslöscht, und für welche die Emission an Intensität der eines schwarzen Körpers unter denselben Verhältnissen gleichkommt, so folgt, daß die Emissionslinien oder Banden einer unendlich dicken Gasschicht ihrer Intensität nach ein einfaches Gesetz befolgen. Die Intensitätsmaxima berühren alle die Energiecurve des Rußes, der gleiche Temperatur hat, wie das Gas. Dieser Satz gilt so lange wie das Kirchhoff'sche Gesetz und zwar für jede Temperaturemission. Diese Bedingung ist umkehrbar.

Dasselbe ergab sich für das Wassermaximum bei $30^{\circ}28'$. Es erreichte die Intensität der Rußemission.

Es folgen aus diesen Betrachtungen sehr interessante Schlüsse über die Natur der Emission überhaupt. Gilt dieser letzte Satz nicht, so ist die Intensität der Linien der unendlich dicken Schicht entweder kleiner oder größer als die des Spectrums des schwarzen Körpers unter gleichen Verhältnissen. Für den ersten Fall sind keine Beispiele bekannt. Im zweiten Fall ist das Leuchten nicht allein durch die Temperatur hervorgebracht, die Emission keine Temperaturemission. Wir haben dann die Erscheinung, die E. Wiedemann „Luminescenz“ nennt. Dann gilt also auch das Kirchhoff'sche Gesetz nicht. So läßt sich leicht beweisen, daß das Leuchten des Na-Dampfes in der Bunsenflamme wie im Kohlebogen nicht allein eine Temperaturemission ist. Nämlich der Bolometerauschlag der Natriumlinien im Bunsenbrenner würde, wie die von Paschen angeführte Ueberschlagsrechnung ergiebt, nur die Hälfte des wirklich erfolgenden Ausschlags betragen dürfen, wenn hier eine reine Temperaturemission da wäre, also ist die Hälfte der Emission dieses Dampfes nicht durch die Temperatur allein zu erklären. Beim Kohlebogen ergeben Versuche von Kayser das gleiche.

Alle diese Versuche sprechen gegen den von Pringsheim aufgestellten Satz, daß es keine gasförmige Lichtquelle gebe, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügt. Pringsheim¹⁾ hat zwar dies bestritten, aber er modificirt seine früheren Behauptungen selbst derart, daß man kaum glauben kann, daß er sie noch ernstlich aufrecht erhält. Er sagt nämlich, daß er in seinen Arbeiten immer nur das Aussenden des Linienspectrums gasförmiger Körper gemeint habe, aber nicht das des Bandenspectrums, und constatirt ausdrücklich, daß gar kein Zweifel darüber besteht, daß Kohlensäure und Wasserdampf durch bloße Erhitzung das von Julius bei Flammen gefundene Spectrum emittiren. Demnach unterscheidet Pringsheim zwischen Leuchten und Wärmestrahlung und Paschen fragt mit Recht, ob er wieder den alten Unterschied zwischen Wärme-, Licht- und aktinischen Strahlen aufstellen wolle. Jedenfalls bleiben die CO_2 und H_2O -Spectra discontinuirliche Spectra reiner Temperaturemission und die Pringsheim'sche Anschauung dürfte wohl widerlegt sein.

1) Wied. Ann. 51. S. 441.

Paschen faßt seine Resultate wie folgt zusammen.

Die Absorptionsstreifen von CO_2 von Zimmertemperatur und 100° heißem Wasserdampf liegen in demselben Spectralbereiche wie die entsprechenden Emissionsstreifen bei höherer Temperatur dieser Gase.

Das Intensitätsmaximum der meisten dieser Streifen verschiebt sich und zwar im Allg. mit wachsender Temperatur nach längeren Wellen; doch findet sich für ein Wasserdampfmaximum eine starke Verschiebung im entgegengesetzten Sinne.

Die CO_2 hat außer dem starken Maximum noch ein schwächeres, welches in größter Nähe eines Wasserdampfmaximums liegt.

Die Intensität der Absorptionsstreifen dieser Gase ist sehr groß. Für den Haupt- CO_2 -Streifen löscht bereits eine 7 cm dicke Schicht CO_2 fast alles Licht der betreffenden Wellenlänge aus.

Schon die CO_2 - und H_2O -Mengen, die in einer 83 cm dicken Schicht Zimmerluft enthalten sind, genügen, um die Absorptionsstreifen scharf zum Vorschein zu bringen. Diese bisher nicht bekannte Thatsache ist eine Quelle von Fehlern früherer Arbeiten gewesen, unter anderem auch für die Versuche, die Abhängigkeit der Gesamtemission eines festen Körpers von der Temperatur zu bestimmen.

Die dargestellten Absorptionen der CO_2 und H_2O finden sich alle in Langley's Sonnenspectrum als terrestrische Banden.

Die Hauptemissionsmaxima der Gase erscheinen wegen der Verschiebung mit der Temperatur und wegen des Vorhandenseins von kühleren Gasschichten zwischen dem heißen Gas und dem Bolometerstreifen etwas zu niedrig und etwas zu weit nach längeren Wellen gerückt.

Ein Hauptabsorptionsstreifen des flüssigen Wassers entspricht einem Hauptabsorptions- und Emissionsstreifen des gasförmigen. Aber die Absorption des flüssigen Wassers reicht weiter nach längeren Wellen.

Eine CO_2 -Schicht von 7 cm Dicke und Atmosphärendruck verhält sich in der Emission und Absorption ihres Hauptmaximums für Temperaturen zwischen 17° und 500°C fast wie eine unendlich dicke Gasschicht. Die Emissionsbande erreicht fast die Höhe der Kurve gleicher Temperatur. Die Abhängig-

keit der Intensität von der Temperatur ist die gleiche, wie bei der betreffenden Wellenlänge eines schwarzen Körpers.

Die CO_2 absorbiert in einer Schicht von 33 cm an Spectralstellen, an welchen ihre Streifen nicht liegen, innerhalb der Fehlergrenzen, ($1,5/4000$ der durchfallenden Energie) nichts.

Der Hauptabsorptionsstreif verbreitert sich nicht mit wachsender Schichtdicke.

Daher ist die Zöllner-Wüllner'sche Anschauung, daß die Emission der Gase mit wachsender Schichtdicke ein continuirliches Spectrum ergiebt, unrichtig.

Vielmehr werden nach Kirchhoff's Gesetz die Emissionslinien des Gases mit wachsender Schichtdicke nur heller, bis sie die Intensität der betreffenden Stelle des Spectrums eines „absolut schwarzen“ Körpers gleicher Temperatur erreichen. Dies gilt nur unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes, also für jede „Temperaturemission“. Die vorstehenden Ueberlegungen geben zur Darstellung eines intensiven Spectrums von nur 500° heißem Wasserdampf Veranlassung.

Für Sauerstoff und Stickstoff in Schichten von einigen Decimeter Dicke und unter Atmosphärendruck sind keine Absorptionsstreifen erhalten worden.

Nach den Untersuchungen Webers¹⁾ beginnt die Lichtemission glühender fester Körper mit einem düsternebelgrauen Lichte, dessen Spectrum genau an der Stelle liegt, wo das Grün gelb des Sonnenspectrums sich befindet, also an der hellsten Stelle des Spectrums. Bei wachsender Temperatur verbreitert sich dieses Licht nach beiden Seiten. Die Erscheinung hängt mit der Reizempfindlichkeit des Auges für verschiedene Farben zusammen, indem diese Reizempfindlichkeit für diejenige Stelle des Spectrums, an welcher der nebelgraue Streifen zuerst erscheint, ein Maximum besitzt.

Carl Kirn²⁾ hat jetzt mit Hilfe einer Geißleröhre ähnliche Erscheinungen hervorgerufen. Geißler'sche Röhren leuchten eine kurze Zeit (etwa $\frac{1}{2}$ Minute) nach Unterbrechung des elektrischen Stroms noch weiter. Kirn beobachtete nun nicht das

1) Siehe d. Jahrb. 24. S. 149. u. 26. S. 141.

2) Wied. Ann. 52. S. 381.

erste Auftreten des Glühens, sondern das Verschwinden. Er fand dabei, daß das Nachleuchten zuerst den ganzen Raum des vorher vorhandenen Linienspectrums einnimmt, sich aber ziemlich schnell von beiden Seiten aus, und zwar von der blauen mehr als von der rothen, auf einen zwischen den Wellenlängen 555—495 $\mu\mu$ liegenden Streifen zusammenzieht, welcher, langsam verschwindend und an Breite abnehmend, allmählich erlischt. Die Farbe des Streifens ist dabei nicht die deutlich ausgesprochene Farbe des betreffenden Spectralbezirks, sondern ein eigenthümliches fahles Grüngelb, welches beim Erlöschen allmählich dunkler wird. Die Stelle des schließlichen Erlöschens entspricht ungefähr der Linie E im Sonnenspectrum. Jedenfalls liegt hier eine Luminescenzerscheinung vor.

Arthur König hat ein neues Spectrophotometer¹⁾ construirt. Es besteht zunächst aus einer Spaltröhre mit zwei übereinander liegenden Spalten, welche von denselben durch eine Mikrometerschraube bilateral verschiebbaren Backen gebildet werden, und daher stets die gleiche Breite haben. Von diesen beiden Spalten entwirft ein Prisma und ein Ocularrohr die beiden Spectren σ_1 und σ_2 , welche übereinander liegen. Vor den einen dieser Spalte kann ein kleines Reflexionsprisma gesetzt werden, welches das Licht einer seitlich stehenden Lichtquelle in ihn hinein wirft. Zwischen Collimatorrohr und Prisma wird ein Polarisationsprisma (Rochon'sches Prisma) eingeschaltet. Dieses läßt statt jedes der Spectren σ_1 und σ_2 zwei senkrecht zu einander polarisirte Spectren $\downarrow \sigma_1, \leftrightarrow \sigma_1, \downarrow \sigma_2, \leftrightarrow \sigma_2$ entstehen, welche in der eben angegebenen Ordnung, von oben nach unten gezählt, über einander liegen. Nun wird zwischen Prisma und Ocularrohr ein Zwillingssprisma gebracht, dessen beide Einzelprismen mit dem dicken Ende aneinanderstoßen, und dessen brechende Kanten horizontal liegen. Durch dieses wird abermals jedes einzelne der vier Spectren in zwei zerlegt, welche im folgenden durch einfache und doppelte Strichelung unterschieden werden. Die Winkel des Zwillingssprismas werden so gewählt, daß $\leftrightarrow \sigma_2'$ auf $\downarrow \sigma_1''$ fällt. Die Lage der übrigen Spectren ist gleichgültig, da sie durch eine Blende abgeblendet

1) Wied. Ann. 53. S. 785.

werden, so daß nur die beiden genannten Spectren im Diaphragma der Blende sichtbar bleiben. Blickt man durch diesen Spalt gegen das Zwillingssprisma, so sieht man dessen ganze Fläche in spectralem Licht leuchten, die obere in solchem Licht, welches durch den oberen Spalt s_2 , die untere in solchem, welches durch s_1 eingefallen ist. Beide sind senkrecht zu einander polarisirt. Die Wellenlänge des Lichts ist genau die gleiche und sie kann für beide Felder gemeinsam geändert werden, wenn man das Ocularrohr dreht, also eine andere Spectralregion auf den Ocularspalt fallen läßt. Wenn man nun noch zwischen Auge und Ocularspalt ein Nicol'sches Prisma setzt, kann man beide Halbkreise in jedem Falle zu gleicher Intensität bringen, indem man den Nicol dreht. Aus der Lage der Polarisationsrichtung dieses Nicols zu den Polarisationsrichtungen der beiden Spectren kann man das Verhältniß der Intensitäten der beiden Lichtquellen berechnen. Die Justirung des Apparats muß eine sehr sorgfältige sein. Die Einzelheiten derselben werden hier übergangen.

Beobachtet wird auf folgende Weise. Es sollen z. B. drei Lampen von den Intensitäten J_1 , J_2 , J_3 untersucht werden. J_3 wird vor das Reflexionsprisma gesetzt, J_1 und J_2 werden nach einander direct vor den Collimator gesetzt. Durch Abblendung ist dafür gesorgt, daß das Licht von J_3 nur durch den Spalt s_1 , das von J_1 und J_2 nur durch s_2 fällt. Die Rechnung ergibt dann

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\cotg^2 \alpha'}{\cotg^2 \alpha''}$$

wo α' und α'' die Drehungswinkel des Nicols sind, um einerseits J_1 mit J_3 , andererseits J_2 mit J_3 auf gleiche Intensität der Halbkreise zu bringen. Beide Winkel sind vom Auslöschungspunkt von J_1 und J_2 an gerechnet. J_3 kann dann jede beliebige constante Lichtquelle sein. J_1 oder J_2 wird dann als Einheit gewählt.

Mit diesem Apparat hat Frl. Else Röttgen¹⁾ eine große Anzahl Lampen verschiedener Systeme untersucht. Sie bezog die spectrale Untersuchung derselben auf die Wellenlänge $590 \mu\mu$. Wird dann eine Lampe L im Spectralgebiet λ mit einer Hefner-Lampe H verglichen, so ergibt sich:

1) Wied. Ann. 53. S. 793.

$$\frac{L_{\lambda}}{H_{\lambda}} = \frac{\cotg^2 \alpha'_{\lambda} \cdot \cotg^2 \alpha''_{590}}{\cotg^2 \alpha''_{\lambda} \cdot \cotg \alpha'_{590}}$$

So ergab sich z. B. für Auerlicht, daß die Intensitäten von oben nach unten bis auf eine nahe an der Grenze zum nichtleuchtenden Theil des Glühkörpers gelegene Stelle zunehmen. Ferner änderte sich in den ersten zwei Tagen die spectrale Zusammensetzung, von da an war sie constant. Auch war hier das Grün besonders intensiv und z. B. 14% höher bei 510 $\mu\mu$ als Zirkonlicht, bei 670 $\mu\mu$ oben um 32% niedriger als Zirkonlicht.

Haltbare dünne Blättchen mit Newton'schen Ringen hat Kohlrausch¹⁾ durch Ausblasen einer Doppelcapillarröhre erhalten. Es entsteht dadurch eine Kugel mit einer Scheidewand. Diese zeigt je nach der Dicke Newton'sche Ringe von großer Lichtstärke. Man kann dabei die bekannten schwarzen Flecke, welche fast gar kein Licht reflectiren bis zu 6 qem Größe beobachten. An diesen Fleck schließen sich dann die Farben in der gewöhnlichen Reihenfolge an. Solche Blättchen sind gewöhnlich nicht sehr beständig, da die unvermeidlichen Erschütterungen in den Lamellen Bewegungen hervorrufen, welche ein schließliches Zerplatzen oder Auseinanderrollen der Membran bewirken.

Aber Kohlrausch erhielt auch einen schwarzen Fleck, der direct an ein Weiß erster Ordnung anstieß. Auch unter der Lupe war die Begrenzung noch scharf. Der Durchmesser des Flecks betrug 6 — 7 mm. Dieser schwarze Fleck ist haltbar.

Wärmelehre.

Neuerdings sind auf Anregung der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg Quecksilberthermometer in Gebrauch, welche unter Druck gefüllt sind, damit sie über den normalen Siedepunkt des Quecksilbers hinaus verwendbar werden. Die Instrumente haben jedoch erst dann einen vollkommenen wissenschaftlichen Werth, wenn die Ausdehnung des Quecksilbers

1) Wied. Ann. 51. S. 350.

unter diesen Umständen genügend bekannt ist, so daß die Thermometer auf das Luftthermometer reducirt werden können. Infolge dessen hat jetzt Mahlke¹⁾ in oben genanntem Institute die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 300 und 500° untersucht.

Für die Thermometer wird eine neue sehr schwer schmelzbare Glasart, das Borsilikatglas Nr. 59 III aus dem glas-technischen Laboratorium von Schott und Gen. zu Jena, verwendet. Die aus diesem Glas hergestellten Thermometer lassen eine Erhitzung bis auf 550° zu, haben eine große Härte und eine sehr geringe thermische Nachwirkung, sodaß die Eispunktsdepression nach einer Erhitzung auf 100° nur 0.02° beträgt. Die Bestandtheile dieses Glases sind 11% Na₂O, 5% Al₂O₃, 10% B₂O₃, 0.05% Mn₂O₃ und 71.95% SiO₂.²⁾ Die Scala dieser Thermometer wird in der Weise ausgeführt, daß in die Theilstriche Porzellanfarbe eingebrannt wird. Die Theilung war keine Gradtheilung, sondern nach Millimetern ausgeführt.

Da die Thermometer zunächst mit einem Normalthermometer verglichen werden mußten, um die Millimetertheilung nach Graden auszuwerthen, so mußte eine Beobachtung der Ausdehnung zwischen 0° und 500° an den Instrumenten möglich sein. Um eine übermäßige Länge der Thermometer zu vermeiden, war eine Vorrichtung angebracht, mit welcher man nach Belieben Theile der Quecksilbermasse abtrennen konnte. Diese bestand in einem Gefäß, welches an die Thermometercapillare angeschmolzen war und einer am oberen Ende der Capillaren, kurz vor ihrer Eintrittsstelle in das angeschmolzene Gefäß, sich rechtwinkelig abzweigenden zweiten Capillare, welche an ihrem horizontalen Stück mit einer Erweiterung versehen war und ebenfalls in ein weites Gefäß endigte. Das Thermometer wurde soweit erhitzt, bis das Quecksilber die Abzweigungsstelle überschritten und somit die zweite Capillare verschlossen hatte, darauf wurde diese mit ihrem Gefäß abgekühlt und durch den Ueberdruck im andern, auf die Thermometercapillare angeschmolzenen Gefäß in die Erweiterung der abgezweigten Capillare getrieben. Der Druck wurde durch eine Kohlensäurefüllung hergestellt.

1) Wied. Ann. 53. S. 965.

2) Vgl. S. 100 dieses Bandes.

Jedes der Thermometer wurde vor der Füllung dreißig Stunden lang einer Temperatur von $530-540^{\circ}$ ausgesetzt, um eine spätere Veränderung der Fixpunkte zu vermeiden. Sodann wurden die Instrumente mit Quecksilber soweit gefüllt, daß der Eispunkt an das untere Ende der Scala zu liegen kam, und die Röhren genau calibrirt. Sodann wurde der Eispunkt und der Siedepunkt bestimmt und so der „Gradwerth“ der Instrumente ermittelt. Bei diesen Bestimmungen war der vom Quecksilber nicht eingenommene Raum luftleer. Sodann wurde die Kohlensäure eingefüllt. Die drei untersuchten Instrumente erhielten dabei die Drücke 8, 16 und 24 Atmosphären. Damit der Druck während der Erhitzung der gleiche blieb, wurde der obere Theil des Thermometers durch fließendes Wasser auf Zimmertemperatur gehalten. Dabei wurden natürlich die Dimensionen der Thermometer verändert, das Quecksilber wurde comprimirt und das Glasgefäß ausgedehnt, so daß der Eispunkt erniedrigt wurde. Es mußte demnach eine neue Gradwerthbestimmung vorgenommen werden. Dabei zeigte sich, daß abgesehen von einem der drei Instrumente der Gradwerth sich nicht geändert hatte. Die Aenderung des Thermometers II betrug $1-3$ mm, nämlich die Gradwerthe waren für 100°C 161.22 mm im Vacuum, 161.38 mm bei 8 Atm. und 161.50 bei 16 Atm. Es wird dies auf Beobachtungsfehler zurückgeführt, da die Kuppenbildung eine sehr wechselnde war. Es scheint also der Druck auf die Ausdehnung des Quecksilbers keinen nennenswerthen Einfluß zu üben.

Nunmehr wurde zu Beobachtungen bei höheren Temperaturen übergegangen. Es wurde zunächst so viel Quecksilber abgetrennt, bis der Siedepunkt sich am untern Ende der Scala befand und dann bis 200° beobachtet. Dabei wurde die Temperatur durch sehr gute und ihrem Gang nach genau bekannte Normalthermometer bestimmt. Nach weiterem Abtrennen von Quecksilber wurde das Intervall $200-300^{\circ}$ untersucht u. s. w. bis 500° . Die Bäder waren für niedrige Temperaturen (bis 200°) Methylbenzoat, sodann Salpeter. Durch besondere Vorsichtsmaßregeln wurde für genügende Constanz der Temperaturen gesorgt.

Bei einem der Thermometer zeigte sich ein Ansteigen des Eispunkts nach der Erhitzung auf 500° , trotzdem das Instru-

ment vorher 30 Stunden lang auf 500° erhitzt worden war, um die thermische Nachwirkung zu beschleunigen. Mahlke nimmt an, daß die thermische Nachwirkung nicht von den elastischen Kräften, wie man gewöhnlich glaubt, abhängt, sondern, daß Drehungen der Moleküle eintreten, welche durch die Erhitzung ausgelöst werden, und daß bei diesen Drehungen die Moleküle sich nähern, also eine Verengung der Gefäße hervorrufen.

Für die scheinbare Ausdehnung wurden zwei Formeln abgeleitet. Die erste war aus den Werthen zwischen 0° und 290° gefunden und ergab:

$$V_t = V_0 (1 + 10^{-6} \cdot 165 \cdot 873 t - 10^{-9} \cdot 23 \cdot 9 t^2 + 10^{-12} \cdot 88 \cdot 97 t^3)$$

also $V_{100} = 1 \cdot 016437 V_0$ u. $V_{200} = 1 \cdot 032931 V_0$.

Nach Broch's Berechnung beträgt die relative Ausdehnung des Quecksilbers in Jenaer Glas 59 III zwischen 0° und 100° $1 \cdot 0164378$.

Für die höheren Temperaturen zwischen 200° und 500° ergibt sich:

$$V_t = V_0 [1 \cdot 032931 + 10^{-6} \cdot 161 \cdot 544 (t - 200) + 10^{-8} \cdot 12 \cdot 89 (t - 200)^2 + 10^{-10} \cdot 4 \cdot 858 (t - 200)^3 + 10^{-12} \cdot 0 \cdot 8489 (t - 200)^4].$$

Somit ergibt sich auf die Temperatur t des Luftthermometers bezogen die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers

$\frac{V_t}{V_0}$ und der entsprechende Stand des Quecksilberthermometers Q_t bei gleichmäßiger Theilung desselben.

t	$\frac{V_t}{V_0}$	Q_t	t	$\frac{V_t}{V_0}$	Q_t
0	1.000000	0	375	1.063342	385.4
100	1.016437	100	400	1.067868	412.3
200	1.032931	200.4	425	1.072446	440.7
300	1.049974	304.1	450	1.077098	469.1
325	1.054397	330.9	475	1.081857	498.0
350	1.058853	358.1	500	1.086754	527.8

Die Bestimmungen sind auf mehr als einen Grad zuverlässig.

Die in der zweiten Columne angeführten Zahlen sind von der mittleren Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° abhängig. Diese Zahl ist noch nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt, da die bisher ermittelten Werthe in der

fünften Decimale nicht unerheblich von einander abweichen. Daher hat Mahlke die absolute Ausdehnung des Quecksilbers noch nicht berechnet. Es fehlt dazu auch noch die genügende Kenntniß der Ausdehnung des Glases bis 500°. Dagegen giebt die letzte Columne die Möglichkeit, die hochgradigen Quecksilberthermometer fundamental in Bezug auf das Luftthermometer zu bestimmen.

Für die Volumänderung der Körper beim Schmelzen war es bisher üblich, diese in Theilen des Volums des festen Körpers bei der Schmelztemperatur anzugeben. Neuerdings schlägt M. Töppler¹⁾ vor, anzugeben, um wieviel Cubiccentimeter sich ein Gramm der einzelnen Körper beim Schmelzen ausdehnt resp. zusammenzieht. Diese Größe bezeichnet er mit k_λ und giebt folgende Gründe für die Wahl derselben an. Es ist nämlich zur Bestimmung der bisher immer angegebenen Volumveränderung nothwendig die Kenntniß des specifischen Gewichts s_λ im festen Zustande bei der Schmelztemperatur und der beim Schmelzen stattfindenden auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumvermehrung k_λ . Dann folgt die fragliche relative Volumenänderung

$$\frac{\Delta V}{V_\lambda} = k_\lambda \cdot s_\lambda$$

oder das 100fache bei procentischer Ausdrucksweise. Ist ferner s'_λ das specifische Gewicht des Körpers in flüssiger Form bei Schmelztemperatur, so ist

$$k_\lambda = \frac{1}{s'_\lambda} - \frac{1}{s_\lambda}$$

hieraus ist die selbständige Bedeutung von k_λ erkennbar. Ferner führt diese Größe zu anderen, wichtigen Beziehungen. Das Product der Ausdehnungsconstanten k_λ mit dem Atomgewicht giebt die relative Ausdehnung des von einer gleichen Anzahl Atomen erfüllten Raumes. Weiterhin, ist die beim Schmelzen geleistete äußere Arbeit A , so hat sie, wenn alle Größen auf die Gewichtseinheit bezogen sind, und B den Luftdruck auf den Quadracentimeter darstellt, den Werth

$$A = B \cdot k_\lambda$$

1) Wied. Ann. 52. S. 343.

d. h. k_2 giebt ohne weiteres an, wie viel äußere Arbeit gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe bei gleichem Luftdruck während des Schmelzens leisten.

Von diesen Erwägungen, die sich noch durch eine Reihe anderer ergänzen lassen, ausgehend hat Töppler die Volumenveränderung einer ganzen Reihe von Elementen untersucht. Es ist nämlich diese Aenderung bis jetzt nur für wenige Körper bekannt und in verschiedener Beziehung, wie man aus den eben angeführten Betrachtungen sieht, nicht unwichtig. Allerdings war die Töppler'sche Beobachtungsmethode nicht geeignet, sehr genaue Resultate zu liefern.

Für die leichter schmelzbaren der untersuchten Elemente war ein Dilatometer folgender Form verwendet worden. Ein mit einer Einschnürung versehenes dickwandiges Reagenzglas wird unter Del oder der als Füllmaterial dienenden Flüssigkeit mit dem betreffenden Elemente gefüllt. Dann wird das Glas an der Einschnürung weggebrochen und das Reagenzglas an eine vorher calibrirte Capillare angeschmolzen und dann bis zu passender Höhe die Füllflüssigkeit nachgefüllt. An die Capillare wurde eine Scala befestigt und der Apparat in ein Becherglas gesetzt, das mit dem Temperaturbade gefüllt war. Das Capillarrohr war mit einem Glasmantel umgeben. Der Apparat wurde durch Auspumpen von Luftbläschen befreit und nun erhitzt und der Stand der Oberfläche des Dels oder der Füllflüssigkeit und Temperatur abgelesen. Die Oberflächenstände wurden, auf die Temperaturen als Abscissen bezogen, als Ordinaten aufgetragen. Man erhielt so zwei Curvenzüge, einen für das feste, einen für das flüssige Metall. Nähert man sich dem Schmelzpunkt und verlängert man die Curvenstücke bis zu demselben, so ergiebt der in der Ordinatenrichtung gemessene Abstand der Curven den Volumsprung. Dabei braucht man weder Quantität noch Ausdehnungscoefficient des Dels noch den Ausdehnungscoefficient des Elements in fester Form zu kennen.

Töppler fand folgende Zahlen:

Natrium . . .	$k_2 = 0.0264$	ccm	
Zinn . . .	$= 0.00390$	=	
(Kalium . . .	$= 0.030$	=	angenähert)
Kubidium . . .	$= 0.014$	=	
Wismuth . . .	$= 0.00336$	—	0.00340
Thallium . . .	$= 0.0027$	=	

Brom	$k_{\lambda} = 0.0511$	ccm
Jod	$= 0.0434$	"
Zink	$= 0.0105$	" ?
Blei	$= 0.0034$	"
Antimon	$= 0.0022$	"
Cadmium	$= 0.0064$	"
Aluminium	$= 0.019$	"

Bei den letzten drei Elementen konnte natürlich ein gläsernes Dilatometer nicht mehr verwendet werden. Es wurde daher eine Eisenröhre benutzt, auf welcher ein ebenfalls eiserner Stutzen gesetzt war. Der ganze Apparat wurde mit flüssigem Metall gefüllt, dann ließ Töppler das Metall langsam von unten erkalten, und den nicht mehr gefüllten Raum werthete er aus.

Eigenthümliche Verhältnisse zeigten sich bei Tellur, Schwefel und Selen. Die Tellurkuppe stand im Steigrohr zuerst bei 2.55 cm, mit fortschreitender Abkühlung sank sie langsam bis 2.42 cm, stieg dann rasch bis 2.80 cm und fiel bei dem fast momentanen Auskrystallisiren der Masse bis auf 1.35 cm. Der Schmelzpunkt lag bei 420°. Es war dieses Verhalten dem des Schwefels ganz ähnlich. Daraus schloß Töppler, daß auch das Tellur eine dem plastischen Schwefel analoge allotrope Modification besaß. Außerdem ist eine amorphe Modification des Tellurs bei Zimmertemperatur schon bekannt. Es würden demnach für flüssiges Tellur zwei Modificationen bestehen, die mit Volumveränderung in einander übergehen, und zwar beträgt diese bei 450° etwa -0.0042 ccm. Bei Schwefel und Selen war ganz Aehnliches zu beobachten.

Bezeichnet man die Volumänderungen bei den Uebergängen aus einer Modification in die andere der Reihe nach mit k_{λ_1} , k_{λ_2} u. s. w., so ergibt sich für die drei Elemente folgende Tabelle:

	(rh)	(mo)	(fl)	(pl)
	k_{λ_1}	k_{λ_2}	k_{λ_3}	$k' = k_{\lambda_2} + k_{\lambda_3}$
Schwefel	0.031	0.029	-0.009	0.020
Selen	0.021	—	—	0.012
Tellur	—	0.012	-0.004	0.008

Dabei bedeuten (rh), (mo), (fl), (pl) rhombisch, monoklinisch, flüssig, plastisch.

Töppler stellt noch folgende Sätze auf.

Der Werth der Constanten k_{λ} nimmt (im Allgemeinen)

innerhalb jeder Mendelejeff'schen Gruppe ab mit steigendem Atomgewicht.

Die Constante ist eine ausgesprochene periodische Function der Atomgewichte; die Periode entspricht den sonst bekannten periodischen Aenderungen der Eigenschaften der Elemente. Die Gestalt der Curve ähnelt auffallend der bekannten Curve für die Atomvolumina.

Der Ausdehnungscoëfficient der Elemente in fester Form und ihre Volumänderung beim Schmelzen stehen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältniß zu einander.

Ueber eigenthümliche Vorgänge beim Umschmelzen von Blei-Zinnlegirungen hat Wiesengrund¹⁾ berichtet. Es haben nämlich schon früher verschiedene Forscher beobachtet, daß das Thermometer bei Abkühlung der geschmolzenen überhitzten Legirung auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb. Der eine war für alle Legirungen derselbe, der andere änderte sich mit dem Mischungsverhältniß der beiden Metalle. Die erste dieser beiden Temperaturen war 187° und bei einer Legirung, welche sich durch die Formel $PbSn_3$ ausdrückt, war nur der eine Stillstandspunkt vorhanden. Demnach wurde die geschmolzene Masse als ein Gemenge dieser Legirung, welche die „chemische Legirung“ genannt wurde, mit dem im Ueberschuß vorhandenen Metalle aufgefaßt. Es sollte beim Erkalten zuerst das überschüssige Metall in den festen Zustand übergehen, dabei seine latente Wärme an die chemische Legirung abgeben und dadurch den Stillstand hervorrufen. Je größer der Ueberschuß ist, bei um so höherer Temperatur wird dann dieser Uebergang in den festen Zustand erfolgen. Wird dann die chemische Legirung auch fest, so wird auch deren latente Wärme abgegeben, und dadurch der zweite Stillstand hervorgerufen.

Rudberg hat diese Resultate bestätigt gefunden. Er beobachtete nach folgender Methode. Ein conisch zulaufender Tiegel aus dünnem Eisenblech von 50 mm Höhe wurde mit der Legirung gefüllt, mit einem durch Gyps abgedichteten Deckel geschlossen und der leere Raum mit trockenem Wasserstoff angefüllt. In der Mitte des Deckels war eine aus sehr dünnem Eisenblech

1) Wied. Ann. 52. S. 777.

gedrehte sehr dünne Hülse hart angelöthet, welche mit Quecksilber gefüllt war und das Thermometer aufnahm. Dieser Tiegel war in einem Würfel aus Eisenblech von 210 mm Seitenlänge aufgehängt. Dieses Gefäß war in einem zweiten gleichartigen von 365 mm Höhe und 320 mm Breite so angebracht, daß der Abstand der Böden 150 mm, der der Seiten 100 mm betrug. Das äußere Gefäß war mit einem Deckel verschlossen, zwischen den beiden Kästen circulirte Wasser von 15°C . Untersucht wurden zwölf Legirungen von PbSn_{12} bis Pb_{12}Sn .

Zunächst ergab sich, daß die Legirungen ein größeres Volumen haben, als die Summe der Bestandtheile. Sodann fand Wiesengrund, daß die Differenz zwischen berechnetem mittleren und wahren specifischem Gewicht am größten bei der chemischen Legirung PbSn_3 ist und um so kleiner wird, je weiter sich die Legirungen nach einer von beiden Seiten von der chemischen Legirung in ihrer Zusammensetzung entfernen.

Die Temperaturmessungen wurden in drei Gruppen ausgeführt; in der ersten wurden die Legirungen, ohne den Tiegel zu öffnen oder zu erschüttern, je 10 Mal umgeschmolzen. Dabei lagerten sich die Legirungen um, es sank allemal der specifisch schwerste Theil nach unten. Zweitens wurden je 24 Umschmelzungen bei sämtlichen Legirungen vorgenommen, derart, daß die Legirungen nach jeder dritten Umschmelzung aufs neue gut gemischt wurden. Drittens ließ Wiesengrund die Legirungen Wochen oder Monate lang stehen und untersuchte, ob dabei eine Aenderung der Schmelzpunkte auftrat.

Wiesengrund nennt den oberen Punkt des Stillstandes den Schmelzpunkt, den unteren den Erstarrungspunkt. Als Schmelz-Erstarrungspunkt für die chemische Legirung PbSn_3 wurde 178.25° gefunden, der Stillstand dauerte ungefähr 240 Secunden. Die Legirung verändert sich in keiner Weise.

Die Werthe für die Schmelzpunkte bei den übrigen Legirungen liegen nach den ersten Umschmelzungen unter, nach den letzten über dem Mittelwerth. Es scheidet sich der stets zuerst erstarrende Theil des im Ueberschuß vorhandenen Metalls aus der Legirung, indem sich das specifisch schwere Blei zu Boden setzt und das specifisch leichte Zinn sich an der Oberfläche sammelt. Nach einigen Umschmelzungen erstarren die überflüssiges Blei

enthaltenden Legirungen vom Boden, die überflüssiges Zinn enthaltenden von der Oberfläche aus. Diese abgeschiedenen Blei- und Zinnmengen erstarren früher als die Legirung. Die Werthe für die Erstarrungspunkte nähern sich bei wiederholtem Umschmelzen dem Werth des Schmelz-Erstarrungspunktes der chemischen Legirung.

Demnach tritt bei sämtlichen Blei-Zinnlegirungen, mit Ausnahme der chemischen Legirung von der Zusammensetzung $PbSn_3$, bei häufigem Umschmelzen, wenn die Legirungen sich selbst überlassen bleiben, eine mechanische Umlagerung ein, welche eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Annäherung des Erstarrungspunktes an den Erstarrungspunkt der chemischen Legirung zur Folge hat.

Eine absolute Uebereinstimmung der Erstarrungspunkte mit dem Erstarrungspunkt der chemischen Legirung war nicht zu beobachten. Bei wachsendem Ueberschuß von Blei erschien der Erstarrungspunkt immer weiter deprimirt, bei zunehmendem Zinnüberschuß in geringem Maaße erhöht.

Die Beobachtungen der zweiten und dritten Gruppe lieferten dieselben Resultate.

Die Stillstandsdauer am Erstarrungspunkt nimmt ab, je weiter sich die Legirungen in ihrer Zusammensetzung von der chemischen Legirung entfernen, gleichzeitig nimmt die Stillstandsdauer am Schmelzpunkt zu.

Wiesengrund versucht eine Erklärung der Vorgänge auf Grund der Analogie zwischen Legirungen und Salzlösungen und unter Berücksichtigung der großen Schmelzwärme und specifischen Wärme des Zinns im Vergleich zu Blei. Das Lösungsmittel soll dann Zinn sein, Blei ist der gelöste Körper. Die chemische Legirung ist dann die Lösung mit tiefster Sättigungstemperatur. Bei vorhandenem Bleiüberschuß liegt diese dann höher und entspricht dem jeweiligen Schmelzpunkt.

Die vorhin erwähnte Erniedrigung des tiefsten Sättigungspunktes — des Schmelz-Erstarrungspunktes von $PbSn_3$ — erklärt sich vielleicht so, daß bei Bleiüberschuß die relativ in geringer Menge vorhandene chemische Legirung ihre latente Wärme beim Erstarren auf die ganze Substanz vertheilen muß, da sich das Blei schnell abkühlt. Erst wenn die latente Wärme so groß ist wie die durch Abkühlung verloren gehende Wärme der

Substanz, tritt Stillstand ein. Vorher muß eine Depression da sein. Diese muß um so tiefer sein, je größer der Ueberschuß an Blei ist, so daß schließlich bei $Pb_{12}Sn$ gar kein Stillstand beim Erstarrungspunkt mehr auftritt.

Umgekehrt muß Zinnüberschuß eine Erhöhung des Erstarrungspunktes herbeiführen, da Zinn seine Wärme langsam abgibt und die latente Wärme der chemischen Legirung noch hinzu kommt.

Ist nach mehrfachem Umschmelzen das Blei am Boden, oder das Zinn an der Oberfläche ausgeschieden, so giebt die chemische Legirung ihre Wärme direct an das Thermometer ab und die Blei- oder Zinnmenge wird nur wenig erwärmt.

Für Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen hat Loomis¹⁾ ein sehr exactes Verfahren angegeben. Es handelt sich dabei um außerordentlich genaue Temperaturbestimmungen, welche bis auf die Tausendel Grad sicher sein müssen. Da die bisherigen Bestimmungen immer noch ziemlich von einander abweichen, so sucht Loomis nach Fehlerquellen und findet diese in der Art der Abkühlung und der Schmelzung. Es zeigte sich nämlich, daß bei Benutzung eines Beckmann'schen Apparats, welcher in einer mit der Lösung gefüllten Röhre besteht, die in eine Kältemischung getaucht wird, die Temperatur des theilweise gefrorenen Wassers immer niedriger ist, je kälter das Kältemisch ist, wenn die Ueberkältung 1° nicht überschreitet. Diese Depression erreichte ein Maximum, wenn das Gefriergemisch $-7^{\circ}C$ zeigt. Von da an wurde die Temperatur des Eis- und Wassergemisches immer höher, je kälter das Gefriergemisch war. Die höchste Temperatur wurde beobachtet, wenn die Kältemischung -15° hatte. Es bildet sich nämlich an der Wand des Wassergefäßes unterhalb einer gewissen Temperatur eine Eiskruste, welche als Kälteschutz wirkt. Ist diese Schicht compact, so ist der Schutz ein vollständiger und das Wasser nimmt seine wahre Gefriertemperatur an. Ist aber die Temperatur der Kältemischung eine nicht zu niedrige, so kann sich infolge des Umrührens keine Eiskruste bilden und das gefrierende Wasser wird der vollen Wirkung der Umgebung ausgesetzt, also kälter sein. Ist ferner die ursprüngliche Ueberkältung gering, so wird

1) Wied. Ann. 51. S. 500.

wenig Eis gebildet und der Einfluß des Gefriergemisches macht sich geltend. Ist aber die ursprüngliche Ueberkältung größer als 1° , so wird eine starke Eisbildung stattfinden und das Gefriergemisch kann auf das Thermometer nicht mehr einwirken. Dasselbe gilt, wenn das Eis, wie es beim Beckmann'schen Verfahren üblich ist, an der Luft geschmolzen wird. Das Thermometer steigt um so rascher, je weniger Eis vorhanden ist, weil bei geringem Eisvorrath die Wirkung der Luft eine ähnliche ist, als wenn kein Eis da wäre. Dies hat wahrscheinlich sehr störend auf viele Beobachtungen eingewirkt.

Infolge dessen hat Loomis das Beckmann'sche Verfahren dahin abgeändert, daß er ein Kältegemisch verwendet, welches nur wenig niedriger ist, als der Gefrierpunkt der untersuchten Flüssigkeit.

Der Apparat besteht aus einem Thermometer, bei welchem 0.01° etwa 0.4 mm lang ist. Dieses ist mit Korkstopfen in einer 28 cm langen Probirröhre befestigt, die in eine zweite, etwa 1 mm weitere Röhre gesteckt wird. Die Röhren müssen dünnwandig sein. In der inneren Röhre ist ein Rührer angebracht, der aus einem Platinring, an welchem eine Federsahne angebunden ist, besteht. Dieses ist die Gefrierröhre. Sie steht während der Beobachtung in einem dicken Gemisch von Salzwasser und feinem Eis oder Schnee, von solchem Verhältniß, daß es eine Temperatur von 0.3° C unter dem Gefrierpunkt der untersuchten Flüssigkeit hat. Diese Mischung befindet sich in einem Kupfercylinder mit Rührer, der wieder in einem mit Filz umkleideten Zinkcylinder steht. Auf das Thermometer klopft ein Neess'scher Hammer; es wird mit Mikroskop abgelesen. Dies ist das Schutzbad. Das Gefrierbad besitzt -10° C, das Schmelzbad ist eine Mischung von Wasser und grobem Eis.

Das Verfahren ist folgendes z. B. für die Gefrierpunktbestimmungen des Wassers. Die Gefrierröhre wird mit Wasser gefüllt, bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und das Thermometer eingeführt. Dann wird sie in das Schutzbad getaucht, wo sie 20 Minuten bleibt, bis der ganze Apparat sicher auf 0° abgekühlt ist. Nun kommt sie in das Gefrierbad und verbleibt hier unter fortwährendem Umrühren bis das Gefrieren beginnt. Dann wird sie ins Schmelzbad gestellt und wieder umgerührt, bis das Eis fast verschwunden ist. Dies wird durch die Be-

wegung des Quecksilbers im Thermometer erkannt. Dieses zeigt dann gewöhnlich 0.17° . Jetzt wird die Gefrieröhre wieder in das Gefrierbad gebracht, wobei eine Ueberkältung von 0.1° bis 0.2° eintritt; das Gefrieren beginnt und das Thermometer steigt schnell. Die Gefrieröhre wird nun schnell in das Schutzbad gestellt, der elektrische Hammer wird in Thätigkeit gesetzt, und nachdem 2 Minuten lang lebhaft umgerührt worden ist, liest man das Thermometer ab, welches seinen höchsten Stand erreicht und stationär bleibt. Hört das Klopfen und Rühren auf, so fängt das Thermometer nach $1\frac{1}{2}$ Minuten an zu sinken. Dies wird 6 bis 10 mal wiederholt und aus den Beobachtungen das Mittel genommen. Es zeigt sich dabei der merkwürdige Umstand, daß die Ueberkältung um so größer ist, je größer die Ueberwärmung war.

Untersucht wurden Kochsalz, Rohrzucker, Bittersalz, Schwefelsäure, Alkohol, Phosphorsäure und Harnstoff in Concentrationen von 0.01 bis 0.20 Grammmolekülen im Liter. Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen wurden zu den Grammmolekülen im Liter als Abscissen aufgezeichnet. Die Curven der Elektrolyte sind nach unten, die der Nichtelektrolyte nach oben convex. Die ersteren zeigen, mit Ausnahme von Kochsalz, eine ausgesprochene Krümmung im ganzen Verlauf, während die letzteren nur in der Region äußerster Verdünnung convex sind und sonst geradlinig verlaufen.

Die Resultate stimmen mit denen anderer Beobachter nicht gut überein, am besten mit Jones¹⁾, jedoch zeigen neuere Resultate des letzteren²⁾ eine sehr schlechte Uebereinstimmung. Kohlrausch³⁾ und Jones⁴⁾ haben die Sache vergeblich aufzuklären gesucht.

Ein neues Actinometer hat Schwolson⁵⁾ construirt. Er geht von einer Methode Angströms aus, welcher die Wärmemenge, welche in der Minute von einem zu den Sonnenstrahlen senkrechten Quadratcentimeter Oberfläche absorbiert wird, dadurch berechnet, daß er zwei möglichst identische

1) Zeitschr. für phys. Chemie 11. S. 110.

2) Ebendas. 11. S. 529 u. 12. S. 623.

3) Wied. Ann. 51. S. 524.

4) Wied. Ann. 53. S. 392.

5) Wied. Ann. 51. S. 396.

Körper von einer bestimmten Temperaturdifferenz so aufstellt, daß der kühlere in der Sonne, der wärmere im Schatten steht, und die Zeit mißt, in welcher sie gerade die umgekehrte Temperaturdifferenz erhalten. Schwolson beobachtet die in gleichen Zeiten entstehende Aenderung der Temperaturdifferenz zweier Körper, von denen der am Anfang wärmere im Schatten, der am Anfang kältere sich in der Sonne befindet. Er benutzt dabei zwei Thermometer, deren Skalen sich unmittelbar neben einander befinden und deren Gefäße — durch Umbiegen der Röhren auseinander gerückt — in flachen Spiralen bestehen, welche versilbert und dann verkupfert sind. Sie liegen in einem dünnwandigen, aus zwei auseinander geschraubten Hälften bestehenden Kupfergefäß, die mit festgestampfter feinsten Kupferbronze gefüllt sind. Die nach oben gerichteten ebenen Flächen sind geschwärzt und genau senkrecht zu den Sonnenstrahlen gerichtet. Durch drehbare Schirme können die Gefäße in Schatten gebracht oder den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Senkrecht zu den Skalen ist ein schwarzer Draht gespannt, der mit den Skalen durch eine Lupe übersehen werden kann. Man verschiebt durch Schrauben die beiden Thermometer so, daß die Enden der Quecksilbersäden immer auf dem Draht liegen. In dem Moment, wo gemessen werden soll, hört man mit dem Verschieben auf und kann nun in Ruhe ablesen. Man wärmt das eine Thermometer vor, und zwar um so viel, daß 1·5 Minuten nach Umlegen der Schirme die Temperaturdifferenz kleiner als $0\cdot4^{\circ}$ wird. Um diese Größe verschiebt man das bestrahlte Thermometer, während man das Fadenende des andern auf den Draht einstellt. Man wartet nun bis der Faden des bestrahlten Thermometers den Draht erreicht und legt dann, wenn der Secundenzeiger eine halbe oder ganze Minute zeigt, die Schirme um. Nach einer halben Minute liest man ab, nachdem man 10 Secunden vorher zu zählen begonnen hat. Nach 20 Secunden beginnt man wieder zu zählen und liest bei der 30. Secunde ab. So macht man fünf Ableesungen, die man so combinirt, daß man aus der ersten, dritten und fünften und aus der zweiten, dritten und vierten das Mittel nimmt, welche dann fast immer sehr genau — bis auf die Hundertstel Grad — stimmen. Eine solche Messung mit fünf Ableesungen dauert 2·5 Minuten.

Elektricität und Magnetismus.

Ueber den Ursprung der Reibungselektricität hat Christianse n¹⁾ Untersuchungen angestellt. Helmholtz hat nämlich die Reibungselektricität auf Contactwirkungen zurückzuführen gesucht. Er meint, wenn zwei verschiedene Körper sich berühren, so entstehe eine Potentialdifferenz, die beiden Körper würden dann Ladungen behalten, wenn sie getrennt würden. In Wirklichkeit findet aber immer eine theilweise Entladung statt, welche fast vollständig wird, wenn beide Körper Leiter sind. Sind beide Körper, oder einer davon Isolatoren, so behalten sie eine merkbare Ladung. Es kann z. B. folgender Versuch gemacht werden. Eine Metallplatte mit Metallgriff, welcher einen isolirenden Handgriff hat, wird in geschmolzenes Pech getaucht, und dann auf Quecksilber gesetzt. Dieses sowohl wie die Metallplatte sind mit einem Galvanometer verbunden. Bei der ersten Berührung wird gar kein Ausschlag erhalten. Wird aber die mit Pech überzogene Metallplatte abgehoben, so wird ein ziemlich beträchtlicher Ausschlag erhalten. Der Strom geht vom Quecksilber durch das Galvanometer zur Metallplatte. Nach Helmholtz entsteht nämlich bei der Berührung eine Potentialdifferenz. Es erhält das Quecksilber das Potential V_1 , das Pech das Potential V_2 . Es geht somit ein Strom durch das Galvanometer, welcher die Metallplatte mit dem Potential V_1 lädt. Da aber die Potentialdifferenz in diesem Falle nur sehr klein ist, so kann der Strom durch unsere Meßapparate nicht mehr nachgewiesen werden. Man ist sonach berechtigt zu sagen, es entsteht kein Strom, wenn ein Isolator mit einem Leiter in Berührung gebracht wird. Hebt man jetzt die Platte ab, so wird das Pech negativ elektrisch. Es strömt dann ein Strom vom Quecksilber zur Platte. Wird die Platte wieder aufgesetzt, so strömt Elektricität von der Metallplatte nach dem Quecksilber. Dieser Strom ist gewöhnlich kleiner als der Trennungsstrom. Der Strom bei der Berührung heiße der Schließungsstrom, der bei der Trennung der Öffnungsstrom. Dann ist der erste Schließungsstrom gleich 0, der Öffnungsstrom ist stets größer als der zweite Schließungsstrom.

1) Wied. Ann. 53. S. 401.

Um constantere Resultate zu erzielen, wurde die Versuchsanordnung wie folgt abgeändert. Ein Quecksilbergefaß wurde durch einen Kautschuckschlauch mit einer T-Röhre verbunden. An diese wurde mit einem kurzen Kautschuckschlauch eine Glasröhre gesetzt, welche an einer Stelle mit Stanniol umwickelt war. Dieses war nach dem Galvanometer geleitet, welches wieder mit dem Quecksilber verbunden war. Das Glasrohr wird immer mit einem Isolator überzogen. Hebt man das Quecksilbergefaß, so wird der Strom geschlossen, senkt man es, so wird er geöffnet. Man kann die Versuche auch in jedem beliebigen Gase ausführen, wenn man dieses durch das T-Rohr leitet.

So wurden zunächst Versuche mit einer Reihe von Isolatoren unternommen. 30 war die Gleichgewichtslage des Quecksilbers. Zeigt der Öffnungsstrom Ausschläge, die größer als 30 sind, so ist der Isolator positiv elektrisch. So ergab z. B. Pech in atmosphärischer Luft stets negative Ladung. In Wasserstoff, der nicht von Sauerstoff befreit war, war die Ladung ebenfalls negativ. War der Wasserstoff von Sauerstoff befreit, so ergaben sich die Ausschläge:

28·8, 29·1

also immer noch negative Ladung des Pechs. War aber das Pech durch Erhitzen von anhaftendem Sauerstoff befreit, so waren die Ausschläge

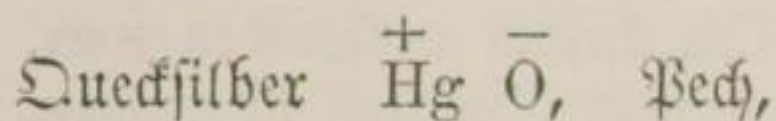
31·6, 31·8, 31·6.

Wurde jetzt das Rohr vom Quecksilbergefaß eine Minute lang abgenommen, und der Wasserstoffstrom unterbrochen, so daß atmosphärische Luft hineindiffundirte, so ergab sich beim Öffnungsstrom

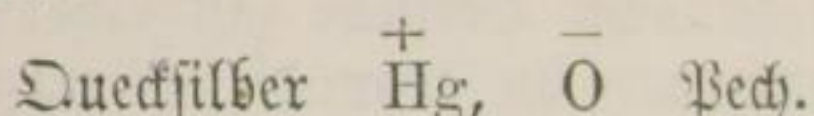
29·2, 28·9, 29·0,

also wieder negative Ladung des Pechs. Also verursacht das Vorhandensein von atmosphärischer Luft negative Ladung. Dasselbe ergab sich durchgehends bei den untersuchten Isolatoren. Es wird daher erklärlich, daß ein Körper beim Reiben mit anderen Körpern bald positiv, bald negativ wird, es kommt darauf an, ob der Sauerstoff beim Reiben entfernt wird oder nicht. Die untersuchten Isolatoren waren alle brennbar, und so kam Christiansen zu der Ansicht, daß bei der großen Affinität derselben zum Sauerstoff dieser auf

ihrer Oberfläche verdichtet wird. Ferner ist bekannt, daß Quecksilber in Glasröhren, in denen es oftmals gehoben und gesenkt wird, ein graues Pulver absetzt, welches wohl eine Sauerstoffverbindung ist. Diese wird wohl hier auch in minimaler Menge gebildet. Sie sei HgO . Dann haben wir das Schema:

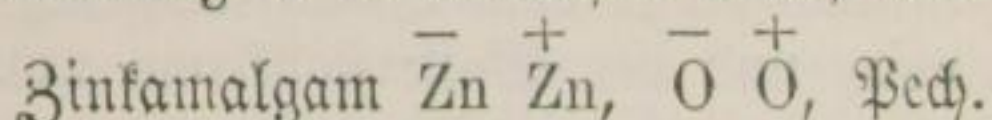


indem in der Verbindung HgO , $\overset{+}{\text{Hg}}$ ein Kation, $\overset{-}{\text{O}}$ ein Anion ist. Bei der Deffnung trennt sich das Quecksilber vom Pech, das Sauerstoffanion bleibt am letzteren haften, und wir haben dann das Schema:

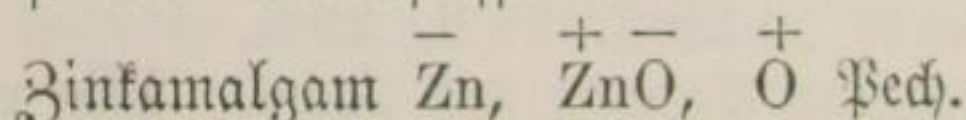


Es ist also das Quecksilber positiv elektrisch, weil es mit Sauerstoff bedeckt ist. Die positive Ladung des Quecksilbers rührt vom Quecksilberkation her.

Ein anderes Resultat ergeben Versuche mit Zinkamalgam und Isolatoren. Das Pech wird positiv elektrisch. Vorhandensein von Sauerstoff macht den Isolator zuerst positiv elektrisch, und zwar stärker als reines Quecksilber, dann wird er negativ elektrisch. Christiansen erklärt dies folgendermaßen. Zinkamalgam oxydirt bekanntlich sehr leicht. Wenn etwas Sauerstoff vorhanden ist haben wir, indem gewöhnlicher Sauerstoff als eine Verbindung $\overset{-}{\text{O}} \overset{+}{\text{O}}$ betrachtet wird, das Schema:

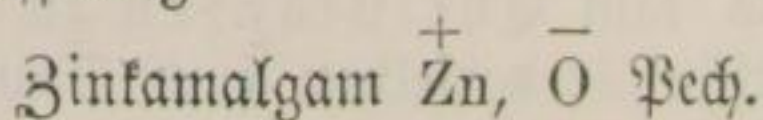


Indem bei der Deffnung das Amalgam vom Pech sich trennt, zerreißt das Sauerstoffmolekül und wir haben dann



Das Sauerstoffkation macht das Pech positiv, das Zinkanion des Zinkamalgam negativ elektrisch. Wenn einmal Zinkoxyd gebildet ist, so haben wir das Umgekehrte nach folgendem Schema:

Zinkamalgam, $\overset{+}{\text{Zn}} \overset{-}{\text{O}}$, Pech
und nach der Deffnung



Anderere Amalgame machen, sobald aller Sauerstoff sorgfältig entfernt ist, in allen untersuchten Fällen die Isolatoren positiv elektrisch. Sauerstoff macht auch hier den Isolator bei reinem Quecksilber negativ, bei Amalgam positiv.

Die Ladung, die der Isolator zeigt, wenn er von einer Quecksilberoberfläche getrennt wird, hängt von der Leichtigkeit ab, mit welcher sich die Elektricitäten der Doppelschicht vereinigen. Da eine Veränderung des Luftdruckes die Entladung erleichtert, so müssen dann die Deffnungsströme kleiner ausfallen. Zu dem Zwecke wurde das Rohr allmählich leer gepumpt. Die Ladung fiel und stieg erst wieder als der Druck stieg.

Sodann wurde statt der mit Stanniol umwickelten Glasröhre eine andere verwendet, in welche ein Stück Silber- oder Messingrohr eingesetzt war. Dieses wurde mit Wasserglas, Gelatine, Fischleim u. s. w. bezogen, welche alle mehr oder weniger leiten. Es entsteht dann z. B. die galvanische Combination

Zinkamalgam, Gelatine, Silber.

Bei der ersten Schließung geht ein starker Strom von Amalgam durch die Gelatine zum Silber. Dann stellt sich die Nadel auf einen kleineren Ausschlag in Ruhe ein. Fließt nun das Zinkamalgam aus, so ergiebt sich wieder ein Ausschlag in derselben Richtung. Die Gelatine hat Zinkkationen aufgenommen, welche nun durch die Gelatine nach dem Silber strömen. Bei der Wiederholung des Versuchs werden die Verhältnisse geändert, weil das Leitungsvermögen der Gelatine abnimmt, bald leitet sie nicht mehr und nun gehen die Zinkkationen bei der Schließung zum Amalgam zurück, und der Strom nimmt scheinbar seinen Weg vom Silber zum Amalgam. Der Ausschlag ist jetzt negativ. Nach der Deffnung ist nun die Gelatine positiv. Bei der folgenden Schließung kann der Ausschlag dann auch negativ sein, weil die Zinkkationen zum Amalgam zurückwandern; gleich darauf gehen neue Zinkkationen zur Gelatine über, der Strom wechselt die Richtung; man beobachtet deshalb zuerst eine Bewegung der Nadel nach der negativen Seite, aber plötzlich kehrt die Nadel um und macht einen viel größeren Ausschlag nach der positiven Seite. Hier geht die galvanische Erregung, je trockner

die Gelatine wird und ihr Leitungsvermögen verliert, in die Reibungselektricität über.

Glas giebt mit reinem Quecksilber negative Ladung, welche immer geringer wird, aber durch Erwärmen der Glasröhre sich auf den alten Stand zurücksührt. Zinkamalgam lieferte nur in Gegenwart von Wasserdampf oder Sauerstoff positive Ladung des Glases.

Christiansen schließt aus diesen Versuchen, daß die Reibung an und für sich keine Elektricität hervorruft, die Wirkungen rühren vielmehr von chemischen Zersetzung her, die bei der Berührung eingeleitet und bei der Trennung vollbracht werden. „Die von Helmholtz angenommene Bildung von Doppelschichten ist als eine Orientirung der Doppelatome oder sogenannten Moleküle zu betrachten, bei der die Kationen die positive, die Anionen die negative Schicht bilden. Bei der Trennung bleiben die Kationen an dem einen, die Anionen an dem anderen Körper haften und dadurch werden die Körper geladen. Elektricität ist in der Reibungselektricität wie bei der Elektrolyse immer als mit Ionen vereint aufzufassen, Elektricität als Continuum aufzufassen ist daher unnöthig.

Elektricität kann niemals außerhalb der Atome existiren. Wo sie bewegt wird, müssen auch ponderomotorische Kräfte mitwirken. Die Leitung in Metallen wird nach Christiansen durch die Ionen vermittelt.

In der statischen Elektricität unterscheidet man zwischen Isolatoren, Halbleitern und Nichtleitern. Christiansen schlägt folgende Eintheilung vor.

I. Isolatoren oder Dielektrica; d. h. Körper, in denen die Ionen entweder unbeweglich sind, oder nur um ihre Gleichgewichtslage oscilliren können.

II. Metalle, in denen die Ionen entweder frei beweglich sind, oder wenigstens sehr leicht ihre Ladung austauschen.

III. Elektrolyte, in welchen die Ionen sich unter größerer oder kleinerer Reibung bewegen können. Hier kommt namentlich Glas in Betracht.

IV. Körper, dem Wasser analog, die keine oder sehr wenig Ionen enthalten, die aber an und für sich die Ionenbewegung erlauben. Christiansen nennt sie Hydride. Beispiele solcher

Körper, die bei der Reibung verwendet werden können, sind Gummi und Gelatine.

Die Metalle und ihre Amalgame machen alle Körper elektrisch, wenn aller Sauerstoff entfernt ist. Im Sauerstoff werden die Isolatoren durch Reiben elektrisch. Dies rührt daher, daß dieses Gas sehr leicht dissociirt, wie schon die Ozonbildung beweist.

An der Oberfläche eines elektrischen Leiters lagert demnach eine endliche, wenn auch sehr große Anzahl von Ionen. Wie diese sich vertheilen, ist selbst in den einfachsten Fällen sehr schwer zu bestimmen.

Im Anschluß an die Untersuchungen Lenard's über Wasserfallelektricität¹⁾ veröffentlicht Wessendonck ergänzende Versuche.²⁾ Die Resultate des ersteren wurden dabei vollständig bestätigt. Sodann blies Wessendonck aus einem gewöhnlichen Zerstäuber (Inhalationsapparat) Wasserstaub gegen eine Wasseroberfläche in einer Wanne und verband Zerstäuber und Wanne mit einem Elektrometer; es zeigte sich eine stark positive Ladung. Dasselbe zeigte sich wenn der Zerstäuber nicht mit der Wanne verbunden und dann isolirt oder nicht isolirt aufgestellt wurde. Einen Unterschied machte dagegen die Richtung, in welcher der Nebel die Wasseroberfläche traf; bei senkrechtem Auftreffen wuchs die Ladung merklich langsamer, als wenn der Nebel der Wasseroberfläche entlang strich. Richtete man den Nebelstrahl schräg in die Höhe, so daß er eine Art Springbrunnen bildete, so war die Wirkung mindestens ebenso stark als beinahe bei horizontaler Richtung, ein Beweis, daß die Elektricität nicht durch Reibung zwischen Nebel und Wasseroberfläche entstand, sondern bei senkrechtem Blasen wurde nur mehr Luft mit unter die Wasseroberfläche gerissen, welche durch Contact mit dem Nebel negativ geladen, die positive Elektricität des Wasserstaubes zum Theil wieder vernichtete.

Die negative Elektricität der Luft wurde mit Flammenzeiger und Exner'schen Elektroskopen nachgewiesen. Doch war die Ladung um so geringer, je höher der Flammenzeiger sich über der Stelle befand, wo der Nebel auftraf. Der Wasser-

1) Siehe d. Jahrb. 29. S. 170.

2) Wied. Ann. 51. S. 353.

staub tritt so gut wie ungeladen aus dem Zerstäuber heraus. Das Vorzeichen der Ladung ist unabhängig von der Natur des getroffenen Körpers, wie Versuche mit Teppichen, Tüchern, Holz oder Metall erwiesen. Die Ladung der Atmosphäre überdauert das Spritzen und verliert sich erst allmählich.

Wird eine Metallplatte isolirt und bläst man den Staub gegen sie, so wird sie sehr stark positiv. Der Flammenzeiger zeigt aber im Luftstrom, welcher von der Platte wegstreicht, negative Electricität. Der herabsinkende Nebel dagegen zeigt so gut wie gar keine Ladung.

Gute Wirkungen erhält man auch mit einer fein ausgezogenen gläsernen Spritzflasche, wenn man dafür sorgt, daß nur der bereits in Tropfen zerfallene Strahl die mit dem Elektrometer verbundene Metallplatte trifft. Auch eine mit der Wasserleitung verbundene Glasspitze giebt ähnliche Resultate.

Diese Versuche bestätigen somit die Auffassung Lenard's, daß die Electricität durch Contactwirkung zwischen Luft und Wasser entsteht und besonders da austritt, wo Luft und Wasser rasch getrennt werden.

Bei galvanischen Niederschlägen solcher Metalle, welche in krystallinischer Form sich abscheiden, entstehen sehr häufig eigenthümliche Streifen. Man kann dies in einem Silbervoltmeter oder an dem Kupfercylinder eines Daniell'schen Elements gut beobachten. Zur Erklärung dieser Erscheinung hat Behn¹⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt. Die Streifen entstehen im Silbervoltmeter so, daß sie von einem unter der Anode senkrecht gelegenen Punkte radial nach den Seiten ausgehen. Behn benutzte als Kathode nicht die gewöhnliche halbkugelförmige Schale, sondern ein Platinblech, welches er in irgend einer Weise in ein Becherglas steckte oder so anbrachte, daß es nachher in eine Ebene aufgerollt werden konnte, damit die Streifen gut sich photographiren ließen.

Die Erklärung der Ursache dieser Streifenbildung lieferte folgender Versuch. Zwei Glasplatten wurden parallel gestellt und der Zwischenraum wurde mit Paraffin ausgegossen. In

1) Wied. Ann. 52. S. 105.

die noch heiße Masse wurde ein Kork bis zur Hälfte so eingelegt, daß sich eine senkrecht zu den Platten liegende halbcylindrische Rinne bildete. Man konnte dann bequem durch die Glasplatten in die Rinne hineinschauen. Dabei zeigte sich, daß ein Strom concentrirter Lösung von der Anode senkrecht nach unten floß und die Kathode traf, während die verdünnte Lösung von der Kathode nach oben aufstieg. Dieser zweite, schwächere Strom wird durch den ersteren nach der Wand gedrängt und steigt so immer an der Wand in die Höhe. Diese Strömung, welche man mit dem Auge gut verfolgen kann, liefert die Streifen. Es galt nun zunächst dies unzweifelhaft festzustellen und sodann den Einfluß der Concentration, der Stromdichte, der elektromotorischen Kraft und der Temperatur auf die Streifenbildung zu untersuchen.

Das erstere geschah durch eine Reihe von verschiedenen Versuchsanordnungen. Zunächst wurde das Gefäß so auf die Seite gelegt, daß die Glasplatten horizontal waren, dabei konnte der abwärtsgehende Strom concentrirter Lösung die Kathode nicht treffen, es mußte also nur der aufsteigende Strom die Streifen hervorrufen. In der That erhielt Behn hier ein System paralleler Streifen. Ferner wurde in einem Becherglas eine kreisförmige Kathodenplatte oben angebracht und die Anode unten. Es konnte dann überhaupt keine Strömung eintreten, da die concentrirte Lösung unten blieb und die verdünnte oben an der Kathode. In der That war der Niederschlag jetzt vollkommen gleichförmig.

Wurde die Kathode unter 45° zur Horizontalen geneigt, und die Anode senkrecht zu ihr gestellt, so war im Allgemeinen nicht der der Anode nächste, sondern der vertical unter der Anodenspitze liegende Punkt der Strahlungsmittelpunkt, obwohl der erstere der Punkt größter Stromdichte war, ein Beweis, daß die Strahlen nur den Flüssigkeitsströmen ihre Entstehung verdanken.

Wurde die Flüssigkeit oder das ganze Gefäß in Rotation versetzt, so gingen die Streifen in Spiralen über. Ebenso erfolgte eine Aenderung der Streifenrichtung, wenn man auf andere Weise die Flüssigkeit in Bewegung setzte. Dies geschah z. B. dadurch, daß man aus einer zugespitzten Röhre Silberlösung gegen die Kathodenfläche fließen ließ. Die Anode

war dabei so gestellt, daß der von ihr abfließende Strom concentrirter Lösung die Kathode nicht mehr traf. Floß der Flüssigkeitsstrom, so bildete sich ein Strahlencentrum an der Stelle, wo er auftraf, floß er nicht, so waren die Streifen parallel.

Ebenso zeigten Hindernisse, etwa aufgeklebte Wachsstückchen, Luftblasen u. dergl. ihren Einfluß. Sie bildeten gewissermaßen einen Strömungsschatten, so daß sich ein von Streifen freier Raum hinter ihnen herstellte.

Der Einfluß der Concentration wurde dadurch ermittelt, daß bei gleicher Stromdichte verschieden starke Lösungen gleichzeitig in den Stromkreis eingeschaltet wurden. Mit zunehmender Concentration wurde die Deutlichkeit der Streifung größer.

Bei abnehmender Stromdichte zeigte sich die Zunahme der Streifung. Die Streifen wurden schärfer und weniger breit, oder es kamen mehr Streifen auf dieselbe Breite. Es war dies auch unabhängig von der Concentration der Fall. Ebenso hat die Fläche der Kathode mit dieser Zunahme nichts zu thun.

Dagegen hatte die elektromotorische Kraft keinen Einfluß.

In einer auf 0° abgekühlten Zelle war die Streifung beträchtlich schlechter als in einer von mindestens 50° .

Ganz Aehnliches ergab sich für Kupfervitriol, wie das schon an dem Kupfercylinder eines Daniellelements bemerkt werden konnte. Hier waren die Streifen sogar ganz besonders deutlich und bis 1.5 mm dick. Dies ist schon aus der Technik bekannt und man beugt durch Bewegung der zu verkupfernden Gegenstände diesem störenden Umstande vor. Bei Bleiacetat und Zinksulfat war die Streifung wegen der Dendritenbildung schwieriger zu erhalten.

Ueber Kathodenstrahlen veröffentlicht Penard¹⁾ verschiedene interessante Versuche. Es sind dies bekanntlich die Strahlen, welche von der Kathode ausgehen, wenn die Verdünnung so weit getrieben ist, daß alle Erscheinungen an der Anode verschwinden, welche Hittorf entdeckte und welche Crookes²⁾ strahlende Materie nannte und als einen vier-

1) Wied. Ann. 51. S. 225.

2) Vgl. Strahlende Materie. Vortrag von W. Crookes, übersetzt von H. Gretschel. 4. Aufl. Leipzig, 1894.

ten Aggregatzustand ansah. Diese Anschauung ist ebenso oft von Physikern angefochten wie vertheidigt worden. Die Kathodenstrahlen sind in gewissen — den geometrischen — Verhältnissen, den Lichtstrahlen sehr ähnlich, aber sie sind verschieden von ihnen z. B. durch die Eigenschaft, undurchsichtige Körper zu durchdringen, während sie das Glas nicht zu durchsetzen vermögen. Bisher hat man sie nur im Vacuum beobachtet. Lenard ist der erste, welchem es gelungen ist, sie außerhalb des Vacuums in der freien Luft oder in beliebigen Gasen zu beobachten. Er benutzte dazu den Umstand, daß sie im Stande sind, Blattmetalle zu durchsetzen. Namentlich gilt dies für Aluminium. Es handelte sich nur darum, Blattaluminium zu finden, welches keine Löcher und Risse hatte, und selbst bei sehr hohen Drucken luftdicht schloß.

Der Apparat bestand in einer Glasröhre, in welcher die Kathode als Kreisscheibe ziemlich in der Mitte angebracht war. Das eine Ende war durch eine Metallkapsel verschlossen, die in der Mitte ein Loch hatte, welches mit einem 0.00265 mm dicken Aluminiumblättchen bedeckt war. Die Anode lag auf der anderen Seite der Röhre und war mit der Metallkapsel und dem einen Pol eines Ruhmkorff'schen Funkeninductors verbunden, welcher zur Erde abgeleitet war. Der andere Pol stand mit der Kathode in Verbindung, und außerdem zeigte die Funkenstrecke des Ruhmkorff den Grad der Verdünnung an. Der ganze Apparat war während des Versuchs an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen.

Zunächst ließ Lenard die Kathodenstrahlen aus dem Aluminiumfenster in die freie Atmosphäre hinaustreten. Ein Schimmer bläulichen Lichtes umgab das Fenster, nach außen hin ohne deutliche Begrenzung, in einer Entfernung von ungefähr 5 cm. Das Licht geht büschelförmig nach allen Seiten, es geht diffus durch das Aluminium. Dieses selbst ist zunächst dunkel, so lange es neu ist, später zeigt es an manchen Stellen fahl grünliches bis gelbliches Licht.

Phosphorescirende Körper leuchten in den Strahlen äußerst intensiv. Es verschwindet das Licht der Luft und des Fensters neben ihnen vollkommen. Die Kraft des Leuchtens wird nur durch die Entfernung bestimmt, die Lage gegen die Strahlen ist gleichgültig. Hält man Seidenpapier, welches

mit Pentadecylparatolylketon getränkt ist, senkrecht gegen die Fensterfläche, so sind die Linien gleicher Helligkeit Halbkreise, deren Mittelpunkt im Fenster liegt. Die Farbe und die Leuchtkraft der Körper stimmt überein mit den Farben in Geißler-Röhren. Namentlich thun dies die festen Körper, auch leuchten diese zum Theil lange nach. Dagegen leuchteten Cosingelatine und fluorescirende Flüssigkeiten, die hier überhaupt zum ersten male in ihrem Verhalten ganze Kathodenstrahlen untersucht wurden, gar nicht oder nur sehr wenig. Nur Petroleum zeigte das blaue Fluorescenzlicht. Lenkt man durch einen Magneten die Strahlen vom Fenster ab, so bleibt alles dunkel. Die Strahlen wirken auf das Auge gar nicht, dagegen auf Nase und Zunge durch starken Ozongeruch. Quarz bringt alles leuchten zum Verlöschen. Blattmetalle lassen die Strahlen ohne wesentliche Schwächung durch. Dabei ist aber zu beachten, daß die Metallblättchen viel dünner waren. Glashäutchen in sehr dünnen Schichten zeigen merkbare Durchlässigkeit. Es hängt also die Durchlässigkeit von der Dide ab. Doch sind die Unterschiede viel geringer als für die Durchlässigkeit von Licht. Atmosphärische Luft ist ein trübes Medium für Kathodenstrahlen, sie breiten sich in ihr diffus aus. Auch greifen die Kathodenstrahlen stark um die Kanten undurchlässiger Körper herum. Demgemäß kann man keine scharfen Strahlen, wie etwa Lichtbündel, absondern; ein scharfes helles Bild findet sich nur in unmittelbarer Nähe der Blende, schon 3 mm davon ist das Bild etwa auf das Fünffache vergrößert. Die Erscheinung ist dieselbe, wie wenn man planparalleles Licht in Milch schießt. Die Strahlen breiten sich strauchartig aus.

Die Kathodenstrahlen sind photographisch wirksam. Es zeigt sich auch hier, daß Quarz z. B. in einigermaßen dickeren Schichten fast undurchlässig ist, während ein Unterschied zwischen Aluminiumbedeckung und freier Exposition kaum besteht.

Chemische Wirkungen wurden sonst nicht beobachtet, wie Versuche mit Knallgas und anderen Körpern beweisen.

Die Strahlen sind vollkommen trennbar von den erzeugenden elektrischen Kräften. Man kann aus dem Aluminiumblatt auch dann noch elektrische Funken ziehen, wenn die Strahlen durch Magnete abgelenkt sind. Die Wirkung bleibt auch

ganz dieselbe, wenn der Beobachtungsraum mit einem abgeleiteten Metallgehäuse umgeben ist.

Elektrische Körper verlieren ihre Ladung im Beobachtungsraum. Es ist möglich, eine Metallplatte im Beobachtungsraum so zu laden, daß ihre Ladung am Erner'schen Elektroskop bemerkt werden könnte. Werden die Kathodenstrahlen durch einen Magneten abgelenkt, so verschwindet die Wirkung. Die Wirkung geht viel weiter als das Leuchten der Strahlen.

Im vollständigen Vacuum ist es unmöglich, Kathodenstrahlen zu erzeugen. Man kann daher die Frage nicht entscheiden, ob zur Fortpflanzung der Kathodenstrahlen Materie nöthig ist oder nicht. Dies wird ausführbar, wenn das Vacuum in den Beobachtungsraum verlegt wird. Es wurde zu diesem Zwecke an das Entladungsröhr eine mit einer Luftpumpe verbundene Glasröhre mit zwei Elektroden gefittet, von denen die dem Entladungsröhr nächste ein Aluminiumdiaphragma war. Sind die Drücke im Entladungsröhr und Beobachtungsröhr gleich, so fluorescirt das Glas bis zum Diaphragma und noch ein wenig darüber hinaus. Dann ist es dunkel und nur dem Diaphragma gegenüber zeigt sich ein scharfer heller Fleck. Durch Magnete kann man diesen Fleck verschieben. Die Strahlen sind also jetzt fast geradlinig geworden. Nun wird die Beobachtungsröhre so weit evacuirt, daß es unmöglich wird, in ihr zwischen den beiden Elektroden Strahlen zu erzeugen. Die Erscheinungen der Kathodenstrahlung sind aber trotzdem unverändert. Das Vacuum ändert sich dabei gar nicht. Es gelang hier mit Leichtigkeit scharfe Phosphorescenzflecken in 1.5 m Entfernung zu erhalten. Die Verdünnung betrug dabei 0.000009 mm Gasdruck und 0.00002 Druck des Quecksilberdampfes. Die Kathodenstrahlen werden also vom Aether fortgepflanzt.

Die Durchlässigkeit der Kathodenstrahlen für verschiedene Gase wurde ebenfalls untersucht. Leuchtgas erleichtert die Ausbreitung der Kathodenstrahlen. Ein phosphorescirender Schirm muß in Leuchtgas weiter vom Fenster entfernt werden als in Luft, um dunkel zu bleiben. Es wurde für diese Versuche ein 40 cm langes Glasröhr an die Fensterwand angefittet. Am entgegengesetzten Ende verschließt es ein Stopfen mit zwei Bohrungen, durch die Glasröhren gesteckt sind. Die schweren Gase

werden durch die untere, die leichten durch die obere eingelassen bis sie die Luft vollständig verdrängt haben. In der Röhre konnte ein Schirm aus mit Pentadecylparatolylketon getränktem Seidenpapier, der einen Eisensuß hatte, mit Magneten bequem verschoben werden. Der Schirm war mit Aluminium an der nach dem Fenster zu gelegenen Seite bedeckt, und darüber ein Streifen Glimmer gelegt. Das Aluminium verhinderte die directe Erleuchtung des Schirms durch die Strahlen, und erlaubte nur die Phosphorescenz, der Glimmer erzeugte einen dunklen Streifen und es wurde auf Verschwinden desselben eingestellt. Dies ließ sich mit großer Schärfe machen. Die Constantz der Erregung wurde durch die Länge der eingeschalteten Funkenstrecke regulirt. Es ergab sich für verschiedene Strahlen folgendes.

Gas	Dichte	Strahlenlänge
Wasserstoff	1	29.5 cm
Stickstoff	14.0	6.5 =
Atm. Luft	14.4	6.0 =
Sauerstoff	16.0	5.1 =
Kohlensäure	22.0	4.0 =
Schweflige Säure	32.0	2.3 =

Die Gase sind nach zunehmender Dichte geordnet; diese Ordnung ist auch die nach zunehmender Absorption. Großen Dichteunterschieden entsprechen auch große Absorptionsunterschiede, während Körper von fast gleicher Dichte auch fast gleiche Strahlenlänge besitzen. Alle Gase werden von den Kathodenstrahlen auch erleuchtet, aber nur in der Nähe des Fensters.

Mit einer längeren und weiteren Röhre, die zum Evacuiren eingerichtet war, wurde die Abhängigkeit der Strahlenbildung von dem Drucke untersucht. Es ergab sich Zunahme der Strahlenlänge für zunehmende Verdünnung. Bei sehr hohen Verdünnungen (weniger als 0.01 mm) erreichten die Strahlenlängen in verschiedenen Gasen dieselbe Grenze. Dabei ist die Zunahme erst sehr schwach und wird dann erst größer.

Durch eine Aluminiumblende mit kreisrundem Loch, die magnetisch verschiebbar eingesetzt war, wurde gezeigt, daß krummlinige Kathodenstrahlen, welche in nicht oder wenig verdünnten Gasen immer vorhanden sind und den Schirm nicht treffen, keinen Einfluß haben. Ebenso wenig wird der Schirm durch etwa von den Glaswänden reflectirte Strahlen erhellt.

Die Gase werden um so weniger erleuchtet, je verdünnter sie sind. Bei fortschreitender Verdünnung nimmt das Leuchten in Luft- und Wasserstoff an Helligkeit ab und an Ausdehnung zu. Dabei wird die Glasphosphorescenz heller, so daß vor dieser das Leuchten des Gases bald unmerklich wird. Bei 2 mm beginnt das Gas von Neuem an zu leuchten und zwar viel heller als vorher. Das Licht geht dabei von den zwei Metallflämmern aus, die das Rohr halten. Es zeigt sich zuerst in deren Umgebung, und bei weiterer Verdünnung erfüllt es die ganze Länge des Rohres mit röthlichem, manchmal auch bläulichem Schein. Leiter haben Einfluß auf das Leuchten. Umfaßt man das Rohr mit der Hand, so endet das Leuchten an dieser Stelle. Erst im äußersten Vacuum verschwindet das Licht wieder. Dieses Leuchten steht in keiner engeren Beziehung zu den Kathodenstrahlen, denn es verschwindet, wenn das Rohr mit Draht umhüllt wird, der mit der Fensterwand in leitender Verbindung steht, und es taucht auch auf, wenn in einer in der Nähe befindlichen Entladungsröhre Kathodenstrahlen erzeugt werden.

Verschiedene Gase sind in verschiedenem Grade durchlässig für Kathodenstrahlen. Es wurde die Ausbreitung von Strahlen, die durch die 1.9 mm im Durchmesser haltende Oeffnung eines Diaphragmas gingen, in den oben genannten Gasen bei verschiedenem Druck untersucht. Der Schirm wird verschoben und die Ausdehnung des Phosphorescenzflecks gemessen.

Bei hohen Drucken in Wasserstoff verlief der Strahl ziemlich schlank, aber breitete sich weiter nach den Seiten aus als bei geradliniger Fortpflanzung der Strahlen möglich gewesen wäre. Die Strahlen krümmten sich, das Medium war trübe für die Strahlen, die Ausbreitung war eine ziemlich diffuse. Der Fleck, der auf der phosphorescirenden Scheibe entsteht, bestand aus hellem Kern mit Hof. Der erstere rührte von den geradlinig verlaufenden Strahlen her, der letztere von den gekrümmten, diffusen. Dies tritt weder bei Kathodenstrahlen im Vacuum auf, noch bei Licht. Läßt man aus einer dem Fenster entsprechenden beleuchteten Oeffnung Licht durch das Diaphragma fallen, so werden höchstens die Ränder verwaschen. Erst, wenn ein Glasstrog mit verdünnter Milch in die Strahlen geschoben wird, tritt ein Hof auf. Bei den Kathodenstrahlen entspricht

der helle Kern der geometrisch geradlinigen Ausbreitung, der Hof greift über den geometrischen Strahl hinaus. Je weiter der phosphorescierende Schirm vom Fenster weggeschoben wird, um so heller wird der Hof und um so dunkler der Kern, bis die Grenze zwischen beiden verschwindet; der Strahl verbreitert sich mehr und mehr, bis der ganze Schirm gleichmäßig erhellt ist. Eine Verringerung des Druckes bewirkt, daß sämtliche Flecke in den verschiedenen Entfernungen schmaler, schärfer begrenzt und heller wurden. Der Kern der ersten Flecke ist besonders scharf. Je weiter die Verdünnung vorschreitet, um so schärfer sondern sich die Kerne auch in größeren Entfernungen von den Flecken ab, die Ausbreitung der Strahlen wird geringer, und die Strahlen fallen endlich mit den geometrischen zusammen, während die Höfe verschwinden.

Dasselbe ist der Fall bei den übrigen Gasen, nur ist Wasserstoff das weitaus klarste Gas. Die Trübung nimmt zu mit der Dichte. Die wenig von einander verschiedenen Gase Stickstoff, Luft, Sauerstoff sind auch nahezu gleich trübe. Erst bei niedrigeren Drucken (3 mm) treten hier die Unterschiede auf. Bei ganz niedrigen Drucken (0.5 mm) beginnen die Unterschiede zu verschwinden.

Die Trübung ist allein durch die Dichte der Gase bestimmt. Verschiedene Gase werden gleich trübe, wenn sie durch Druckänderung auf gleiche Dichte gebracht werden. So läßt sich eine Verdünnung finden, bei welcher z. B. schweflige Säure genau denselben Strahl liefert wie Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck. Es müßten sich alle beobachteten Strahlen in eine Reihe ordnen lassen, vom trübsten bis zum klarsten, als wären sie alle in ein und demselben Gase, nur bei verschiedenen Drucken beobachtet. Dies hat *Lenard* wirklich gethan. Er zeichnete sich alle Strahlen auf Coordinatenpapier und ordnete sie dann so, daß sämtliche gleichliegende Phosphorescenzflecke bei jedem folgenden Strahl kleiner und schärfer begrenzt sind wie beim vorhergehenden. Dies giebt folgende Tabelle wieder:

Gas	Druck (mm)	Dichte, bezogen auf $H_2 = 1$
Luft	385	7.3
SO_2	180	7.6
CO_2	180	5.2
O_2	180	3.8
N_2	180	3.3

Gas	Druck (mm)	Dichte, bezogen auf $H_2 = 1$
SO ₂	86	3·6
SO ₂	42·0	1·8
CO ₂	39·2	1·2
H ₂	754	1·0
O ₂	40·0	0·87
N ₂	41·6	0·78
Luft	40·0	0·76
H ₂	335	0·44
SO ₂	9·0	0·38
CO ₂	10·2	0·30
H ₂	167	0·22
Luft	10·2	0·19
H ₂	88	0·12
H ₂	42·2	0·056

Die Strahlen, die hier nach abnehmender Trübung geordnet sind, sind auch gleichzeitig nach abnehmender Dichte geordnet, bis auf zwei Ausnahmen bei größeren Drucken. Oder gleiche Massen bringen gleiche Trübungen hervor.

Änderte man in der Erregungsröhre die Bedingungen, so änderten sich auch die Strahlen. Bei größerer Verdünnung werden die Strahlen intensiver, kräftiger, also die Helligkeit der Phosphoreszenzflecke größer. Dies ist aber nur in der Mitte der Fall, am Rande werden sie dunkler, die Flecken werden kleiner und schärfer. Vergrößerung des Druckes in der Entladungsröhre bringt das Gegentheil hervor. Also bei größerem Druck erzeugte Gase verlaufen diffuser als bei kleinerem Druck erzeugte.

Die Vorgänge im Aether bei solchen Kathodenstrahlen müssen demnach von solcher Feinheit sein, daß Dimensionen von molekularer Größenordnung dagegen in Betracht kommen. Dies ist selbst bei Licht kleinster Wellenlänge nicht der Fall. Diesem gegenüber erscheint die Materie noch continuirlich, während hier schon jedes einzelne Molekül als gesondertes Hinderniß aufzutreten scheint. Dabei kommt nur die Masse der Moleküle in Betracht. Das Analogon für Lichtstrahlen tritt erst dann ein, wenn die Gasmoleküle durch grobe suspendirte Theilchen ersetzt werden, wie bei verdünnter Milch.

Diese Anschauungen werden durch weitere Untersuchungen Lenards über magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen ¹⁾ bestätigt. Es zeigt sich, daß die Größe der mag-

1) Wied. Ann. 52. S. 23.

netischen Ablenkung überhaupt nicht beeinflusst wird durch das Medium, in welchem der Strahl beobachtet wird, sondern daß sie die gleiche bleibt in allen Gasen, bei allen Drucken, bei allen Intensitäten und auch dann, wenn sie eine vorgeschobene Metallwand zu durchsetzen hatten, daß aber bei verschiedenen Gasdrucken Kathodenstrahlen erzeugt werden, welchen Ablenkbarkeit in verschiedenem Grade zukommt.

So blieb die Ablenkung des Phosphoreszenzflecks die gleiche, wenn in dem mit Luft gefüllten Beobachtungsraum der Druck von 33 mm auf 0.021 mm erniedrigt wurde. Dagegen brachte schon ein Heben und Senken des Quecksilbergefäßes der Luftpumpe, die das Entladungsröhr auspumpte, eine deutliche Aenderung hervor. Vergrößerung des Druckes im Entladungsraum bewirkt Vergrößerung der Ablenkung. Doch liegt dies an der Verschiedenheit der Strahlen selbst, die bei verschiedenen Drucken erzeugt werden und nicht am Einfluß des Mediums.

Dies beweist zunächst die eben constatirte Thatsache. Aber auch in den anderen Gasen war die Ablenkung bei verschiedenen Drucken constant. Ebenfalls bleibt die Constanz auf der ganzen Länge der Strahlen bestehen. Alles dies beweist auch die Unabhängigkeit von der Intensität der Strahlen, da diese mit dem Gas und seinem Druck wechselt. Um diesen Punkt aber noch besonders zu prüfen, wurden die Strahlen noch durch einen Aluminiumschirm geschwächt. Es änderte dies nichts an der Ablenkung, diese war also durch irgend welche Veränderungen im Beobachtungsraum überhaupt nicht zu ändern.

Dagegen wurden Strahlen, die bei höheren Drucken erzeugt waren, stärker abgelenkt als solche bei niederen Drucken. Die ersten sind die diffuseren Strahlen, die letzten die weniger diffusen.

Daneben zeigten sich noch eigenthümliche Verzerrungen. Zunächst war der abgelenkte Fleck stets elliptisch. Dabei behielt aber der Kern seine Form und nur der Hof änderte diese. Er war häufig gegen den Kern excentrisch verschoben und manchmal sogar völlig abgetrennt vom Kern. Der Hof enthielt dabei immer Strahlen von größerer Ablenkbarkeit, also die diffuseren, und zwar traten diese durch die magnetische Ablenkung auch dann noch auf, wenn die Verdünnung im Beobachtungsraum so groß war, daß sie durch Diffusion allein

nicht mehr zur Beobachtung gebracht werden konnten. Es sind dann die Strahlen verschiedener Ablenkbarkeit räumlich getrennt, und wir haben ein Analogon zum Spectrum.

Hertz hat nachgewiesen, daß die Wirkung des Magneten auf die Strahlen nicht eine Wirkung auf die Strahlen selbst, sondern auf das durchstrahlte Medium ist. Denn sonst müßte ein beweglicher Magnet von den Strahlen abgelenkt werden, was nicht der Fall ist. Dieses Medium aber kann nach dem Vorhergehenden nicht die ponderable Materie des Gases, sondern nur der Aether sein. Also ist der Zustand des Aethers zwischen den Magnetpolen ein veränderter, wie es auch die Theorie der vermittelten Fernwirkung fordert.

Die Versuche Teslas mit Wechselströmen von hoher Wechselzahl haben das Aufsehen aller Kreise erregt. Es sollen hier einige dieser Versuche beschrieben werden. Die Erklärung der merkwürdigen Erscheinungen ist bisher noch nicht gegeben worden und die Versuche einer Deutung sind nichts weiter als Hypothesen, deren Richtigkeit erst erwiesen werden muß. Tesla¹⁾ stellt Ströme mit 10000 bis 20000 Wechselfen in der Sekunde durch Wechselstrommaschinen mit sehr vielen (300 - 400) Polen her. Die Ströme haben eine sehr hohe Spannung und geringe Stromstärke. Verbindet man eine Inductionsspule mit einer solchen Maschine, so bildet sich ein Flammenbogen auf viel größere Entfernungen, welcher so leicht durch den leisesten Luftstrom beeinflusst wird, daß er oft in ganz eigenthümlicher Weise hin und herflattert. Dabei ist der den Wechselstrombögen eigenthümliche Ton deutlich hörbar. Die Spule verhält sich in vieler Hinsicht wie eine statische Maschine. Spitzen beeinträchtigen das Funkenintervall erheblich und aus einem Draht gehen Lichtbüschel, wie wenn er von einer Töpler'schen Maschine geladen wäre. Diese hohe Spannung rührt daher, daß ein Stromimpuls $\frac{4}{10000}$ Sekunden dauert, also länger als eine halbe Periode. Infolge dessen beginnt eine entgegengesetzte elektromotorische Kraft zu wirken, während der Strom noch fließt, und die Spannung steigt „wie die Flüssigkeit in einer Röhre, die schnell um ihre Aze gedreht wird.“ Der Strom ist so gering, daß Entladungen durch den menschlichen Körper keine un-

1) Elektrotechn. Zschr. 12. S. 289. Ebendas. S. 327.

angenehmen Wirkungen hervorbringen. Es scheint diese Wirkung jedoch zum Theil der hohen Wechselzahl zuzuschreiben zu sein, denn Tesla glaubt, daß der Betrag der elektrischen Energie, der durch den menschlichen Körper ohne Unannehmlichkeit geschickt werden kann, um so größer ist, je höher die Wechselzahl ist, und schließt daraus, daß das menschliche Gewebesystem als Condensator wirkt. Läßt man den Funken zwischen zwei Kugeln in 2—4 cm Abstand überspringen, so nimmt er die Form eines sägeförmig ausgezackten Bandes an. Die Entladung beginnt an den beiden sich am nächsten stehenden Punkten, steigt dann nach oben, bricht dort plötzlich ab, um wieder an der ersten Stelle zu beginnen. Tesla schreibt dies der erwärmten Luft zu, die den Lichtbogen mit in die Höhe nehmen soll.

Eine luftleere Röhre ohne Elektroden leuchtet in einiger Entfernung von der Spule auf. Eine Quecksilberluftpumpe leuchtet brillant. Eine Glühlampe leuchtet auf und wird merklich heiß. Sind die Klemmen einer Lampe mit der Klemmschraube der Spule verbunden, und nähert man die Hand der Glasfugel, so findet eine sehr eigenthümliche und beinahe schmerzhafteste Entladung vom Glase nach der Hand hin statt, und der Faden der Lampe kann glühend werden. Die Lampe wirkt als Condensator, das verdünnte Gas ist die eine, die Hand die andere Belegung. Nimmt man die Lampe in die Hand und bringt ihre Metallklemmen in die Nähe eines mit der Spule verbundenen Leiters, oder in Berührung mit einem solchen, so wird die Kohle hochglühend und die Lampe so schnell heiß, daß man sie bald aus der Hand legen muß. Mit einer 100-voltigen 10-kerzigen Lampe kann man ohne große Beschwerden einen Strom aushalten, der die Lampe beträchtlich hell leuchten macht. Schiebt man eine Metallplatte oder die Hand zwischen eine in der Nähe der Spule leuchtende Röhre und die Spule, so verlöscht sie. Wird aber diese Metallplatte isolirt, so bleibt sie leuchtend oder leuchtet sogar noch heller. Ferner brannten Glühlampen von 50 oder 100 Volt, wenn sie mit einem starken Kupferdraht von nur wenig Fuß Länge verbunden wurden. Eine Geißler'sche Röhre, deren Enden durch einen Kupferdraht verbunden sind, leuchtet auf, wenn sie der Spule genähert wird. Tesla nimmt an, daß durch den Raum hindurch Leitung zwischen den Spulenenden stattfindet und daß der Draht nur den

Strom ablenkt, welcher durch ihn und die Klemmen der Röhre hindurchgeht, aller übrige Strom geht ungestört weiter. So schwächt der Draht nur den Glanz des Leuchtens ein wenig, wenn er parallel zu der Verbindungslinie der Klemmschrauben der Spule geht. Eine Geißlerröhre, welche rechtwinklig zu dieser Verbindungslinie gehalten und dann gedreht wird, leuchtet stärker, wenn sie parallel jener Linie ist, als in jeder anderen Lage.

Durch Einschaltung eines Condensators in den Stromkreis kann man eine solche Maschine, die derartige Wechselströme liefert, auf das vier- und fünffache ihrer elektromotorischen Kraft bringen. Dabei kann wegen der hohen Wechselzahl die Capacität des Condensators gering sein. Es hat den Anschein, als ob der Condensator die Stromquelle und der Leitungs- und Ankerkreis einfach ein damit verbundener Widerstand wäre. Es finden eben dann in dem Condensator oscillatorische Entladungen statt, welche die elektromotorische Kraft bedeutend erhöhen. Nöthigenfalls wird dieser Condensatorstrom nochmals transformirt und nicht ein einfacher, sondern ein Doppelcondensator benutzt. Man kann dann auch schon den Strom einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine von verhältnißmäßig niedriger Periodicität verwenden, diesen Strom transformiren, in den Condensator schicken und dann eventuell nochmals transformiren. Die Licht gebenden Körper können mit jedem der beiden Pole der letzten Secundärspule verbunden werden. Den anderen Pol kann man dann mit der leitenden Wand des Zimmers leitend verbinden.

Tesla benutzt einpolige Lampen¹⁾, in denen sich ein Kohlen- oder Platinstab befindet, welcher entweder direct mit dem einen Pole der Spule verbunden ist, oder die Kugel ist direct an die innere Belegung einer Leydener Flasche angelegt und der Kohlenstab mit dieser in leitender Verbindung, während die äußere Belegung mit der Spule verbunden ist. Diese Combination wirkt dann als zweiter Condensator durch Oscillationen, und die Glaswand der Lampe insofern als dritter Condensator, als von dem Kohlenstab Entladungen zu ihr übergehen. Tesla nennt dabei das Vacuum direct die innere Belegung. Der Kohlenstab glüht dann und leuchtet hell auf.

1) Elektrotechn. Zschr. 12. S. 413.

Wesentlich bei den Versuchen ist, daß gegen die Funkenstrecke des Condensators ein kräftiger Luftstrom bläst, um die Aureole mitzunehmen und dadurch die Leitfähigkeit der Luftstrecke in der Funkenstrecke zu vermindern.

Unter den vielen Versuchen, die mit solchen Strömen gemacht worden sind, mögen hier folgende erwähnt werden. Die Spule gab einen deutlichen Ton von sich, der um so höher wurde, je höher die Wechselzahl war. Wurde ein isolirter Draht um den einen Pol der Spule gewickelt und der andere mit der Erde verbunden, so gingen Lichtbüschel von allen Seiten des Drahtes, aus. Dasselbe zeigte ein dünner Platindraht. Ließ man zwischen den Polen einen Flammenbogen übergehen, so leuchtete eine Geißleröhre in der Nähe auf. Lampen, welche statt der Kohlenfäden Kohlenstäbe besaßen, leuchteten außerordentlich stark, wenn sie mit der Spule verbunden wurden. Die Stäbe werden direct glühend.

Wurden zwei große Zinkbleche, die in einer Entfernung von $4\frac{1}{2}$ m von einander aufgestellt waren, mit der Spule verbunden, so leuchtete eine Geißleröhre, wenn sie senkrecht zu den Blechen stand, aber sie erlosch, wenn sie parallel zu ihnen stand. Die Helligkeit ist so groß, daß sie direct zu Beleuchtungszwecken verwendet werden konnte.

Der menschliche Körper ist im Stande, die ganze Entladung auf sich zu nehmen, ohne daß ihm dies irgend wie schadet, ja ohne daß überhaupt eine Empfindung vorhanden ist.

Eine andere Reihe von Versuchen ist folgende¹⁾. Ein luftleerer Glaszylinder von 1 m Länge ohne Elektroden wird in der Hand gehalten und mit der anderen wird eine Klemme an der Secundärspule berührt. Der Cylinder leuchtet seiner ganzen Länge nach.

Eine luftleer gepumpte Glasugel enthält eine einzige Elektrode, die von einem dicken Metallknopf gebildet wird. Diese wird durch einen isolirten Draht mit dem einen Pol der Spule in Verbindung gesetzt. Der Metallknopf leuchtet im Inneren der Kugel. Eine Annäherung der Hand an die Glasugel erzeugt Condensatorerscheinungen und der Glanz des Phänomens nimmt stark zu.

1) Elektrotechn. Zschr. 13. S. 181.

Die Entladung wird zwischen zwei Scheiben in der Luft hervorgerufen. Eine zwischen diese geschobene Ebonitplatte verstärkt die Entladung bedeutend. Man hat den Eindruck, als ginge die Entladung durch die Platte. Findet die Entladung zwischen zwei Drähten von 4 m Länge statt, so leuchten diese ihrer ganzen Länge nach. Eine Entladung zwischen zwei concentrischen Kreisen erzeugt direct leuchtende Flächen, deren Größe bis 1 qm betrug.

Die Leuchterscheinungen in einer Glühlampe mit einer Elektrode erklärt Tesla durch das Bombardement des Knopfes seitens der in der evacuirten Lampe verbliebenen Lufttheilchen. Das Leuchten der Elektrode (ein Metallknopf) ändert sich durch Bedecken mit isolirter Substanz. Aluminium und Kalk geben sehr schöne Resultate. Eine Art künstliche Kohle, die Tesla Carburendum nennt, scheint die besten Resultate zu geben. Die dicksten Kugeln geben die brillantesten Effecte. Wird die Knopfelektrode durch einen kleinen flachen Schirm ersetzt, so erhält man ein Lichtbüschel, welches auf dem Glas einen phosphorescirenden Fleck hervorrufft. Die Lage desselben kann man durch Influenzwirkungen verändern. Phosphorescirende Substanzen ergeben herrliche Lichtwirkungen.

Swinburne¹⁾ hat den Versuch gemacht, die eine Elektrode einer secundären Funkenstrecke unter Del zu setzen, die andere so hoch darüber zu halten, daß an ein Durchschlagen nicht mehr zu denken war. Es bildete sich in der Oberfläche des Dels eine Vertiefung von becherartiger Form, als deren Ursache das Bombardement der geladenen Luftpartikelchen bezeichnet wurde.

Elihu Thomson²⁾ hat einen Deltransformator benutzt. Er wickelte die primäre und die secundäre Spule auf Papiercylinder und versenkte beide in ein Faß mit Del. Die Enden der secundären Spule führt er in Delsolution zu dicken Metallstangen mit Kugeln an den Enden. Auf diese Weise erhält er Funken von 790 mm Länge bei einer wirksamen Spannung, die er zu 500,000 Volt angiebt. Glasplatten wurden mit Leichtigkeit durchbohrt, dicke Fichten- und Eichenbretter wurden

1) Elektrotechn. Zschr. 13. S. 251.

2) Elektrotechn. Zschr. 13. S. 415.

leicht durchschlagen und in Brand gesetzt. Ein zwischen die Pole gebrachter Holzstab wird durch die Entladung zersplittert. Wird eine Glasplatte zwischen die Pole gebracht, und sie so dick gewählt, daß sie nicht mehr durchschlagen wird, so breiten sich die Entladungen aus und gehen um die Ränder der Platte herum, was einen sehr schönen Lichteffect giebt.

Man kann die Erscheinung auch mit einer großen Töppler'schen Influenzmaschine hervorrufen, indem man zwischen den Polen derselben oscillatorische Entladungen übergehen läßt, und diese transformirt und durch einen Condensator verstärkt. Dasselbe leistet ein Inductorium mit Lecher'scher Drahtcombination. So hat Himstedt¹⁾ neuerdings die Versuche wiederholt. Er benutzte als Condensator zwei Leydener Flaschen. Eine 16-Voltlampe wurde in Parallelschaltung zu dem dicken Verbindungsdraht der äußeren Belegungen derselben glühend. Wird der Kohlefaden einer Glühlampe durch einen nur 0.05 bis 0.1 mm dicken Platindraht ersetzt, so geräth er unter dem Einfluß der Oscillationen in eine leise schwingende Bewegung, bildet aber außerdem eine Zickzacklinie mit ganz scharfen 0.5 bis 1 mm langen Knicken, welche bestehen bleiben, nachdem der Strom unterbrochen wird. Befestigt man zwischen zwei unbeweglichen Klemmen einen Draht, der länger ist als der geradlinige Abstand derselben, so wird er durch die Bildung der Zickzacklinie derart gespannt, daß die Axe der Zickzacklinie die kürzeste Entfernung der Klemmen bildet. Dies tritt selbst ein, wenn der Draht durch schwache Federn geradlinig gespannt wird, indem die Federn stark angezogen werden. Das Aussehen des Drahtes erinnert an eine gezupfte Saite, nur mit dem Unterschiede, daß die Zickzackbiegungen in allen möglichen Ebenen liegen.

Mit dieser Einrichtung wurden die meisten Tesla'schen Versuche wiederholt. Doch lieferte sie nicht die hohen Spannungen. Beim Durchschlagen eines Kartenblattes zeigte sich, daß dasselbe nicht wie bei der Elektrifikationsmaschine nur an einem Punkt, sondern an vielen Stellen durchschlagen wurde, so daß es bis zu 100 Durchlöcherungen zeigte.

Eine Person, die einen der Pole anfaßt, strahlt aus allen

1) Wied. Ann. 52. S. 473.

Körpertheilen; steht sie auf einer Metallplatte, so hat sie ein prickelndes Gefühl in den Füßen und aus dem Leder schießen Strahlenbüschel heraus. Bilden mehrere Personen eine Kette und die erste faßt die Spule an, so leuchtet in der Hand der letzten eine Geißlerröhre mit oder ohne Elektroden. Wird der eine Pol des Transformators mit der Erde verbunden, so leuchten Geißlerröhren bis in 4 m Entfernung auf.

Eine Geißlerröhre leuchtet, mit dem Tesla transformator verbunden, ganz anders als in Verbindung mit dem Induc-torium. Zeigte sie im letzteren Falle Kathodenglimmlicht, den dunkeln Raum und das geschichtete Anodenlicht, so gab sie mit dem Tesla-Pole verbunden an beiden Enden Kathodenlicht, während die Mitte gleichmäßig mit nicht geschichtetem Anodenlicht erfüllt war. Die Verbindung mit dem Tesla-Pole ging nur von der einen Elektrode aus, die andere war entweder isolirt oder zur Erde abgeleitet. Es war dabei gleichgültig, an welchen Pol die Röhre gehängt war oder ob der Strom in dieser oder der entgegengesetzten Richtung lief. Ein in der Röhre befestigter Körper (Crookes'sches Kreuz) warf stets scharfen Schatten ohne Rücksicht auf die Richtung des Stromes. Himstedt untersuchte daher die Elektricität der Teslaspule mit dem Elektroskop. Die Uebertragung geschah von dem betreffenden Pole aus durch Spitzenwirkung. Die Ladung war stets positiv. Es überwiegen im Ruhmkorff stets die Deffnungsströme. Somit wird ein Pol eines solchen das Elektroskop bald positiv bald negativ laden. Bei der Teslaspule dagegen finden bei jedem Deffnungsstrom schnelle Potentialschwankungen von + zu — statt; wenn also nicht, was zu erwarten wäre, das Elektroskop ungeladen bleibt oder sich bald positiv bald negativ ladet, sondern immer positiv, so muß bei diesen Büschelentladungen aus einer an der Teslaspule befestigten Spitze die positive Elektricität überwiegen. In der Spule selbst bleibt nach Unterbrechung des Stromes stets negative Elektricität zurück. Ebenfalls erhält man stets positive Lichtenberg'sche Figuren.

Himstedt hat die Entladung außer in Luft auch noch in Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Leuchtgas untersucht. Er fand die positive Ausstrahlung außer bei Luft nur noch bei Sauerstoff. Alle anderen Gase zeigten negative Ausstrahlungen. Die Größe der Ladung des

Elektroskop war für die verschiedenen Gase verschieden. Am größten war sie bei Luft, am kleinsten bei Wasserstoff und Leuchtgas und bei allen anderen Gasen jedenfalls viel kleiner als bei Luft. Dieser große Unterschied zwischen den Ladungen in Luft und Sauerstoff und Stickstoff wurde noch bestätigt dadurch, daß man $\frac{1}{5}$ Sauerstoff zu circa $\frac{4}{5}$ Stickstoff mischte, während die Entladungen übergingen. Die Spannung änderte sich von -250 bis $+1000$ Volt. Es wurde nun zu reinem Stickstoff allmählich Sauerstoff zugelassen und die Größe der Ladung gemessen. Dabei ergab sich:

N Volumtheile	O Volumtheile	Ladung Volt	N Volumtheile	O Volumtheile	Ladung Volt
100	0	-500	63.0	37.0	+1220
97.7	2.3	-350	56.0	44.0	+1160
93.8	6.2	0	48.0	42.0	+1050
90.0	10.2	+380	38.0	62.0	+980
86.4	13.6	+950	27.5	72.5	+840
87.7	18.3	+1300	15.9	84.1	+630
78.5	21.5	+1350	6.7	93.3	+470
75.5	24.5	+1300	0	100	+360
72.0	28.0	+1300			

Also für atmosphärische Luft ist die Ausstrahlung ein Maximum. Geringe Beimengungen von Sauerstoff begünstigen die positive Ausstrahlung bedeutend. Bei anderen Gasen waren ähnliche Erscheinungen nicht zu finden. Läßt man gleichzeitig aus zwei Spitzen Electricität von demselben Pole ausstrahlen, und bringt diese z. B. in Luft und in Wasserstoff, so erhält man gleichzeitig von demselben Pol positive und negative Ladungen. Bei einem gewöhnlichen Rhumkorff änderte sich das Zeichen der Ladung stets beim Commutiren, aber stets war die negative Ladung stärker als die positive.

Die Tesla'schen Versuche sind so vielfach in den verschiedensten Gestalten und mit den verschiedensten Mitteln wiederholt worden, daß eine ausführliche Darstellung unmöglich wurde. Erklärungen sind namentlich auf Grund der Maxwell-Hertz'schen Anschauungen von der Electricität und ihrem Wesen versucht worden. Doch ist es bis jetzt nicht gelungen, irgend welche numerische Beziehungen festzusetzen und abgesehen hiervon, dürften auch noch die technischen Schwierigkeiten bei Herstellung solcher Ströme zu groß sein, um die Erscheinung im Großen für Be-

Leuchtung zu verwenden, so daß „das Licht der Zukunft“ wohl noch nicht so bald in unseren Städten und Häusern strahlen wird.

Meteorologie.

Im vorjährigen Bande dieses Jahrbuches ist über die Reduction der Temperaturbeobachtungen am Pic du Midi, Bay de Dome und St. Bernhard auf die 30jährige Normalperiode 1857—80¹⁾ referirt worden. Ein wenig später als diese Arbeit veröffentlichte Klengel²⁾ eine solche über die Resultate der meteorologischen Beobachtungen am Pic du Midi. Beobachtungen auf diesem 2860 m hohen Gipfel der Pyrenäen sind schon sehr früh gemacht worden. Plantade beobachtete dort bereits 1706 eine Sonnenfinsterniß. Schon vor 100 Jahren waren 80,000 Franc beisammen, um dort eine Station zu errichten, aber erst 1873 eröffnete man am Berg in einer Höhe von 2366 m die „Station Plantade“. Seit 1874 wurde dort regelmäßig, aber nur im Sommer, beobachtet, erst 1875 begannen auch die Winterbeobachtungen. Die Gipfelstation wurde erst 1881 eröffnet. Sie steht auf dem südlichen 11 m niedrigeren der beiden Gipfel, und ist mit allen nöthigen Instrumenten gut ausgestattet.

Klengel wendet sich zunächst zur „Station Plantade“. Diese dient seit 1881 nicht mehr für regelmäßige Beobachtungen. Ihre Mittel sind, wie schon in der oben angeführten Abhandlung ausgeführt wurde, nicht sehr von dem 112 m höheren Bernhard verschieden. Das Jahresmittel der Temperatur entspricht mit 1.7° ungefähr dem von Hammerfest. In den Alpen entspricht diesem Mittel ungefähr der Schafberg, der viel niedriger ist. Die höheren Stationen haben viel niedrigere Jahresmittel. Die Differenz beträgt ungefähr 3° . Es macht sich hier die maritime Lage geltend. Sehr warm ist der Winter, auffallend kalt das Frühjahr, besonders im Vergleich zum Herbst. Dies liegt besonders an der niedrigen Apriltemperatur (-1.7°), die ebenso niedrig wie die des März und 1.7° wärmer als die des Februar ist. Die extremen Monate sind hier wie im Flachlande Januar und Juli, die Eintrittszeiten verschieben sich in

1) Siehe dieses Jahrb. 1894. S. 208.

2) Met. Zschr. 1894. S. 53, 161 u. 281.

einem längeren Zeitraum auf Februar bis August in der Höhe, December bis August im Flachlande.

Die absoluten Extreme waren -24.0° (Jan. 1878) und $+25.2^{\circ}$ (Aug. 1881), eine ziemlich hohe Differenz. Das Minimum liegt sehr niedrig. Frost beobachtete man in „Station Plantade“ an 224 Tagen im Jahre. Die absoluten Maxima liegen in allen Monaten über 0° , die absoluten Minima fast in allen Monaten, meist auch im Juli und August unter 0° . Die tägliche Periode der Temperatur konnte nicht genau ermittelt werden.

Temperaturumkehr im Monatsmittel findet sich wegen der großen Höhe der Station nicht mehr. Doch zeigt sich die Temperaturumkehr vom December 1879 sehr deutlich.

Temperaturmittel 20. bis 29. December 1879.

Pic du Midi.						
7 a	10 a	12 ⁴³ p	4 p	7 p	Min.	Max.
-2.40	-0.1	2.3	-0.5	-3.0	-4.5	3.0
Toulouse.						
-3.8 ⁰	-1.9	3.5	5.0	3.3	-4.3	6.1

Die Umkehr ist hier in der Decade deutlich, allerdings nur morgens, wo der Effect der Bodenstrahlung am meisten zur Geltung kommt. In Rücksicht auf den Höhenunterschied von 2172 m ergiebt sich für Plantade eine Anomalie von mehr als 12° C. Eine sehr starke Umkehr zeigte sich am 12. Dec. 1879.

Pic du Midi.						
7 a	10 a	12 ⁴³ p	4 p	7 p	Min.	Max.
-2.3	-2.4	-2.0	-4.0	-5.0	-5.0	-1.5
Toulouse.						
-7.7	-4.0	0.5	0.8	-1.0	-7.9	1.8

Der Einfluß einer ausgedehnten Schneedecke, der bekanntlich in den Alpen bei dieser Temperaturumkehr eine so große Rolle spielte, fehlt hier ganz. Dagegen herrschte auch hier Nebel im Flachlande, Klarheit in der Höhe.

Der jährliche Gang des Luftdruckes ist ziemlich unregelmäßig, der Kürze des Zeitraumes wegen. Das Aprilminimum ist charakteristisch für das Pyrenäengebiet und findet sich auch hier. Im Allgemeinen ist Uebereinstimmung mit dem Bernhard vorhanden.

An Niederschlägen ist die Station sehr reich. Sie besitzt

eine Jahressumme von 240 cm, eine Zahl, die in Europa nur vereinzelt erreicht wird (Lake District in Cumberland, Ben Nevis u. s. w.). Der feuchteste Monat ist der April mit 460 mm, der ungefähren Jahressumme von Berlin und Leipzig. Der geringste Niederschlag fällt im Juli. 1879 wurden 282.3 cm gemessen, im feuchtesten Monat, April 1879, 866 mm. Das Jahr 1880 hatte einen vollen Meter weniger Niederschlag. Der Frühling ist sehr feucht, der Sommer sehr trocken.

Unter den Winden walten die aus NW vor mit 25%, sodann folgt SW mit 23% und N mit 16%. Am seltensten ist E mit 2%.

Für den Gipfel liegt vor das Material von 1882—90, die folgenden Jahre noch nicht vollständig. Das Jahresmittel der Temperatur beträgt -2.4°C . Dies entspricht der Temperatur des 75. Breitengrades nördlich von Scandinavien. In Sibirien und an der Ostküste von Amerika findet sich diese Temperatur auf dem 50. Breitengrade. Doch betragen in Sibirien die Jahresamplituden 45° , hier aber nur 14.7° . Es ist eine so tiefe Temperatur bei so geringer Amplitude äußerst selten. Die Uebersicht des jährlichen Ganges ergiebt für diesen in einem warmen Klimagebiet gelegenen Gipfel eine nur wenig geringere Temperaturänderung wie in den Alpen. Das Klima ist ausgesprochen oceanisch. Die Abnahme der Jahresamplitude mit der Höhe ist sehr gering -0.08° pro 100 m gegen 0.25° am Sonnblick, doch ist hier nur ein Zeitraum von 4 Jahren in Rechnung gezogen; wird dieser Zeitraum auch für den Pic du Midi in Betracht gezogen, so ist hier die Jahresamplitude größer als in der Ebene und auch als am Sonnblick. Im Vergleich zu anderen Hochstationen ist die Amplitude auffallend groß, sie entspricht ungefähr der des Bernhard. Der kälteste Monat ist der Februar, der wärmste der August. In der Ebene liegt das tiefste Mittel im December, eine Anomalie dieser Gegend gegenüber den Verhältnissen im Secklima. Während also das tiefste Mittel in der Höhe um zwei Monate später eintritt, fallen die höchsten Monatsmittel oben und unten auf den August. Am Pic du Midi ist dieses Mittel sehr hoch und 0.5° höher als das zweitwärmste Mittel im Juli, an anderen Hochstationen ist diese Differenz 0.1° bis 0.2° . Die Mittel vom December bis April weichen nur wenig von einander

ab. Der April hat das sehr niedrige Mittel von -6.5° . Dies ist den Pyrenäen eigenthümlich, und hängt mit der Kälte-
wirkung der atlantischen Luftdruckminima zusammen. Im April
geht hier eine Zugstraße von Depressionen durch, die in die-
sem Monat zur Hauptbahn der Minima wird. Diese Minima
wirken nur in der Höhe abkühlend. Daher ist der April in der
Tiefe normal. Dies bedingt ein Maximum des Wärmeunter-
schieds im April und eine Modification der Jahresperiode der
Wärmeabnahme mit der Höhe. Das Minimum liegt im Januar,
das Maximum im April. Von April bis Mai steigt die Tem-
peratur plötzlich, dann langsam, bis sie im August ihr Maxi-
mum erreicht. Das Jahresmittel des Pic du Midi liegt etwa
 $2\frac{1}{2}^{\circ}$ höher als das des Sonnblick, wenn die Beobachtungen
hier auf dieselbe Höhe reducirt werden. Der Frühling ist sehr
kalt und bedeutend kälter als der Herbst. Dies tritt hier auch
stärker hervor als an den übrigen Hochstationen. Durch Ver-
gleich mit anderen Hochgipfeln gelangt man zu einer Scheidung
des Höhenklimas in ein continentales und oceanisches. Das
erstere wird repräsentirt durch den Pike's Peak, das letztere
durch den Aetna. Pic du Midi und Sonnblick nehmen Mittel-
stellung ein. Der erstere nähert sich dem oceanischen, der letztere
dem continentalen Klima. Der Kälteüberschuß des Frühlings
über den Herbst ist beim continentalen Klima am kleinsten, beim
oceanischen am größten. Winter und Frühling werden beim
letzteren verschmolzen, ebenso Sommer und Herbst. Das täg-
liche Maximum der Temperatur scheint sehr früh einzutreten,
so daß der Mittag stets wärmer ist als der Nachmittag. Die
periodischen Tagesschwankungen übertreffen die des Sonnblick
um nahezu das Doppelte, was vor Allem der Erhöhung der
mittleren Maxima zuzuschreiben ist, welche viel weiter über
dem Mittel liegen als die Minima darunter. Die mittleren
und absoluten Maxima sind überhaupt sehr hoch und die
Minima sehr tief. Es ergiebt sich der enorme Gesamtspiel-
raum der Wärme von 48.2° . Hier ist der Einfluß des Meeres
nicht mehr vorhanden, dieser Werth ist nur am Pike's Peak
höher, an den alpinen Hochstationen aber geringer. Am
18. Jan. 1891 erreichte die Temperatur 34.8° und noch an
drei andern Tagen des Monats lag sie unter 30° . Im Win-
ter 1874/75 wurde sogar -45° abgelesen, eine Temperatur,

wie sie bis jetzt nur auf dem Mt. Washington beobachtet worden ist. Doch ist diese Beobachtung auf dem Pic du Midi nicht sicher.

Die für das Höhenklima charakteristisch starke Zunahme der Jahresamplitude des Luftdruckes findet sich auch auf dem Pic du Midi. Ebenfalls fällt dort das Maximum auf den Sommer, im Tiefland auf den Januar. Das Hauptminimum fällt oben wie unten auf den April, eine dem südwestlichen Frankreich eigenthümliche Verspätung. Es hängt das wieder mit der obengenannten Zugstraße zusammen. Im täglichen Gang zeigt sich eine bedeutende Zunahme der Amplitude infolge der Verstärkung des Hauptminimums am Morgen und des Hauptmaximums am Abend. Die alpinen Stationen zeigen dies nicht so stark.

Der Sommer ist oben sehr trocken, der Winter sehr niederschlagsreich im Gegensatz zum Flachlande. Es zeigt dies den Einfluß des Meeres, namentlich den anderen Hochstationen gegenüber. Die Unterschiede der feuchtesten und trockensten Jahreszeit sind verhältnißmäßig gering. Die Jahressumme am Pic nimmt unter denen der anderen Hochstationen eine Mittelstellung ein. Berücksichtigt man die große Niederschlagsmenge in Plantade, so ergiebt sich eine feuchte Zone in 2300 bis 2400 m Höhe. Genaueres läßt sich des ungenügenden Beobachtungsmaterials wegen hier nicht sagen. Die Niederschlagshöhe im Winter ist doppelt so groß wie im Sommer, die Zahl der Niederschlagstage aber im Winter eher niedriger als im Sommer.

Unter den Winden walten die westlicher Richtung vor. Die Resultate sind folgende.

1. Das Klima am Pic du Midi ist infolge des Breitenunterschiedes ca. 2° wärmer als das der Westalpen und um $2\frac{1}{2}^{\circ}$ wärmer als das der Ostalpen in gleicher Höhe.

2. Die Jahresamplitude des Gipsfels ist sehr groß, die Abnahme dieses Werthes, von der Basis an, äußerst gering.

3. Als charakteristische Eigenschaft des Pyrenäenklimas, die an beiden Pic du Midi-Stationen und in verschiedenen Zeiträumen — allerdings besonders intensiv am Gipsfel — auftritt, ist die bedeutende Frühjahrsfalte und der große Unterschied zwischen Frühjahr und Herbst hervorzuheben.

4. Besonders kalt ist der April. Grund dafür ist die Nähe der Hauptzugstraße V der atlantischen Luftdruckminima in diesem Monat.

5. Ganz abnorm tief erscheinen die auf dem Pic in beiden Höhenlagen beobachteten absoluten Minima, besonders auf dem Gipfel, sehr hoch die mittleren und absoluten Maxima.

6. Die periodischen Tagesschwankungen erreichen auf dem Gipfel ebenfalls noch eine abnorme Größe.

7. Der jährliche Gang des Luftdruckes zeichnet sich aus durch Verschiebung des Hauptminimums auf den April (charakteristisch für das atlantische Klimagebiet.)

8. Die tägliche Amplitude des Luftdruckes erscheint im Verhältnis zu den alpinen Hochstationen sehr hoch.

9. Betreffs des Niederschlages ist eine Maximalzone von 2300 bis 2400 m am Pic deutlich erkennbar.

Finsterwalder und Sohnde¹⁾ veröffentlichen einige Ergebnisse wissenschaftlicher Fahrten des Münchener Vereins für Luftschiffahrt. Die im Ballon am 19. Juni 1889 gemachten Ablesungen wurden nach der zeitlichen Aenderung Bayrischzell-Wendelsteinhaus auf gleiche Zeiten reducirt und dabei folgendes erhalten.

Mitteltemperatur der Luftsäule zwischen 802 m und 1727 m
Meereshöhe:

	8 a	9 a	10 a	11 a	Mittag
im Gebirge	14·7 ⁰	14·2	15·4	15·7	15·7
in der freien Atmosphäre . .	12·2	12·5	12·9	13·2	13·5
Differenz	+2·5	+1·7	+2·5	+2·5	+2·2

Die Luftsäule im Gebirge ist durchschnittlich 2·3⁰ wärmer als in der freien Atmosphäre. Aus anderen Zusammenstellungen ergab sich eine Zunahme der Differenz im Laufe des Tages.

Berfolgt man den Temperaturüberschuß im Laufe des Tages, so ergibt sich die Temperatur am Wendelsteinhaus in den ersten Morgenstunden niedriger als in der freien Atmosphäre, von 8 a an ist aber ein beständig zunehmender Ueberschuß im Gebirge ersichtlich.

Die Beobachtungen am 25. Juni 1890 lehrten wieder einen Temperaturüberschuß der Gebirgsstation. Zwei Nacht-

1) Met. Zschr. 1894. S. 361.

fahrten zeigten aber, daß in den Nachtstunden des Sommers die Temperatur der freien Atmosphäre höher ist als die der Bergstationen.

Am 11. Juli 1892 fanden gleichzeitig zwei Fahrten statt. Der Tag war regnerisch und trübe, auch war Gewitterneigung. Das Gebirge war hier kälter. Dasselbe ergab sich bei einer Decemberrfahrt, auch hier war das Gebirge kälter. Im Februar 1893 konnte ein Unterschied nicht gefunden werden. Also im Sommer bei normalem Wetter ist das Gebirge wärmer als die Atmosphäre. Bei abnormen Wetter kommt das entgegengesetzte Verhalten vor. Im Winter scheint die freie Atmosphäre höhere Temperatur zu besitzen. Ob also in den jährlichen Mitteltemperaturen ein größerer Unterschied besteht, ist fraglich. Aber es ist höchst wahrscheinlich, daß die tägliche und jährliche Temperaturschwankung in der freien Atmosphäre wesentlich geringer ist als im Gebirge.

Von den neun Fahrten des Vereines sind 4 an Gewittertagen gemacht. Die Temperaturabnahme war meist so, daß der Zustand der Luft als labil bezeichnet werden muß, d. h. daß Luftströmungen abwärts und aufwärts stattfanden. Nur in einem Falle, sechs Stunden vor einem Gewitter, war der Zustand der Luft stabil.

Temperaturumkehr in heiteren Sommernächten wurde öfter beobachtet. So ergab sich z. B. am 2. Juli 1893 folgendes:

Höhe über den Aufstiegsniveau	0 m	120	265	270	310
Temperatur	14.5°	17.5	17.8	18.5	18.8

Erst von diesem Niveau an sank die Temperatur und zwar genau dem adiabatischen Gesetz folgend bis 885 m. Die Temperatur des Bodens war am vorhergegangenen Tage 21.7° d. h. die dieser in den oberen Schichten vorhandenen adiabatischen Temperaturabnahme zukommende. Es scheint also sich an diesem Tage der adiabatische Zustand bis 900 m hinauf hergestellt zu haben. Den Luftmassen oberhalb 300 m ist nun diese adiabatische Temperaturvertheilung bis zum folgenden Morgen verblieben, sie haben also keine Wärme verloren. Die tieferen haben dagegen für jede über einem Quadratmeter stehende Luftsäule 275 Calorien verloren, welche an den Boden abgegeben sein müssen. Bei einer zweiten Fahrt lagerte über der Schicht mit Temperaturzunahme eine solche mit constanter

Temperatur und erst über dieser folgte die Schicht mit normaler Temperaturabnahme.

Die letzte Fahrt zeigte überhaupt übereinander gelagerte Schichten wechselnder Temperatur und Bewegung. Am Boden herrschte eine Schicht von 12° — 13.5° und 150 m Höhe. Sodann folgte eine von 800 bis 1110 m Meereshöhe reichende isotherme Schicht von 17.8° mit einer Windgeschwindigkeit von 11 bis 17 m pro Sekunde und von 6.5 bis 4.5 mm abnehmendem Dunstdruck. Dann folgte bis 1320 m eine schwach bewegte adiabatische Schicht, mit einer Temperaturabnahme von 17.8° auf 15.5° und nahezu constantem Dunstdruck. Hieran schloß sich bis 1500 m eine zweite isotherme Schicht von 15.5° und wieder rasch abnehmendem Dunstdruck (von 4.4 mm auf 2 mm) aber einer Geschwindigkeit von 20 m. Die nächste Schicht hatte dieselbe Temperatur, aber constanten Dunstdruck und war wenig bewegt. Sie reichte bis 1730 m und ihr folgte bis 2075 m eine Schicht mit adiabatischer Temperaturabnahme von 15.5 auf 12.2° . Der Dunstdruck war nahe constant und die Bewegung schwach.

Demnach sind also die isothermen Schichten mit rascher Feuchtigkeitsabnahme rasch, die adiabatischen Schichten langsam bewegt.

Sehr auffallend waren die Trennungsflächen bei einer Fahrt am 11. December 1890. Der Ballon stieg um 11¹⁸ auf und erreichte nach wenigen Minuten die bei ca. 1070 m Seehöhe gelegene untere Grenze einer etwa 100 m mächtigen Wolkendecke innerhalb deren die Temperatur — 6.0° bis — 6.5° betrug. Oben war heller Sonnenschein und tiefblauer Himmel. Ein Wolkenmeer reichte so weit man sehen konnte, nur im Süden von einem prächtigen Alpenpanorama begrenzt. Die Temperatur war von da ab bis 1800 m Höhe über dem Gefrierpunkt. Als der Ballon um 1²² wieder zu sinken begann, konnten bei Annäherung an die Wolkendecke eine mäßige Bewegung der oberen Schicht, sowie Erhöhungen und Vertiefungen bis 15 m beobachtet werden. Im letzten Theile der Fahrt fiel der Ballon bis zur Wolkengrenze und trieb etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf derselben hin, so daß der Korb in Nebel tauchte, während der Ballon auf der Wolkendecke schwimmend, den Erhebungen und Vertiefungen derselben folgte. Die im Nebel

steckenden Luftschiffer sahen durch denselben hindurch den Ballon in der Sonne glänzen und spürten dabei heftigen Gegenwind bei einer Temperatur von -8.6 bis -9.5° . In der tieferen Schicht bestand bei leichter secundärer Depression ein aufsteigender schwacher Luftstrom, in der oberen Schicht herrschte ein absteigender starker Strom. Der untere Strom kreuzte als Nordostwind die Fahrcurve des Ballons und beide Ströme waren direct übereinander gelagert. Die Trennungsfläche war zugleich die Scheide zwischen sehr bedeutenden dynamischen Temperaturunterschieden. Bei einer anderen Fahrt am 12. Januar 1894 stieg der Ballon zunächst nur bis 100 m, ging dann östlich weiter und sank bis 30 m. Dann erhob er sich bis 60 m, trieb dort, von einer ziemlich starken Windströmung erfaßt, vorwärts, wobei die Insassen Gegenwind im Gesicht hatten, fiel dann auf etwa 20 m, blieb dort etwa $\frac{1}{2}$ Minute ganz stehen, ging 10 m zurück, stieg wieder auf 60 m und das Spiel begann von neuem, um sich 10 Mal zu wiederholen. Erst als größere Mengen Ballast ausgeworfen wurden, stieg er auf 280 m, wo die Temperatur $+5\frac{1}{2}^{\circ}$ betrug, während sie bei 100 m -8.5° betragen hatte. In 480 m war die Temperatur immer noch $+4^{\circ}$. Bei der Landung fand sich die Temperatur auf -8° . Hier sind offenbar Luftwogen vorhanden gewesen. Die kalte schwere Schicht am Boden ist durch den warmen Westwind in wellenförmige Bewegung versetzt worden. Auffallend ist die Temperaturrückkehr von 13 bis 14° in so tiefen Schichten.

Der tägliche Gang des Dampfdruckes ist am Eiffelthurm von Angot¹⁾ beobachtet worden. Das Maximum tritt oben wie unten um 9a ein, das Nachmittagsminimum ist oben verspätet und viel stärker entwickelt. Der Wasserdampf gelangt durch Diffusion nach oben, so daß der Dampfdruck unten wie oben bis 9a zunimmt. Dann beginnt die aufsteigende Bewegung der Luft in's Spiel zu treten, es wird mehr Dampf weggeführt als zugeführt, der Dampfdruck sinkt und zwar oben stärker wie unten. Dies dauert solange bis die Abkühlung der Luft die aufsteigende Bewegung zu verhindern beginnt.

1) Met. Zschr. 1894. S. 72.

Ferner hat Sprung¹⁾ die tägliche Periode der Windrichtung und Windgeschwindigkeit auf dem Eiffelthurm untersucht. Es wurde die Winddrehung zunächst beobachtet und eine Tendenz zum Umgehen gegen die Richtung des Uhrzeigers (also gegen das Dove'sche Gesetz) am Vormittag, mit dieser Richtung am Nachmittage gefunden. Die Maxima sind ausgesprochenenmaßen 9 Uhr Vormittags und 6—9 Uhr Nachmittags. Für eine große Zahl von Flachlandsstationen und auch für Paris findet das Umgekehrte statt. Man hätte also einen verticalen Luftaustausch anzunehmen. Dazu gehört auch, daß nach Ungot die Richtung aller Winde oben gegen die am Fuße des Eiffelthurms im Sinne des Uhrzeigers um 23° abweicht. Die Umdrehung mit der Sonne überwiegt stets ein wenig, am meisten aber im Sommer. Ganz auffallend zeigt sich die Erscheinung nach einer geeigneten Reduc-tion der Beobachtungen. Im Sommer drehen die Winde Vormittags rückwärts; am Nachmittag vorwärts. Die Grenze ist genau der Mittag. Im Winter ist weder das Eine noch das Andere besonders stark ausgeprägt, man kann aber hier eine Grenze um 6 Uhr Nachmittags bemerken. Vergleicht man damit die tägliche Periode der Windgeschwindigkeiten, so sieht man auch hier eine Verschiebung des Minimums der Geschwindigkeiten. Im Sommer fällt es auf 9 Uhr Vormittags, im Winter auf 2 Uhr Nachm. Die Schwankung des Minimums der Windgeschwindigkeiten innerhalb des Jahres beträgt also 5 Stunden, fast genau soviel, wie die Verschiebung der Grenze zwischen zurückdrehenden und „auschießenden“ (rechtsdrehenden im Sinne des Dove'schen Gesetzes) Winden, nur tritt dieser Wechsel um 2 bis 3 Stunden später ein, als das Minimum der Windgeschwindigkeit. Die Zeit des Sonnenaufgangs innerhalb des Jahres schwankt um dieselbe Größe. Auch betreffs der Windgeschwindigkeiten herrscht ein verticaler Luftaustausch. Unten fällt das Maximum der Windgeschwindigkeit ungefähr auf 1 p in allen Jahreszeiten. Man könnte also sagen, daß im Winter durch den Luftaustausch das Minimum oben und das Maximum unten hervorgerufen werden, im Sommer erscheint das Minimum oben gegen die Regel um 4 Stunden versfrüht.

1) Met. Zschr. 1894. S. 252.

Die Erklärung des Phänomens scheint folgende zu sein. Die Windgeschwindigkeiten sind oben größer als unten. Diese Zunahme nach oben wird größer sein in der Nähe der Erdoberfläche als unten. Aufsteigende Luftströme werden daher die Windgeschwindigkeit oben verlangsamen, absteigende vergrößern. Diese Aenderungen werden gerade unten sehr stark sein, jedenfalls stärker als in höheren Schichten. Die aufsteigenden und absteigenden Ströme werden durch die Bestrahlung und die Temperatur hervorgerufen, also um die Mittagszeit oder die Zeit des Temperaturmaximums am stärksten sein. Bei der relativ geringen Höhe der Eiffelthurmstation wird dieser verticale Luftaustausch nicht nur vom Erdboden erfolgen, sondern auch von den höheren Schichten abwärts, so daß der Eiffelthurm von zwei Verticalströmen, einem vom Fuß aufsteigenden und einem von den höheren Schichten absteigenden getroffen wird. Der erste wird sein Maximum zur Zeit der größten Strahlung, also Mittags haben, denn die ersten infolge davon herrührenden Ströme werden nur geringe Höhe erlangen, erst später, mit zunehmender Lufttemperatur, steigen sie höher und rufen auch in den höheren Regionen lebhaften Luftaustausch hervor. Das Maximum dieser Ströme, die also den Eiffelthurm von oben treffen, fällt mit der Zeit des Maximums der Lufttemperatur zusammen, und erhöht die Geschwindigkeit der Winde. Wenn also die Windgeschwindigkeit infolge der unteren Ströme dem Minimum zustrebt, und sich langsamer ändert, steigt sie infolge der oberen Ströme noch rasch, da hier die Aenderung deshalb noch eine große ist, weil das Maximum hier später fällt. Infolge dessen wird das Minimum der Windgeschwindigkeit oben nach früheren Stunden verschoben. Dies würde die Erklärung für den Sommer sein. Im Winter sind die Ströme der oberen Luftschichten verschwindend schwach, also wird die Windgeschwindigkeit auf dem Eiffelthurm nur durch die unteren Luftströme beeinflusst, das Minimum oben fällt also mit dem Maximum unten zusammen. Erst in größeren Höhen verschwinden die oberen Ströme und man hat es nur mit einem Luftaustausch nach unten zu thun, also auch hier fallen die Extreme zusammen, wie dies für Gipfelstationen nachgewiesen ist.

Aus den Zahlen für die Häufigkeit der Winde sieht man

deutlich das Umgehen derselben mit der Sonne im Sommer. Dasselbe ist auch für Gipfelstationen nachgewiesen. Im Allgemeinen überwiegen während des ganzen Tages Westwinde. Die Winde oscilliren zwischen W N W und W S W. Die Drehung mit der Sonne tritt hier zurück.

Ueber continentales und oceanisches Klima veröffentlicht *W o e i k o f f* ¹⁾ bemerkenswerthe Betrachtungen. Unter oceanischem Klima versteht man bekanntlich Abstumpfung der Temperaturextreme, in continentalem Klima treten sie schärfer hervor. Der Einfluß von Land und Meer äußert sich in der täglichen und jährlichen Periode. In der täglichen kommt schon in einer geringen Entfernung von der Küste der Einfluß des letzteren zum Ausdruck, in der jährlichen zeigen die vom Meer weit entfernten Orte die bekannten großen Amplituden. Das Klima der Hochgebirge und Hochgipfel nähert sich dem Seeklima, besonders in der täglichen Amplitude. Auch ist der ganze Gang der Temperatur im Jahre beeinflusst, es treten Verspätungen ein, sonstige Abweichungen fallen vor, der Herbst ist wärmer wie der Frühling. Nur in den Monsungegegenden tritt keine Verlangsamung ein, hier ist die höchste Jahrestemperatur vor der Culmination der Sonne zu finden. Doch spielt hier auch der Regen seine große Rolle. Auf großen Continenten spielt die Sonnenwärme ihre Rolle und die geographische Lage wirkt mit. In höheren Breiten ist die Differenz der Insolation sehr groß; eine Schneelage dagegen wirkt ebenfalls vergrößernd auf die jährliche Amplitude. Die Schneelage erniedrigt die Temperatur im Frühling (z. B. in Werchojansk im Mai gegen September, die anderen Frühlingsmonate incl. Juni, sind wärmer wie die entsprechenden Herbstmonate), in Rußland ist der April kälter als der Oktober, die Schneelage wirkt hier wie oceanisches Klima. Auf die jährliche Amplitude wirkt die Schneelage entgegengesetzt, sie drückt die Temperatur des Winters tief herab. Auf dem alten Continente wird das Klima zwischen den Ufern des Atlantischen und des großen Oceans mehr und mehr continental. Im armenischen Hochlande ist die jährliche Amplitude sehr continental, dagegen sind die Monate März und April bedeutend kälter als November und Oktober. In ersterer Hin-

1) Met. Zschr. 1894. S. 1.

sicht ist also das Klima continental, in letzterer oceanisch. Dagegen ist hier der Winter kälter als in den schneearmen Gegenden östlich in der Mongolei und Turkestan. Selbst in Sibirien sind nicht alle Merkmale eines continentalen Klimas vorhanden. Es ist ebenso wie in Armenien hier ein Klima mit anomal kalter Wintertemperatur infolge der großen Ausstrahlung. Auf den Bergen ist die Wintertemperatur höher und die Sommertemperatur niedriger, das Klima also weniger excessiv. Ferner ist überall zwischen absoluten und relativen Verhältnissen zu unterscheiden. Unter dem Aequator ist eine große jährliche Amplitude unmöglich, wenn das Klima noch so continental ist, denn der Wechsel der Sonnenstrahlung ist hier zu klein. Dagegen wird hier die tägliche Amplitude sehr groß sein. An den Polen giebt es keine tägliche Amplitude, weil Tag und Jahr zusammenfallen. Bei der sechsmonatlichen Nacht fällt die größte Kälte auf Frühlingsanfang, was ein Merkmal des Seeklimas ist. Dagegen ist die jährliche Amplitude sehr groß. Man muß also immer Gegenden derselben Breite vergleichen. Es giebt aber überhaupt keinen Ort, an dem alle absoluten und relativen Merkmale des continentalen Klimas zusammen fallen. Große Feuchtigkeit ist ein Merkmal des Seeklimas, daher sind einige Merkmale desselben in schneereichen Gegenden vorhanden. Dasselbe gilt für Thäler, wo allerdings die tägliche Amplitude sehr groß ist, die Feuchtigkeit und der Niederschlag aber auch.

Die niedrigste Wintertemperatur ist wahrscheinlich in der Nähe des Südpols, vielleicht sogar bei Reduction auf das Meeresniveau. Ferner wird hier wohl sehr geringe Luftfeuchtigkeit und wenig Niederschlag vorhanden sein. Die Sommer werden kalt sein, also wird die jährliche Amplitude geringer sein als z. B. in Sibirien. In dieser Hinsicht ist der Südpol continental. Relativ (d. h. für die Breite) kalt ist Grönland und das nordöstliche Sibirien. Dasselbe gilt für die Mongolei, das Amurland und die Mandchurei, auch das Verhältniß des Frühlings zum Herbst ist hier continental wegen der mangelnden Schneedecke; hier sind, relativ, alle Factoren continental. Im Pamir und in Tibet ist die größte Kälte für 30° — 39° , auch ist hier die tägliche Amplitude sehr groß, wohl die größte der Erde mit Ausnahme des Herbstes. Auch

die jährliche Amplitude ist groß. Doch herrscht ziemlich große Feuchtigkeit. In noch niedrigeren Breiten hat das mittlere und südliche China den kältesten Winter, und die größte jährliche Amplitude, die anderen Verhältnisse sind aber keineswegs continental z. B. die Feuchtigkeit und die tägliche Amplitude.

Die wärmsten Sommermonate finden sich in der Sahara. Die jährliche Amplitude ist sehr wenig bekannt, aber wohl nicht sehr groß. Die Sahara ist relativ trocken, während die tägliche Amplitude nicht sehr continental ist. Auch Bewölkung und Niederschläge sind größer als man erwartet, (Bewölkung 2·9, Regen 26 mm im Sommer.)

Die größte jährliche Amplitude ist wegen der kalten Winter in Sibirien. Hier ist auch kleine Bewölkung und wenig Niederschlag vorhanden. Die tägliche Amplitude ist groß für die Breite, besonders im März und April. In 30° und 37° haben wir eine Form des Continentalklimas mit nicht kalten Wintern und heißen Sommern und wenig Niederschlag. Diese Länder sind: das nordwestliche Indien, Arabien, die Sahara, die Länder am unteren Gila und Colorado in Nordamerika und das Innere von Australien. Hier ist auch die größte tägliche Amplitude der Erde.

Der größte Ueberschuß der Frühlingstemperatur gegen die des Herbstes tritt in Indien auf. Bis 26° oder 27° N. ist der Mai der wärmste Monat, weiter der Juni. Die größte Abnahme der Temperatur zwischen Mai und Juli, beim Uebergang von der trockenen Zeit in die Regenzeit, herrscht in Centralindien zwischen 21° und 24° N. wo sie über 6° beträgt; denselben Ueberschuß zeigt April über Oktober, Mai über September. In trockenen Continentalklimaten findet sich nirgends Aehnliches. Hier ist auf der nördlichen Halbkugel der Juli, auf der südlichen der Januar der wärmste Monat. Es ist dies eine Folge des Monsunklimas. Die Differenz zwischen den entsprechenden Frühlings- und Herbstmonaten steigt in Indien bis über $\frac{2}{5}$ der ganzen jährlichen Amplitude. So etwas kommt auf der ganzen Erde außerhalb der Wendekreise, in der südlichen Halbkugel südlich von 8° nicht mehr vor. Das Klima ist dort übrigens sehr continental in allen Hinsichten. Auch in Sibirien ist der Ueberschuß des Frühlings über dem Herbst groß. Der December ist der kälteste Monat des Jahres

in dem sonst mit Seeklima ausgestatteten Westfrankreich und der Pyrenäenhalbinsel.

Die Monsunregionen sind bezüglich der relativen Feuchtigkeit, der Bewölkung und der Niederschläge sehr continental, das gilt auch für alle subtropischen Klimate, selbst am Meeresufer. Hier kann der Himmel monatelang kaum bewölkt sein, und der Regen völlig fehlen.

Die größten Regenmengen der Erde fallen im Gebirge, sind also nicht Zeichen für oceanisches Klima. Das bestausgeprägte Seeklima, relativ wenigstens, findet sich auf den Ozeanen höherer mittlerer Breiten und bis etwas über den Polarkreis im nordatlantischen Ocean. Auch absolut ist dieses Klima in hohem Grade oceanisch bis auf die jährliche Amplitude, welche zu groß ist, und die Niederschläge. Die Ozeane selbst haben nur eine jährliche Amplitude von 4° C zwischen 10° N. und 10° S.

Rnipping¹⁾ hat die Windskala nach Beaufort auf absolutes Maaß reducirt. Die Messungen erfolgten auf der Gazelle mittelst Handmanometers. Die Windstärken wurden geschätzt. Es ergaben sich folgende Werthe:

	Windstärke geschätzt nach Beaufort												
	1	2	2 ^{1/2}	3	3 ^{1/2}	4	5	6	7	8	9	10	
	Windgeschwindigkeiten m pro sec.												
bis	{	0	1.1	1.8	3.2	4.6	5.9	7.7	9.1	11.4	13.8	18.2	22.9
		1.1	1.8	3.2	5.5	6.4	8.2	10.5	11.9	13.7	18.2	22.8	27.6

Für die höheren Grade wurde der orkanartige Sturm am 11. Dec. 1891 an der Nordseeküste benutzt. Die geschätzte Windstärke war hier 11, die Windgeschwindigkeit im Mittel von 4 Stationen 32 m. Für den Grad 12 darf man jedenfalls nicht unter 42 annehmen. Die Windgeschwindigkeit beim Mauritiusorkan vom 29. April 1892 wird zu 50 m angegeben, jene zu Manila bei dem Orkan vom 20. Oktober 1882 zu mindestens 54 m. Diese Werthe alle werden in ein Coordinatennetz eingetragen, und aus der Curve ergeben sich für die 12-theilige Skala:

Beaufort	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
m / sec.	1	2	4	6	8	10 ^{1/2}	13	16	20	25	32 ^{1/2}	50

1) Met. Zschr. 1894. S. 155.

Für die auf dem Lande übliche 10-theilige Skala ergibt sich:

Windstärke	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m / sec.	1·5	3·0	5·0	7·5	10·5	14·0	18·0	23·0	31·0	50·0

Bei der Ausarbeitung der neuen Auflage der Instruction für die meteorologischen Stationen Oesterreichs (Wien 1893, in Commission bei Engelmann in Leipzig) hat Hann denselben Weg eingeschlagen und ist auf Grundlage anderer Daten, als Knipping sie verwendet hat, zu fast übereinstimmenden Resultaten gelangt. Im Allgemeinen sind bisher die Windgeschwindigkeiten viel zu niedrig angenommen worden. Hann geht aber nicht so hoch hinauf wie Knipping und setzt für 11 und 12 Beaufort die Werthe 30 m und 50 m ein. So erhält Hann folgende Werthe für die 10-theilige Skala:

Windstärke	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m / sec.	1·5	3·7	6·2	8·8	11·8	15·0	18·8	24·0	32·8	50·0

Ueber gefärbte Dämmerungsstrahlen wird aus Lausanne folgendes berichtet¹⁾. Am 24. Oktober 1893 5²⁰, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach Sonnenuntergang, sah man über dem Jura einen prächtigen Fächer sich ausbreiten, der aus 16 rosenrothen, pyramidenförmigen Banden gebildet war, welche durch Zwischenräume von tiefem Blau getrennt waren. Alle Banden convergirten gegen den Punkt, in welchem die Sonne unter dem Horizont stand. Die Strahlen erhoben sich aber fast bis zum Zenith. Um 5²⁵ war die Erscheinung in vollster Schönheit, aber bald verringerte sich dieselbe, so daß 5³⁰ nur noch 3 Banden an der linken Seite und 4 an der rechten deutlich zu unterscheiden waren. Um 5⁴⁵ war alles verschwunden.

Derartige Erscheinungen sind schon von Saussure beobachtet worden und entstehen wahrscheinlich durch den Schatten von Wolken oder Bergen, die unterhalb des Horizonts liegen. Die Erscheinung ist hauptsächlich im Oktober oder Februar zu sehen.

Aitken hat neue Beobachtungen über den Staub veröffentlicht.²⁾ Seine Zählungen ergaben während der Wind den Berg aufwärts wehte im Cubikcentimeter

unten	in 1000 Fuß	in 1500 Fuß	in 2000 Fuß
4857	4750	3430	3125

1) Met. Zschr. 1894. S. 114.

2) Ebendas. S. 348.

während Beobachtungen aus anderen Windrichtungen ergaben:

unten	in 1000 Fuß	in 1500 Fuß	in 2000 Fuß
4743	3270	2190	1453

Demnach wird bei Winden von unten herauf die Luft in 2000 Fuß Höhe nur auf 0.64 des Werthes von unten reducirt, bei Winden aus anderen Richtungen beträgt die Verminderung 0.3.

Der Staub hat sehr viel Einfluß auf die Färbung des Sonnenunterganges. War die Luft staubfrei, so waren die Farben kalt, aber die Beleuchtung klar und scharf. Wenn hingegen viel Staub vorhanden war, waren die Berge und Wolken stärker gefärbt, ebenso auch die Luft und die Farben waren wärmer und milder. In der Höhe war die Färbung schwächer und von kürzerer Dauer. Ein dicker Dunstschleier schien in der Luft zwischen dem Beobachter und den fernen Bergen zu hängen an allen Tagen, an denen die Zahl der Staubtheilchen groß war, er wurde hingegen sehr schwach, wenn der Staub gering war.

Die Windrichtung hatte einen großen Einfluß. Wehte der Wind von den Alpen her, so betrug die höchste Zahl der Staubtheilchen im Cubikcentimeter 1305 und die kleinste 421. Die Luft war dann klar. Kam der Wind aus der Ebene, so stieg die höchste Zahl auf 5756, die kleinste auf 1063, die Luft war dann mittel bis dick. Diese Beobachtungen sind auf dem Rigi gemacht. Von da aus war der 70 engl. Meilen entfernte Hochgerrach nur zu sehen, wenn die Zahl der Staubtheilchen unter 2000 betrug. Das tägliche Maximum des Staubgehaltes war kurz nach Mittag, doch konnte es des Windes wegen nicht immer beobachtet werden. Es war regelmäßig zu constatiren, wenn der Wind aus der Ebene kam. Der Werth des Maximums wechselte beträchtlich.

Eine besonders merkwürdige Erscheinung wurde zu Ringairloch in Argyleshire beobachtet. Hier ist die Zahl der Staubtheilchen bei Nordwestwind gewöhnlich sehr klein, aber manchmal nahm ihre Zahl am Nachmittag stark zu. Blieb nämlich der Himmel den ganzen Tag vollständig bewölkt, so blieben die Zahlen den ganzen Tag niedrig. Wenn jedoch die Wolkendecke zerriß, so begann die Zahl zu steigen, und zwar im Verhältniß zur Ausdehnung des blauen Himmels. Diese abnorme

Erscheinung zeigte sich viel häufiger bei anticyklonaler als bei cyclonaler Circulation. Eine Erklärung dafür ist noch nicht gefunden.

Bei Südostwind war dort die Luft am unreinsten. Dasselbe gilt für den Ben Nevis. Auch hier fiel die höchste Grenze der Sichtbarkeit entfernter Berge mit der geringsten Staubmenge zusammen, und die niedrigste Grenze mit der höchsten Staubmenge. Die Dunstmenge hängt so eng mit der Anzahl der Staubtheilchen zusammen, daß angenommen werden muß, daß gleiche Anzahl der Stäubchen dieselbe Dunstmenge hervorbringen wird. Demnach müßte die mittlere Zahl der Staubtheilchen mit der Grenze der Sichtbarkeit multiplicirt constant sein; dies war ungefähr der Fall. Diese Constante bezeichnet Litken mit C.

Außerdem hatte auch noch die Feuchtigkeit einen Einfluß. Wenn die Depression des feuchten Thermometers 2° bis 4° betrug, war C gleich 77,000, betrug sie aber 4° bis 7° so war C gleich 106,000 und bei einer Depression von 7° bis 10° war sie gleich 141,000. Die feuchte Luft hat somit einen doppelt so großen dunstbildenden Einfluß als die trockene. Die Rechnung ergiebt dasselbe. Ferner ist die Durchsichtigkeit der Luft ungefähr proportional mit der Depression des feuchten Thermometers. Es besteht überhaupt zwischen Feuchtigkeit, Staub und Durchsichtigkeit eine Beziehung, daß man aus zweien dieser Größen die dritte berechnen kann. Dasselbe ergaben Bestimmungen auf dem Ben Nevis und anderen Orten.

Die Feuchtigkeit reinigt die Luft. Die Stäubchen werden Centra der Wolkentheilchen, und mit diesen fällt der Staub nieder. Demnach wurden die niedrigen Zahlen zu Ringairloch bei nebligem, feuchten Wetter beobachtet. Dasselbe war auf dem Ben Nevis der Fall.

III.

Chemie und chemische Technologie.

Die Elemente und einige Verbindungen derselben.

Stickstoff.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, daß im letzten Jahrzehnt das Jahrbuch Mittheilungen über Stickstoff und seine Verbindungen gebracht hat: im 23. Band (1887) S. 260 über allotropischen Stickstoff, Ammoniak, Ammonsalze und Oxide des Stickstoffs; im 27. Band (1891) S. 283 über Hydroxylamin, Hydrazine und Stickstoffwasserstoffsäure und im 30. Band (1894) S. 225 über Ammoniak, Ammonsalze, Oxhammoniak und Metallammoniakverbindungen. Diesmal soll über das Element und seine Oxide abgehandelt werden.

Stickstoff. — Ueber die Rolle des Stickstoffs in der Entstehungsgeschichte der Erde hat sich L. L. Phipson ausgesprochen.¹⁾ So lange die Erde ein Ball von Gasen war, konnte wegen der herrschenden, hohen Temperatur keine Verbindung entstehen. Mit fortschreitender Abkühlung entstanden Verbindungen und nur Stickstoff blieb als Atmosphäre der Erde frei. Vulkanische Ausbrüche mischten jedoch dem Stickstoff massenhaft Kohlenoxyd bei; ebenso war die Atmosphäre mit Wasserdampf gesättigt. Freier Sauerstoff existirte dagegen zunächst noch nicht, da in den Urgesteinen genügende Mengen oxydabler Stoffe vorhanden waren. Unter der geheimnißvollen Einwirkung des Lichts begann sich nunmehr das anaerobische oder

1) Chem. News 69. 1894. p. 207. — Compt. rend. 119. 1894. p. 444.

pflanzliche Leben zu entwickeln. Damit fängt die Abgabe von Sauerstoff an die Atmosphäre an. Im Laufe der Jahrhunderte vermehrte sich der Sauerstoffgehalt der Luft und die Pflanzenzellen erlitten eine Umwandlung, so daß aërobisches oder thierisches Leben auftreten konnte. Unter dem fortwährend wachsenden Sauerstoffgehalt der Luft bildete sich das thierische Nervensystem bis zum heutigen Entwicklungsgrade heraus, während die Pflanzen auch jetzt noch vorzugsweise anaërobisch sind. Die indifferente Natur des Stickstoffs erzeugte die Vermuthung, er sei eine Verbindung. Es wurde darauf hingewiesen, daß Stickstoff mit Sauerstoff eine der stärksten Säuren (Salpetersäure), mit Wasserstoff eine der stärksten Basen (Ammoniak) bilde, während andere Elemente in beiden Fällen Säuren liefern würden. Bald erkannte man jedoch die elementare Natur des Stickstoffs. Der Stickstoff macht heute noch dem Volumen nach etwa $\frac{4}{5}$ der Atmosphäre aus, während er in der festen Erdkruste nur in verhältnißmäßig geringer Menge als Rückstand organischen Lebens angetroffen wird. In Pflanzen und Thieren tritt er dagegen als wesentlicher Bestandtheil des Organismus auf. Von den Pflanzen wird der Stickstoff in Form von Nitraten assimiliert; die zur Bildung der letzteren nöthige Salpetersäure entsteht aber durch Oxydation von Ammoniak an der Oberfläche der Erde, und das Ammoniak wiederum entstammt hauptsächlich der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe.

Die Darstellung von Stickstoff wird nach E. R. C. Tichborne am bequemsten vom Ammoniumnitrit aus vorgenommen¹⁾, und zwar in der Weise, daß man ein Gemisch aus 10 g Ammoniumsulfat und 10 g Natronsalpeter mit 40 ccm Glycerin und 60 ccm Wasser erhitzt. Es entwickelt sich bei vorsichtiger Arbeit neben Spuren von N_2O_4 nur Stickstoff: $(NH_4)NO_2 = 2H_2O + N_2$ (vergl. die Methode von Löw; Jahrb. 30. 1894. S. 239). Reinen Stickstoff aus Luft bekommt man nach Berthelot²⁾ in der Kälte, indem man die Luft mit einer Mischung aus Kupfer und Ammoniak schüttelt, so lange noch Volumenabnahme stattfindet (Bildung von CuO ,

1) Chem. News. 59. 1889. p. 171.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 2. 1889. p. 643.

Auflösung desselben in NH_3) und dann den Stickstoff der Reihe nach durch Kalilauge, über festes Natrium und durch Schwefelsäure leitet, um ihn von nitrosen Gasen und Wasser zu befreien. Indessen ist die Darstellung von reinem Stickstoff aus Luft sehr schwierig, wie gerade neuere Versuche beweisen. A. Leduc verfährt dabei wie folgt.¹⁾ Er füllt eine Röhre mit Kupferspähen, oxydirt dieselben zunächst oberflächlich, reducirt hierauf wieder und erhält so fettfreies, oberflächlich poröses Kupfer. Dasselbe enthält aber noch adsorbirten Wasserstoff oder vielleicht auch einen Kupferwasserstoff. Um nun diesen Wasserstoff unschädlich zu machen, muß man die letzten 10 cm Schicht gegen den Gasaustritt hin völlig oxydiren oder aus Oxid bilden, so daß hier der durch den Luft- oder Stickstoffstrom ausgetriebene Wasserstoff als Reductionsmittel wirkt und zu Wasser verbrannt wird. Zur Arbeit selbst genügt bei so vorgerichteter Röhre die dunkle Rothgluth.

Die Dichte des Stickstoffs ist nach Regnault 0.97137, nach Dumas und Boussingault dagegen 0.972 bezogen auf Luft. Leduc hat nun unter den soeben angeführten Vorsichtsmaßregeln reinen Stickstoff dargestellt und seine Dichte bestimmt. Er fand sie zu 0.97203. Darnach scheint Regnault wegen Beimischung geringer Wasserstoffmengen einen etwas zu niedrigen Werth gefunden zu haben. 1 Lit. Stickstoff wiegt nach Leduc in Paris 1.257 g. Aber auch die Bestimmungen von Leduc werden hinfällig, wenn man die Wahrnehmungen von Lord Rayleigh berücksichtigt, wonach die Dichte des Stickstoffs schwankend ist je nach der Herstellungsweise.²⁾ Arbeitet man nach dem Leduc'schen Verfahren, so bekommt man auch genau das specifische Gewicht, welches Leduc gefunden hat. Läßt man aber die Luft vor den Eintritt in die mit Kupfer beschickte Röhre durch eine Flasche mit Ammoniaklösung streichen, so fällt die Dichte um $\frac{1}{1000}$ leichter aus als im ersten Falle. Stickstoff endlich, der aus Ammoniak dargestellt wurde, ist um 0.5% leichter als atmosphärischer Stickstoff. Die Erklärung dieser Erscheinungen siehe unter Argon.

1) Compt. rend. 111. 1890. p. 262. — 113. 1891. p. 71, 186. — 117. 1893. p. 1072.

2) Nature 46. 1892. p. 512. — Chem. News 69. 1894. p. 231.

H. Deslandres hat das Spectrum des Stickstoffs untersucht¹⁾ und namentlich im ultravioletten Theile eine ganze Gruppe von Banden entdeckt, die er auf die Gegenwart einer Stickstoffsauerstoffverbindung zurückführt, obwohl er den Stickstoff längere Zeit vor seiner spectroscopischen Beobachtung mit rothglühendem Kupfer in Berührung gelassen hat.

Nach A. Smits²⁾ entsteht ein Magnesiumnitrid $Mg_3 N_2$, wenn man Magnesiumseile bei Rothgluth im Ammoniakstrome erhitzt, ferner neben Magnesia beim Verbrennen von Magnesium in Luft. Das Nitrid ist ein weißes Pulver, welches durch Wasser zerlegt wird und beim Erhitzen in Sauerstoff sich in Magnesia und Stickstoff verwandelt. — Nach W. Crookes³⁾ ist Stickstoff brennbar. Ein Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff erzeugt bei Erhitzung mit Hülfe des elektrischen Stroms nitrose Gase unter Flammenbildung; die Flamme giebt ein continuirliches Spectrum. Als Wärmeerreger benutzt man einen Inductionsapparat, der mit Hülfe eines Wechselstroms erregt wird. — Es ist ferner bekannt, daß kleine Mengen freier salpetriger und Salpetersäure, wie von deren Ammonsalzen entstehen, wenn Funken hochgespannter Electricität anhaltend feuchte Luft durchschlagen. Nach F. von Lepel⁴⁾ entsteht hierbei durch Oxydation des Stickstoffs zuerst Stickoxyd, dann durch Oxydation des letzteren Untersalpetersäure, schließlich aus dieser und der Feuchtigkeit der Luft Salpetersäure und Stickoxyd: $3N_2 O_4 + 2H_2 O = 4HNO_3 + 2NO$. Läßt man jetzt den Funken weiter durchschlagen, so werden die gebildeten Stickstoffoxyde wieder zerlegt, weshalb kurze Wirkungsdauer der Electricität mehr Salpetersäure liefert als lange. Man arbeitet am besten in einer Röhre unter Druck und läßt die Luft alsbald in ein zweites Gefäß entweichen, in dem sich nitrose Gase bilden und sofort von Alkali absorhirt werden, worauf die Luft wieder in die erste Röhre zurückkehrt u. s. w. Auf diese Weise lassen sich 5—10% von der angewendeten Luft an Stickoxyden gewinnen, und v. Lepel hofft, auf solche Weise zu einer technisch

1) Compt. rend. 101. 1885. p. 1256.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. Rep. S. 257.

3) Chem. News. 65. 1892. p. 301.

4) Ann. Phys. Chem. (N. F.) 46. 1892. S. 319.

verwerthbaren Methode der Darstellung von Salpetersäure aus Luft gelangen zu können.

Salpetersäure. — Zahlreich sind die neuen Verfahren der Salpetersäurefabrication. Besondere Beachtung verdienen jedoch in erster Linie die von D. G u t t m a n n herührenden Vorschläge, die bereits mit bestem Erfolg in die Praxis eingeführt worden sind (D. R. P. 63799, 73421).¹⁾ Bei der gewöhnlich bisher angewendeten Methode entstand bei der Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure sowohl Sulfat, wie Bisulfat; ferner gingen Untersalpetersäure und Chlor über und wurden in der Salpetersäure gelöst. Das Erhitzen der Retorten mußte sehr vorsichtig erfolgen um das Ueberschäumen zu vermeiden. Zur Condensation der Dämpfe war eine sehr große Anzahl von flaschenförmigen Thongefäßen (Tourilles) nöthig.

G u t t m a n n benutzt zunächst eine gußeiserne Retorte, die aus den drei Theilen Kessel, Steigraum und Deckel zusammengesetzt ist. Im Deckel befinden sich Oeffnungen zum Einfüllen der Beschickung und zur Ableitung der Gase. Die Dichtung erfolgt mit Kofcemenl. Der Steigraum ist mit horizontalem nach innen vorspringendem Ringe auf den nach außen umgebogenen Rand des eigentlichen Kessels aufgesetzt; dieser in das Innere der Retorte vorspringende Ring soll das Steigen des Schaums aufhalten, auch die im oberen Theil der Retorte etwa condensirte Salpetersäure vor dem Herunterlaufen an der Wandung bewahren. Die Retorte ist unten halbkuglig und ruht auf kleiner Mauerwerksunterlage; vom tiefsten Punkte durch die Auflage hindurch geht das Ausflußrohr für das saure Sulfat, welches als Rückstand bleibt ($\text{Na NO}_3 + \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{Na HSO}_4$). Seitlich wird die Retorte durch Mauerleisten gehalten und so in den Ofen eingestellt, daß sie vollständig von der Flamme umspült wird. Die bequemste Größe einer solchen Retorte ist die für 600 bis 800 kg Natronsalpeter berechnete. Auf 1 kg Salpeter rechnet man 0.16 kg Kohlenverbrauch. Vier solche Retorten werden

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1890. S. 507. — 1892. S. 552. — 1893. S. 37. — Chemiker Ztg. 16. 1892. S. 1476. — 18. 1894. S. 490. — 19. 1895. S. 171, 311. — D a m m e r, Chem. Technologie I. S. 317, 319.

zu einer Gruppe vereinigt; je zwei davon sind mit einem G u t t m a n n = K o h r m a n n ' s c h e n C o n d e n s a t o r verbunden. Derselbe besteht aus einem System von 20 senkrechten Thonröhren a (2,5 m hoch, 125 mm äußerer Durchmesser, 8 mm Wand-

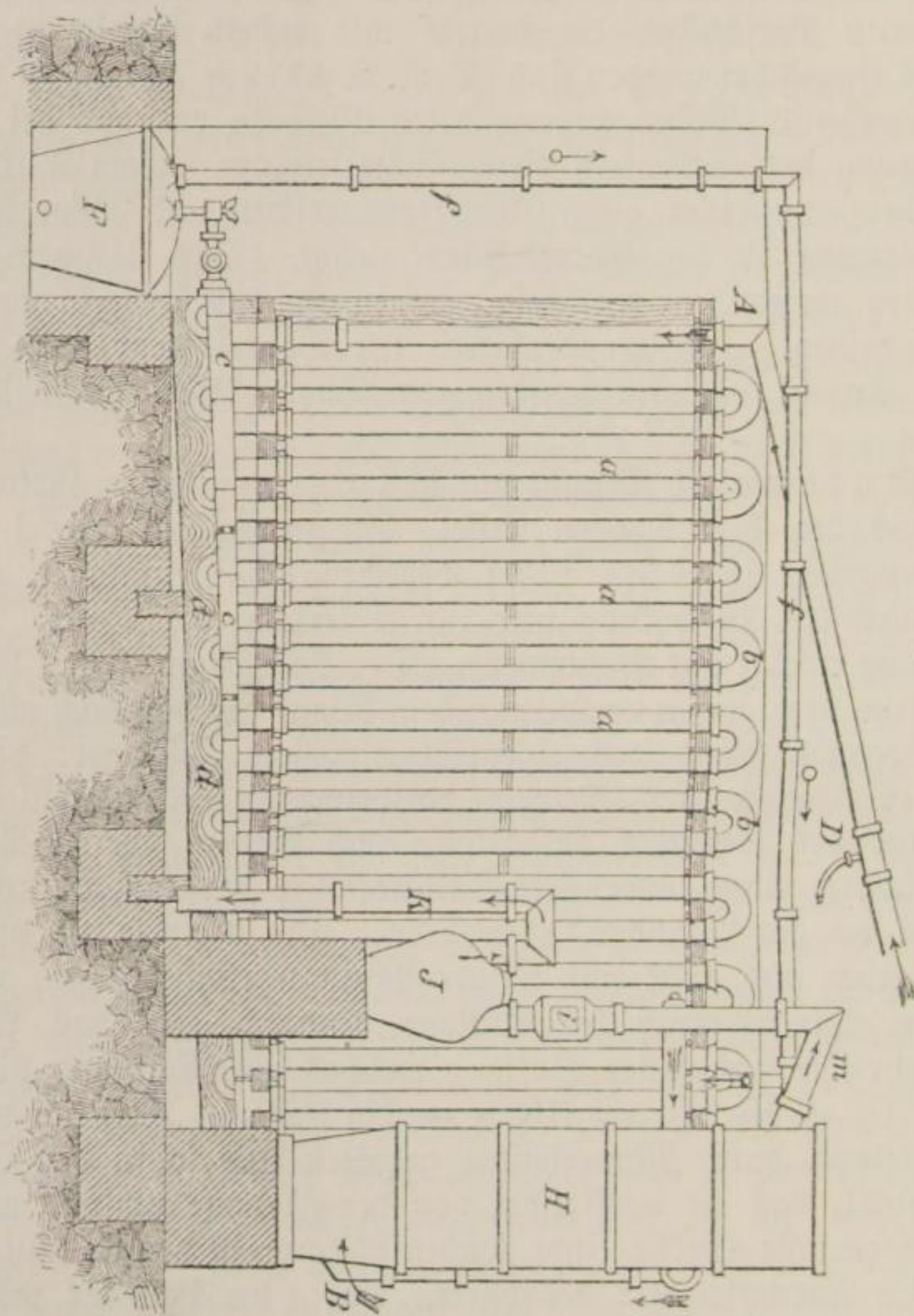


Fig. 1.

stärke), die zu zwei und zwei oben durch die Kniestücke b verbunden sind (vergl. Fig. 1). Die aus der Retorte kommenden Dämpfe treten bei A in das System ein, durchstreichen die sämtlichen mit Luft gekühlten Röhre und gelangen schließlich

bei B in den Lunge-Rohrman'schen Plattenthurm H (3 m hoch, 80 cm äußerer Durchmesser). Dieser enthält 36 horizontale gelochte Platten im Inneren und wird von oben her mit Wasser durchrieselt, welches noch vorhandene Salpetersäuredämpfe aus den Abgasen des Condensators auswäscht. Beim entweichen die Gase, gehen an dem Schauglas i vorüber, setzen im Topfe J Wasser ab und streichen durch K nach der Esse. Unter den Condensationsröhren a liegt die geneigte Rinne c mit Zwischenwänden, die den directen Durchgang der Dämpfe durch die Rinne verhindern. So entsteht unter je zwei oben nicht verbundenen Röhren eine Kammer. Die nebeneinanderliegenden Kammern communiciren aber durch die Bogenröhren d, durch welche die in der Rinne angesammelte Säure weiter läuft, ohne daß hier (des hydraulischen Verschlusses wegen) Gas durchgehen könnte. Die Säure läuft nach dem Sammeltopf F mit Entlüftungsröhr f, welches in die Zuleitung für H einmündet. Endlich ist im Rohre für die Dampfszuführung aus der Retorte bei D, also an einer Stelle, wo noch keine Condensation eingetreten ist, ein Heißluftinjector angeordnet. In den Dämpfen aus der Retorte befindet sich nämlich stets etwas Untersalpetersäure (90% HNO_3 , 2—3% N_2O_4 , 7—8% H_2O). Mischt man nun Druckluft von 70—80° zu, so wird die Untersalpetersäure nahezu vollständig in Salpetersäure verwandelt ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$). Gleichzeitig findet eine Druckentlastung in der Retorte statt, was die Destillation erleichtert. Endlich hat Guttman für den Fall, daß sehr an Raum gespart werden muß, auch einen Condensator mit nur 5 Röhren, aber Wasserkühlung angegeben. Die nach dem Guttman'schen Verfahren erzielte rohe Salpetersäure besitzt $D = 1.515$ bis 1.525 und enthält bis zu 96% HNO_3 und nur 0.75 bis 1% N_2O_4 . Die Säure ist völlig chlorsfrei. Der Condensator liefert 95% von der theoretischen Ausbeute an Säure. Die Preßluft soll 4 Atm. Spannung haben und pro 1 kg Salpeter zu 5 edm zugeführt werden; ihre Erwärmung ist in den oben angeführten Heizungskosten inbegriffen.

Eine zweite wichtige Neuerung in der Salpetersäurefabrication rührt von F. Valentiner her (D. R. P. 63207).¹⁾

1) Chem. Ind. 15. 1892. S. 438.

Es handelt sich nämlich um die Gewinnung einer höchst concentrirten Salpetersäure durch Arbeit im luftverdünnten Raume. Die Retorte steht mit dem Kühler und dieser mit der Vorlage in luftdichter Verbindung, während aus der Vorlage durch eine Luftpumpe die Luft abgesaugt wird. Nach P. E. Hallwell¹⁾ ist die Retorte kugelförmig gestaltet und für Beschickung mit 800 kg Salpeter berechnet.

Der Condensator besteht aus einer thönernen Kühlschlange von 4·7 qm Kühlfläche, deren angeschlossenen 2 größeren und 1 kleineren Tourill, einer kleineren Kühlschlange mit 2·4 qm Kühlfläche, einem großen und 5 kleinen Tourills. Das Ausgangsrohr des letzten Tourill ist mit der Luftpumpe verbunden. Bei Beschickung der Retorte wird die Luftpumpe in Gang gebracht und nach beendeter Beschickung gewartet, bis der Druck auf 500 mm Quecksilber herunter ist. Dann beginnt die Heizung der Retorte. Das Thermometer steigt bis 80° und soll hierbei gehalten werden. Die Luftverdünnung bleibt nun während der Destillation 650—670 mm. Erst zuletzt läßt man die Temperatur in der Retorte auf 120—130° steigen. Ist die Destillation beendet, so stellt man die Luftpumpe ab und heizt die Retorte noch bis 175°, um das Bisulfat flüssig genug zum Ablassen zu machen. In der sehr niedrigen Erhitzung der Retorte, die bei den Valentiner'schen Verfahren genügt, liegt der Hauptvorthheil dieser Methode, denn es wird so die Bildung nitroser Gase fast gänzlich vermieden. Ferner ist die Condensation durch die niedrige Temperatur der Dämpfe sehr erleichtert. Man bekommt also bei fast theoretischer Ausbeute die Säure rein und hoch concentrirt. Bei Anwendung von 95 procentigem (nicht getrocknetem) Salpeter und von Schwefelsäure mit 60° B, erhielt man 95·7% von der theoretischen Ausbeute an 78 procentiger und 3·8% an 14 grädiger Säure. Alle chlorfreien 48 grädigen Handels Säuren enthalten niedrigere Stickstoffoxyde; dagegen ist Valentiner's Säure ebensowohl chlorfrei wie frei von nitrosen Gasen. Als weitere Vorzüge des Systems Valentiner müssen die kurze Destillationsdauer (800 kg Salpeter in 7—8 Stunden) und der verminderte Kohlenverbrauch (einschließlich der Luftpumpe 14—16 kg Stein-

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 118, 238.

höhle auf 100 kg Salpeter), sowie der geringe Raum genannt werden, welchen der Apparat einnimmt. Hygienisch wichtig ist auch, daß der Arbeitsraum stets frei von Säuredämpfen bleibt.

Neuere Patente über Salpetersäurefabri-
cation giebt es eine große Anzahl; was an ihnen neu und
gut ist, läßt sich aber nicht immer erkennen, so z. B. nicht bei
dem Patente von R. E. Chatfield, wonach 1 Aeq. Nitrat
mit 2 Aeq. Säure bei $93-232^{\circ}$ zerlegt werden soll.¹⁾ A. Vogt
will Salpetersäure fabriciren, indem er aus Salpeter und einem
„inerten“ Material (Kalk, Eisenoxyd u. s. w.) mit Wasser Ziegeln
formt und diese nach dem Trocknen im Strome von Wasser-
dampf und Kohlensäure auf 250° erhitzt, auch wohl unter Zu-
mischung von etwas Luft. Es soll Salpetersäure entweichen
und Alkalicarbonat zurückbleiben: $2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3$ (D. R. P. 69059).²⁾ G. Lunge und F. M.
Lyte mischen in ähnlicher Weise Alkalinat mit überschüssigem
Eisenoxyd und leiten über das erhitzte Gemisch ein solches aus
Dampf und erhitzter Luft. Die Masse muß fest und porös
bleiben, damit sie von den Gasen leicht durchdrungen werden
kann. Es entsteht Alkaliserrid und ein Gemisch von Stickstoff-
oxyden: $2\text{NaNO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3$.
Das Alkaliserrid geht beim Kochen mit Wasser in Natronlauge
und fein vertheiltes Eisenoxyd über: $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$. Die Stickstoffoxyde liefern mit Luftsauer-
stoff und Wasserdampf zusammen Salpetersäure (D. R. P. 74487).³⁾
Die beiden letztgenannten Patente suchen die Verwendung von
Schwefelsäure zu umgehen. W. Garroway verfährt ganz
ähnlich, indem er ein Gemisch von Alkalinat mit Kalk, Baryt,
Strontian oder Magnesia bei Rothgluth durch überhitzten
Wasserdampf zerlegt (D. R. P. 79699).⁴⁾ Dagegen will M. Pre-
ntice (D. R. P. 78645)⁵⁾ das gewöhnliche Verfahren dadurch zu
einem continuirlichen gestalten, daß er Nitrat und Säure außer-
halb des Ofens durch einen besonderen Apparat innig mischen
und continuirlich dieses Gemisch einem besonders eingerichteten
Heizraum zuführen läßt.

1) Chemiker Ztg. 17. 1893. S. 351.

2) Ebendas. S. 730, 955.

3) Ebendas. 18. 1894. S. 771.

4) Ebendas. 19. 1895. S. 605.

5) Ebendas. S. 558.

Das bei der Fabrication der Salpetersäure oft bemerkbare starke Ausschäumen der Reaktionsmassen kommt nach E. W. Volney von unrichtiger Führung der Heizung her.¹⁾ Die Salpetersäure siedet nämlich bei 84° , während die Umsetzung zwischen Salpeter und Schwefelsäure erst bei 109° beendet ist. Erhitzt man nun zu schnell bis 109° , so wird plötzlich die ganze Salpetersäuremenge entwickelt, was das Ausschäumen verursacht. Von 109 — 117° soll übrigens nichts übergehen, während zwischen 117 und 122° eine bei 120 — 121° siedende Säure mit D 1.42 und der Zusammensetzung $2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ abdestilliren soll.

Mit der Färbung der Salpetersäure hat sich L. Marchlewski beschäftigt.²⁾ Gewöhnlich wird diese Färbung auf die Gegenwart von N_2O_3 oder N_2O_4 geschoben. Verdünnt man concentrirte rothe rauchende Salpetersäure, so wird diese erst grün, dann blau, schließlich farblos. Es ergab sich, daß die blaue Flüssigkeit N_2O_3 zu enthalten scheint; aber auch in der grünen Säure scheint vorwiegend dieses Oxyd vorhanden zu sein. Eine weitere Frage ist die, ob die Untersalpetersäure in der rothen rauchenden Salpetersäure frei oder in einer unbeständigen Verbindung mit Salpetersäure auftritt. Da N_2O_4 das specifische Gewicht der Salpetersäure erhöht, so scheint die Untersalpetersäure unter Contraction in Verbindung einzugehen. Auch beim Auflösen von flüssigem Trioxyd N_2O_3 in Salpetersäure fand Contraction statt und zwar um so stärker, je concentrirter die Säure war. Endlich spricht für chemische Bindung der Untersalpetersäure, daß diese in ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Benzol ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigt, welches die rothe rauchende Salpetersäure nicht besitzt. B. H. Veley geht auf die auch Anfangs von Marchlewski vermuthete Gegenwart von Stickoxyd in der rothen rauchenden Salpetersäure ein.³⁾ Nach ihm würde aus Stickoxyd und conc. Salpetersäure zuerst N_2O_4 und später N_2O_3 , bei Gegenwart von verd. Säure nur N_2O_3 entstehen. Bei Anwendung einer Salpetersäure von

1) Chem. Centralbl. 63. 1892¹. S. 348.

2) Berl. Ber. 24. 1891. S. 3271. — Ztschr. f. anorg. Chem. 1. 1892. S. 368; 2. 1892. S. 18.

3) Chem. News 66. 1892. p. 175, 271.

weniger als 30% Gehalt scheint die Reaction umkehrbar zu sein, nach der Gleichung $2\text{NO} + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 3\text{HNO}_2$ und umgekehrt. Die Selbstfärbung gewöhnlicher Salpetersäure durch Untersalpetersäure findet bei starken Säuren schon unter 30° , bei schwächeren erst zwischen 100 und 110° statt, und zwar ohne lange Insolation durch Sonnenlicht. Lösungen, welche Salpeter- und salpetrige Säure enthalten, erleiden bis zu einem Gleichgewichtszustand von $\text{HNO}_3 : \text{HNO}_2 = 9 : 1$ Zersetzungen. — B. Liljenstern und L. Marchlewski¹⁾ constatiren endlich mit Bestimmtheit, daß hochconcentrirte rothbraune rauchende Salpetersäure nur N_2O_4 enthält. Mischt man eine Salpetersäure von $D = 1.3973$ mit flüssiger Untersalpetersäure, so entsteht eine grüne Lösung von der Dichte 1.40594 , die neben N_2O_4 auch salpetrige Säure enthält (61.85% HNO_3 und 4.07% niedrigere, als N_2O_4 berechnete Stickstoffoxyde). Wahrscheinlich finden die Reactionen: $2\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_2$ und $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ statt. — Das Volumgewicht der Salpetersäure haben G. Lunge und H. Rey neu bestimmt²⁾, weil die gewöhnlich benutzten Kolb'schen Tafeln sich als nicht ganz richtig erwiesen. Es ergab sich die folgende Tabelle:

Specifisches Gew. bei 15° , bzw. auf Wasser von $+4^\circ$	$^\circ\text{B}$	100 Gwth. enthalten		1 Lit. enthält kg	
		N_2O_5	HNO_3	N_2O_5	HNO_3
1	0	0.08	0.10	0.001	0.001
1.05	6.7	7.71	8.99	0.081	0.094
1.10	13.0	14.67	17.11	0.161	0.188
1.15	18.8	21.29	24.84	0.245	0.286
1.20	24.0	27.74	32.36	0.333	0.388
1.25	28.8	34.13	39.82	0.427	0.498
1.30	33.3	40.71	47.49	0.529	0.617
1.35	37.4	47.82	55.79	0.645	0.753
1.40	41.2	55.97	65.30	0.783	0.914
1.45	44.8	66.24	77.28	0.961	1.121
1.50	48.1	80.65	94.09	1.210	1.411
1.52	49.4	85.44	99.67	1.299	1.515

G. Lunge und L. Marchlewski haben auch die Aenderungen des Volumgewichts der Salpetersäure studirt, welche durch die Gegenwart von Untersalpetersäure bedingt werden. Der Gehalt an N_2O_5 , die Dichte und die Dichtenvergrößerung

1) Ztschr. f. anorgan. Chem. 5. 1894. S. 288.

2) Ztschr. f. angew. Chem. 1891. S. 165. — 1892. S. 10, 330.

sind für eine Säure mit $D = 1.496$ bis zu 12% Gehalt an N_2O_4 ausgerechnet und tabellarisch zusammengestellt worden; auch Aufstellungen für schwächere Säuren liegen vor.

Bei etwa 33% Gehalt bildet nach B. S. Veley die Salpetersäure ein Salpetersäurehydrat $HNO_3 + 7H_2O$ und besitzt ganz besonders charakteristische Eigenschaften, so z. B. den Maximalwerth der elektrischen Leitfähigkeit, besondres Verhalten gegen die Metalle u. s. w.¹⁾ Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismuth lösen sich bei fortwährender Bewegung in einer Säure, die schwächer als 33 procentig ist, nicht auf. Bis zu 33% Gehalt an HNO_3 bleibt die Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und Salpetersäure umkehrbar; von da ab treten tiefer gehende Zersetzungen ein. — Mischt man die stärkste darstellbare Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd, so tritt nach L. Meyer fast gar keine Erwärmung auf, dagegen bei Gegenwart von Wasser eine heftige Reaction.²⁾ Die nitrirende Wirkung des Pentoxyds ist heftiger, aber nicht weiter gehend, als die der Salpetersäure. — In einer gasförmigen Salpetersäure brennt nach P. T. Austin³⁾ die Kerze weiter; ein glimmender Spahn entzündet sich, wie in Sauerstoff. Kohle, Eisen, Phosphor, Magnesium brennen in Salpetersäuregas wie in Sauerstoff; dagegen sind Kupfer, Zink und Antimon nicht zum Weiterbrennen zu bringen. Ammoniak läßt sich in Salpetersäuregas entzünden; Stickoxydul wird in Ammoniumnitrat umgewandelt: $N_2O + 2H_2O + HNO_3 = NH_4NO_3 + HNO_3$. Die Reactionen erfolgen alle unter Bildung einer großen sahlen Flamme.

Untersalpetersäure. — Die Darstellung von reiner Untersalpetersäure geschieht nach W. Ramsay am besten so, daß man Arsenoxyd mit Salpetersäure übergießt und die Dämpfe verdichtet. Es entsteht eine tief grünblaue Flüssigkeit, welche man in mit Phosphorpentoxyd versetzte Salpetersäure einträgt. Es findet die Reaction $N_2O_3 + N_2O_5 = 2N_2O_4$ statt. Man schüttelt nun und läßt das Gemisch sich scheiden. Die oberste Schicht hebt man ab und destillirt die Untersalpetersäure nach einer ausgekühlten Vorlage ab. Sie

1) Berl. Ber. 28. 1895. S. 928.

2) Ebendas. 22. 1889. S. 23.

3) Chem. News 59. 1889. p. 208.

schmilzt bei $10\cdot40$.¹⁾ — Ähnlich verfahren G. Lunge und G. Borschnew²⁾. 315 g Salpetersäure mit $D = 1\cdot5$ und 150 g concentrirte Schwefelsäure werden mit 250 g Arsenrioxyd am stehenden Kühler im Wasserbad erwärmt. An den Kühler schließt sich ein wagrechtes Rohr an, dessen erste Hälfte mit As_2O_3 gefüllt und erhitzt ist, während die zweite Hälfte Phosphor-pentoxyd enthält. Die Röhre ist mit einem eisgekühlten Peligot-schen Röhre behufs Verdichtung des N_2O_4 verbunden. Im Kühler verdichten sich HNO_3 und N_2O_5 , durch das Rohr mit As_2O_3 wird N_2O_3 reducirt, durch P_2O_5 werden die Gase getrocknet. — Wir bringen in Erinnerung, daß bis 26° (im flüssigen Zustande) die Untersalpetersäure der Formel N_2O_1 , dagegen über 140° der Formel NO_2 entspricht. Dazwischen sind Gemische von N_2O_4 und NO_2 vorhanden. — A. Besson weist darauf hin, daß sich Stickoxyd mit verschiedenen Metall-chloriden verbindet (z. B. $SbCl_5$, $BiCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$); die Verbindungen werden durch Wasser zerlegt unter Entwicklung von NO und N_2O_4 .³⁾ Aber auch die Untersalpetersäure besitzt die gleiche Eigenschaft. So verbindet sie sich unter starker Wärmeentwicklung mit Antimonchlorid zu $3SbCl_5, N_2O_4$, einem krystallinischen Körper der sich mit Wasser unter Abgabe von N_2O_4 und NO zerlegt. J. Sabatier und J. B. Senderens haben die oxydirende Wirkung der Untersalpetersäure untersucht und sie stärker gefunden als die des Stickoxyds.⁴⁾ Erhitzt man z. B. MnO_2 oder Cu_2O in N_2O_4 auf $300-350^\circ$, so entsteht Mn_2O_3 und CuO . Magnesium verbrennt beim Erhitzen in Untersalpetersäure, ebenso bei 200° Zink; Blei oxydirt sich bei 200° langsam zu basischem Nitrat. Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer verbrennen bei 250° . Wird reducirtes Kupfer dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in Untersalpetersäure belassen, so verwandelt es sich in die Verbindung Cu_2NO_2 Nitro-kupfer. Jedoch muß die Untersalpetersäure ganz frei von salpetriger Säure sein. Das Nitrokupfer wird durch Wasser in Nitrat und Nitrit des Kupfers, Stickoxyd und etwas freies Kupfer zerlegt. Auch ein Nitrokobalt ist darstellbar.

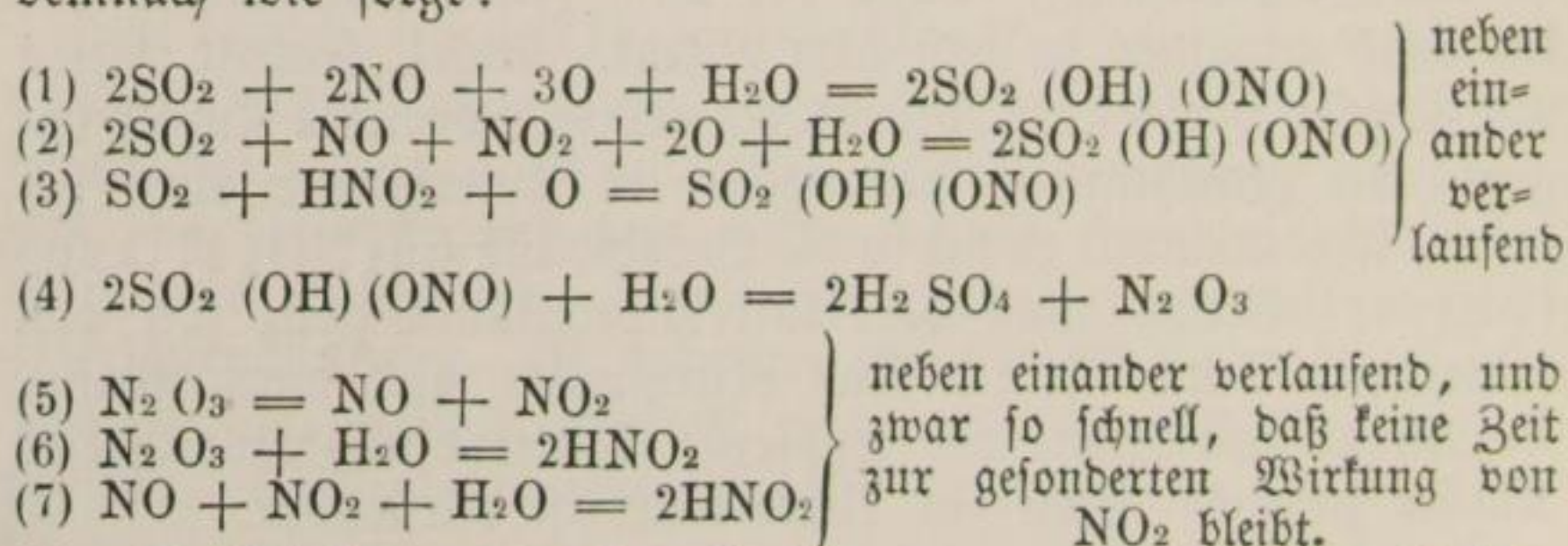
1) Chem. Centralbl. 61. 1890¹. S. 572.

2) Ztschr. f. anorgan. Chem. 7. 1894. S. 209.

3) Bull. Soc. Chim. (3) 1. 1889. p. 771.

4) Compt. rend. 115. 1892. p. 236.

Salpetrige Säure und Stickstofftrioxyd. — Durch B. S. Veley wurde festgestellt, daß das erste Product der Reduction von Salpetersäure durch Kupfer salpetrige Säure ist und daß verdünnte Salpetersäure das Kupfer nicht auflöst, wenn man die Bildung von salpetriger Säure verhindert.¹⁾ — Nach G. Lunge und G. Porschnow bildet sich reines Stickstofftrioxyd leicht aus $N_2O_4 + 2NO$ unter 21^0 und gewöhnlichem Drucke als indigblaue Flüssigkeit.²⁾ Bei Erhöhung der Temperatur beginnt ein Zerfall, der bei Uebergang in Dampfform vollständig ist. Aber die Eigenschaften des hierbei entstehenden Gasgemisches sind in Bezug auf eine dritte Substanz identisch mit denen die ein nichtexistirendes gasförmiges Stickstofftrioxyd besitzen müßte. Damit ist aber die Nichtexistenz von gasförmigem Stickstofftrioxyd zugegeben, die schon früher und auch neuerdings wieder von W. Ramsay³⁾ behauptet wurde (vergl. Jahrb. 23. 1887. S. 289, 290). Die Theorie des Bleikammerprocesses (siehe Jahrb. 27. 1891. S. 266) wird hierdurch nicht berührt. Während man früher sagte, daß in den Kammern enthaltene Gemisch von Stickstoffoxyden enthalte an keiner Stelle mehr Sauerstoff als der Formel des Stickstofftrioxyds entspreche, heißt es jetzt: nie mehr Sauerstoff als dem Verhältnisse $NO_2 : NO$ entspricht. Auch bleibt bestehen, daß keine freie Untersalpetersäure vorkommt, nämlich in dem Sinne, daß immer genug NO_2 vorhanden ist, um mit dem vorhandenen NO das hypothetische Gas N_2O_3 zu liefern. Die Gleichungen des Processes lauten demnach wie folgt:



J. Birhans hat den Erstarrungspunkt des Stick-

1) Chem. News 59. 1889. p. 303.

2) Ztschr. f. anorgan. Chem. 7. 1894. S. 209.

3) Chem. News 70. 1894. p. 187.

stofftrioxyds bestimmt.¹⁾ Er leitete eine vorgekühlte und völlig trockne Mischung von 6—8 Vol. Stickoxyd (Ueberschuß von NO nöthig, um Bildung von N_2O_4 zu vermeiden!) und 1 Vol. Sauerstoff durch eine auf -54° gekühlte U-Röhre und erkältete dann die blaue Flüssigkeit in einer Mischung von Methylchlorid und fester Kohlensäure weiter. Bei -82° erstarrte das Trioxyd. W. Ramsay stellte das Stickstofftrioxyd durch genügend starke Abkühlung einer Mischung von $NO_2 + NO$ her und erhielt eine Flüssigkeit, die er nicht zum Erstarren brachte.²⁾ In flüssigem Stickoxydul löste sich das flüssige Trioxyd; beim Verdampfen entwich aber ein Gemisch von $N_2O + NO$, so daß also schon bei der herrschenden niedrigen Temperatur N_2O_3 zersetzt wurde. — L. Marchlewski glaubt, durch Studium der elektrischen Leitungsfähigkeit einer Auflösung des reinen Trioxyds in Wasser, den Beweis erbracht zu haben, daß salpetrige Säure in wässriger Lösung existirt.³⁾

Ueber Salze der salpetrigen Säure (Nitrite) liegen mehrere Mittheilungen vor. Nach G. A. Le Roy lassen sich Alkalininitrite darstellen, indem man Gemische aus Schwefelbaryum und Alkalininitrat in eine rothglühende Eisenschale wirft; z. B. $4KNO_3 + BaS = 4KNO_2 + BaSO_4$. Die Reaction tritt unter heftigem Erglühen ein; aus der erkalteten Reactionsmasse wird das Nitrit mit Wasser ausgezogen.⁴⁾ Ammoniumnitrit hat S. P. L. Sörensen dargestellt, indem er aus Arsentrioxyd und einer verdünnten Salpetersäure (auf 1—2 g As_2O_3 150—200 ccm einer Mischung gleicher Volumina von Wasser und 66 proc. Salpetersäure) salpetrige Gase entwickelte und diese unter Kühlung auf kohlensaures Ammon (etwa 200 g, trocken, grob gepulvert) einwirken ließ.⁵⁾ Das gebildete Nitrit wird mit absolutem Alkohol aus dem kohlen-sauren Ammon weg-gelöst und in der Kälte durch Aether aus der Lösung ausgefällt. Bei der Darstellung ist ein Ueberschuß von N_2O_3 zu vermeiden, da sonst die Reaction $N_2O_3 + NH_4NO_2 = NH_4NO_3 + 2NO$ eintritt. Das Ammoniumnitrit ist farblos bis

1) Compt. rend. 109. 1889. p. 63.

2) Chem. Centralbl. 61. 1890¹. S. 572.

3) Ztschr. f. anorgan. Chem. 5. 1894. S. 88.

4) Compt. rend. 108. 1889. p. 1251.

5) Ztschr. f. anorgan. Chem. 7. 1894. S. 33.

gelblich gefärbt, undeutlich krystallisirt, sehr leicht in Wasser löslich. Lösungen, insbesondere angesäuerte, zersetzen sich beim Eindampfen, und zwar zum Schlusse explosionsartig.

Stickoxyd. — Verschiedene Darstellungsweisen für Stickoxyd sind auch neuerdings vorgeschlagen worden. J. Thiele¹⁾ will in eine dreifach tubulirte Woulf'sche Flasche eine salzsaure Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol geben und eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit aus einem Kugeltichter zutropfen lassen. Es findet die Reaction $\text{FeCl}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ statt. Doch muß man die Lösung des Nitrits erst durch Chlorcalcium von dem Gehalte an Kohlensäure (in Form von Na_2CO_3) befreit haben. Der Hals des Zuflußtrichters hat eine Einrichtung, welche bei Verschuß des Gasaustrittsrohres das weitere Abfließen der Nitritlösung verhindert; an der Entwicklungsflasche ist ferner ein Sicherheitsrohr mit Quecksilberverschluß angebracht. Von F. Emich wird empfohlen, ein Kölbchen mit concentr. Schwefelsäure und 2% NaNO_2 nahezu anzufüllen und dann etwas Quecksilber einzugießen.²⁾ Von der Oberfläche des letzteren aus entwickelt sich NO und etwas salpetrige Säure. Letztere wird durch ein vorgelegtes Kaliröhrchen beseitigt. C. M. v. Deventer benutzt dagegen die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Ferrocyankalium zur Stickoxyddarstellung: $2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{HNO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 2\text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$. Man vermischt Lösungen von Ferrocyankalium und Natriumnitrit und läßt die Mischung in einen Kolben, der Essigsäure enthält, einfließen. Desteres kräftiges Schütteln des Kolbens ist nöthig; ebenso muß die Gesamtmischung im Kolben in 100 ccm wenigstens 0.02 g KNO_2 enthalten. Besser nimmt man also die Concentration größer.³⁾ Durch G. Lunge und G. Porshnew wurde festgestellt, daß aus einer Lösung von NO in Eisenvitriol durch Erwärmen entwickeltes Stickoxyd nicht rein ist, sondern Stickoxydul enthält. Rein erhält man dagegen das Stickoxyd nach der Methode von Emich, besonders wenn man nicht 2% vom Gewicht der Säure an NaNO_2 , sondern 5% an Bleikammerkrystallen zusetzt.

1) Lieb. Ann. 253. 1889. S. 246.

2) Chem. Centralbl. 63. 1892¹. S. 808.

3) Berl. Ber. 26. 1893. S. 589.

G. Dacomo und B. Meyer haben die Dichte des Stickoxyds bei niedriger Temperatur festgestellt und bei -67 wie -73° zu 1.0372 gefunden.¹⁾ Dies ist die normale Dichte des Gases, so daß also Stickoxyd nicht wie Untersalpetersäure in der Kälte Polymerisation erleidet. A. Leduc giebt als wahrscheinlich richtige Dichte des Stickoxyds bei mittlerer Temperatur 1.0387 an.²⁾ Die für $O = 15.96$ und $N = 14.01$ berechnete Dichte wäre 1.03786 .

Nach F. Emich³⁾ verbindet sich absolut trocknes Stickoxyd sofort mit absolut trockenem Sauerstoff zu nitrosen Gasen, ohne daß hierzu die Mitwirkung von Feuchtigkeit nöthig wäre. Dagegen scheint nach Versuchen von R. Pictet⁴⁾ diese Vereinigung bei sehr niedriger Temperatur nicht mehr einzutreten, bei -80° noch schwach, bei -120° gar nicht mehr. — In flüssiger Untersalpetersäure ist Stickoxyd nach Lunge und Porschnow sehr leicht löslich und geht bei -21° dabei fast vollständig in Stickstofftrioxyd über: $N_2O_4 + 2NO = 2N_2O_3$. Dagegen findet zwischen $+27$ und 100° so gut wie keine Wechselwirkung statt (vergl. den oben angeführten Versuch von Ramsay). — S. Cooke⁵⁾ ließ durch ein Gemisch gleicher Volumina von Stickoxyd und Wasserstoff den Funken schlagen, wobei starke Contraction unter Reduction des Stickoxyds zu Stickstoff eintrat: $NO + H_2 = H_2O + N$. Bei 2 Vol. $NO + 1$ Vol. H trat die Reaction explosionsartig auf. Doch müssen bestimmte Versuchsbedingungen in beiden Fällen streng inne gehalten werden. Läßt man Stickoxyd über Wasser längere Zeit stehen, so setzt sich ein kleiner Theil davon mit dem Wasser um, so daß Stickstoff und wenig Stickoxydul entstehen und salpetrige Säure in wässrige Lösung geht: $3NO + H_2O = 2HNO_2 + N$; ähnlich wirkt auch Kalilauge. — F. Emich hat eine Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und festem Natriumkali bei 125° constatirt, bei der Contraction eintrat, N_2O und N , sowie Kaliumnitrit entstanden, die also offenbar nach der Gleichung $4NO + 2KOH = N_2O + 2KNO_2 + H_2O$

1) Lieb. Ann. 240. 1887. S. 326.

2) Compt. rend. 116. 1893. p. 322.

3) Chem. Centralbl. 63. 1892¹. S. 808.

4) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 425.

5) Chem. News 58. 1888. p. 130, 155.

oder $3\text{NO} + \text{KOH} = \text{N} + 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sich abspielte. Weiter hat er gezeigt, daß Stickoxyd durch glühendes Kupfer reducirt wird, und zwar nach der Gleichung $\text{NO} + \text{Cu}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}$. Auch P. Sabatier und J. B. Senderens¹⁾ haben sich mit der Einwirkung von Stickoxyd auf Metalle und Metalloxyde beschäftigt und Reduction des NO durch K, Na, As, Fe und Zn bei Rothglut nachgewiesen, und zwar bis zum Stickstoff. Dagegen greifen Ag, Pt, Au, Hg und Al bei 500° gar nicht, Cu, Fe und Cd selbst bei dunkler Rothgluth nur wenig an, während Blei wiederum ein gutes Reductionsmittel ist. Diese Angaben gelten für Metalle in massiver Form; in fein vertheiltem Zustande verbrennen die meisten Metalle schon bei $150-200^\circ$ im Stickoxyd, so namentlich Ni, Co, Fe und Cu. Manganoxydul wird in Mn_3O_4 , Zinnoxidul bei 500° in SnO_2 verwandelt, dagegen Cu_2O nicht oxydirt. Im Allgemeinen entstehen bei Einwirkung von NO andere Oxyde, als bei Einwirkung von Luft. Im Gegenseize hierzu fand F. Emich²⁾, daß die Oxydation der Metalle in Stickoxyd zwar sich viel langsamer abspielt, als in Luft, aber dieselben Endproducte liefert. Nur Kupfer und Blei machen von dieser Regel Ausnahmen. — Wie bekannt, verbindet sich Stickoxyd mit Eisenoxydulsalzen, namentlich Eisenvitriol, zu Verbindungen, die sich im Wasser mit brauner Farbe lösen. B. Thomas weist nun eine ähnliche Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenchlorid nach.³⁾ Läßt man NO in der Kälte mit Eisenchlorid in Berührung, so entsteht eine braune, bei 40° dagegen eine rothe Abscheidung. 20 g Eisenchlorid verbinden sich in der Kälte innerhalb von 3 Wochen mit etwa 1 Lit. Stickoxyd zu $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{NO}$; bei $40-60^\circ$ bildet sich dagegen in 8—10 Tagen die rothe Verbindung $2\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{NO}$. Erhitzt man die erste Verbindung im Stickoxydstrome über 60° , so erhält man schließlich Eisenchlorür: (1) $2(\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{NO}) = 2\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{NO} + \text{NO}$; (2) $2\text{Fe}_2\text{Cl}_6, \text{NO} + n\text{NO} = 4\text{FeCl}_2 + 4\text{NOCl} + (n-3)\text{NO}$. Ebenso bekommt man Eisenchlorür in prachtvollen weißen Schuppen, wenn man Eisenchlorid im Stick-

1) Compt. rend. 114. 1892. p. 1429.

2) Chem. Centralbl. 65. 1894². S. 546.

3) Bull. Soc. Chim. 13. 1895. p. 229. — Chem. Ztg. 19. 1895. S. 754.

oxydstrome sublimirt. Die Eisenchloridstickoxydverbindungen sind sehr hygroskopisch und lösen sich in Wasser unter Abgabe des Stickoxyds. Sie sind amorph, schmelzen im zugeschmolzenen Rohre ohne Zersetzung und hinterlassen beim Erhitzen in Luft Eisenoxyd. Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ätherische Eisenchloridlösung kann man schöne schwarze Kryställchen der Verbindung $\text{FeCl}_2, \text{NO}, 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten, bei Arbeit zwischen $60-100^\circ$ dagegen diese Verbindung in gelben, wasserfreien Krystallen. In Wasser ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich.

Stickoxydul. — Von neuen Darstellungsweisen des Stickoxyduls sei zunächst die von G. Campari angegebene erwähnt.¹⁾ Man soll 5 Theile kryst. Zinnchlorür mit 10 Theilen Salzsäure von $D = 1.21$ und 0.9 Theilen Salpetersäure von $D = 1.38$ bis zum Kochen erhitzen, wobei sich in regelmäßigem Strome Stickoxydul von völliger Reinheit entwickeln soll, nach der Gleichung $2\text{HNO}_3 + 4\text{SnCl}_2 + 8\text{HCl} = 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{SnCl}_4 + \text{N}_2\text{O}$. Hält man die angegebenen Verhältnisse nicht inne, so soll leicht Explosion eintreten. — W. Smith und W. Elmore²⁾ wollen trocknen Salpeter mit trocknen schwefelsaurem Ammoniak gemischt erhitzen, wobei das Product reiner als aus NH_4NO_3 und die Explosionsgefahr geringer sein soll (D. R. P. 71279). J. Thilo beschreibt die Fabrication und Compression des Stickoxyduls, wie dieselbe jetzt üblich ist.³⁾ Es wird in der Regel Ammoniumnitrat als Ausgangsmaterial verwendet, wovon man 16—18 kg auf eine Retorte von 30 Lit. Inhalt rechnet. Die Zersetzung erfolgt bekanntlich nach der Gleichung $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$. Das entweichende Gas enthält Wasser, höhere Stickstoffoxyde, auch wohl Chlor und Salzsäure. Es wird erst mit Wasser, dann mit einer Eisenvitriollösung und schließlich mit Natronlauge gewaschen. Dann streicht das Gas durch eine mit Eis gekühlte große Flasche, in der sich die Hauptmasse des Wassers verdichtet, und gelangt schließlich in ein Gasometer. Aus diesem saugen zwei Pumpen, die bis höchstens 16 Atm. Druck geben, das Gas in das Verflüssigungsrohr. Dieses hält etwa 6 Lit. und ist auf 250 Atm. geprüft. Es ist nach Art des Liebig'schen

1) Chem. Centralbl. (3) 19. 1888. S. 1569.

2) Chemik. Ztg. 17. 1893. S. 1673.

3) Ebendas. 18. 1894. S. 532.

Kühlers mit einem Mantel umgeben, in welchen Pictet'sche Flüssigkeit, also ein Gemisch aus flüssigem Schwefeldioxyd mit etwas flüssigem Kohlendioxyd eintritt. Dieses Gemisch wird mit Hülfe von 3 Pumpen an- und abgesaugt und in einem Condensator unter 2—3 Atm. Druck verflüssigt. Zwischen Gasometer und Saugcylinder der ersten Pumpe wird das Stickoxydul erst in einem besonderen Refrigerator auf -20° abgekühlt, wobei es jede Spur von Feuchtigkeit verliert. Im Verflüssigungsrohr selbst herrscht eine Temperatur von -60 bis -70° und ein Druck von 12—14 Atm. Man erhält bei richtiger Arbeit 85—95% von der theoretischen Ausbeute an flüssigem Stickoxydul. Aus dem Verdichtungsrohr füllt man in die Versandtflaschen ab, die aus Stahl fabricirt sind. Das Innere der Flasche ist evacuirt, worauf man etwas flüssiges N_2O einfließen läßt. Dasselbe verdunstet, das Gas geht nach dem Gasometer zurück. Jetzt ist die Flasche so stark gekühlt, daß man sie mit flüssigem N_2O anfüllen kann, bis 8 kg Füllung erreicht sind. Hierzu ist nachträglich zu bemerken, daß die Gasentwicklung aus Ammoniaksalpeter bei 170° beginnt, und daß man sofort die Heizung mäßigen muß, sobald Gas zu entweichen beginnt. 1 kg NH_4NO_3 liefert 182 Lit. N_2O . Nach W. Ramsay und J. Shields¹⁾ siedet flüssiges Stickoxydul bei -89.8° und schmilzt festes Stickoxydul bei -102.3° . — Von Billard²⁾ ist Stickoxydulhydrat hergestellt worden. Derselbe brachte Stickoxydul mit Wasser in den Apparat von Cailletet und ließ bei 0° den Druck von 10 Atm. einwirken. Oder er schüttelte flüssiges Stickoxydul mit Wasser. In beiden Fällen entstand krystallisirtes Hydrat von der Formel $N_2O, 6H_2O$. Die Dichte des flüssigen Hydrats war bei 0° 0.9105.

Hypnitrite. — Die untersalpetrige Säure existirt bekanntlich nicht im freien Zustande (vergl. Jahrb. 23. 1887. S. 294), es sei denn, daß das oben erwähnte Stickoxydulhydrat als eine Art untersalpetriger Säure anzusehen wäre. Dagegen hat man verschiedene Salze herzustellen vermocht. Besonders das untersalpetrigsaure Silber ist mehrfach untersucht

1) Chemif. Ztg. 17. 1893. S. 546.

2) Compt. rend. 106. 1888. p. 1602. — 118. 1894. p. 646, 1097.

worden. W. Wislicenus und nach ihm C. Paal haben dasselbe bei Wechselwirkung von Hydroxylaminsulfat mit salpetrigsaurem Natrium und nachherige Fällung durch Silbernitrit, wie bei Wechselwirkung zwischen Hydroxylaminchlorid und Silbernitrat erhalten¹⁾; nämlich nach den Gleichungen: $\text{HONH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{HONNOH} + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AgNO}_2 + \text{NH}_2\text{OHHCl} = \text{AgCl} + \text{NH}_2\text{OHNOOH} = \text{AgCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{HONNOH}$. Auch ein Doppelsalz $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{AgNO}_2$ wurde dargestellt. Hier ist die untersalpetrige Säure also mit der Formel $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ angenommen. Diese rührt von Maquenne her²⁾, der Calciumhyponitrit darstellte (aus Silberhyponitrit + Chlorcalcium). Dieses Salz ist im Wasser fast unlöslich; dagegen leicht löslich in Säuren und entspricht genau der Formel $\text{CaN}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. In gleicher Weise war ein Strontiumsalz $\text{SrN}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ zu gewinnen. Den Salzen liegt offenbar die Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu Grunde.

Argon und Helium.

Wie schon Seite 227 angeführt wurde, fand Lord Rayleigh im Jahre 1892, daß Stickstoff aus Luft spezifisch schwerer war, als solcher, der aus Ammoniak dargestellt wurde. Diese Erscheinung war so auffällig, daß sie von Lord Rayleigh und W. Ramsay eingehend studirt wurde.³⁾ Es wurde Stickstoff dargestellt (1) aus Luft: atmosphärischer Stickstoff, und (2) aus Stickoxyd, Stickoxydul, Ammoniumnitrit, Natriumhypobromit + Harnstoff u. s. w.: chemischer Stickstoff. Es ergab sich das Gewicht von einem Liter atmosphärischem Stickstoff zu 1.2572 g und von einem Liter chemischem Stickstoff zu 1.2505 g.

Nun wurde der atmosphärische Stickstoff statt durch Bindung des Sauerstoffs an glühendes Kupfer, Eisen oder Eisenoxydul auf folgendem Umwege bereitet. Es wurde die Luft mit erhitztem Magnesium in Berührung gebracht, wobei Magnesiumnitrid entsteht. Dieses wurde mit Wasser umgesetzt: $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{MgO} + 2\text{NH}_3$. Das Ammoniak wurde abdestillirt, in Salzsäure aufgefangen und die so entstehende

1) Berl. Ber. 26. 1893. S. 772, 1026.

2) Ann. Chim. Phys. (6) 18. 1889. p. 551.

3) Chem. News 69. 1894. p. 87, 109; 71. 1895. p. 51, 299. —
Ztschr. f. phys. Chemie 16. 1895. S. 344, 369, 380.

Salmiaklösung eingedampft. Der Salmiak wurde in Wasser gelöst und eine frisch bereitete Lösung von unterbromigsaurem Natrium zugemischt. Hierbei entwickelt sich Stickstoff, der über ausgekochtem Wasser aufgefangen und dann mit Kalilauge, Natronkalk und Phosphorpentoxyd gereinigt wurde. Ein Liter dieses Stickstoffs wog 1.2521 g, also fast genau soviel, wie der chemische Stickstoff. Es wurde weiter constatirt, daß der in genannter Weise hergestellte Salmiak den normalen Chlorgehalt besaß, so daß also offenbar Magnesium aus der Luft nur den Stickstoff bindet, der mit Wasserstoff das basische Ammoniak liefert und in den allbekanntesten Stickstoffverbindungen enthalten ist.

Da nun durch Versuche constatirt wurde, daß der chemische Stickstoff keineswegs etwa Wasserstoff beigemischt enthielt und sich ebenso wenig im Stickstoff der Luft bekannte andere Elemente auffinden ließen, so wurde zunächst die Annahme gemacht, das Stickstoffmolekül N_2 habe eine theilweise Dissociation in Atome erfahren. Es wurde daher atmosphärischer wie chemischer Stickstoff der stillen elektrischen Entladung unterworfen; aber eine Veränderung des specifischen Gewichts trat nicht ein. Weiter konnte man annehmen, daß Stickstoffatome eine stärkere chemische Wirkung haben würden, als Moleküle, und beim Aufbewahren des chemischen Stickstoffs sich nach und nach zu Molekülen zusammenlagern würden. Aber nichts von alledem war bemerkbar; ein 8 Monate lang aufbewahrter chemischer Stickstoff zeigte keine Erhöhung der Dichte.

Es bleibt also nur die eine Möglichkeit übrig, daß dem atmosphärischen Stickstoff ein bisher unbekanntes Gas mit größerer Dichte, als reiner Stickstoff besitzt, beigemischt, also ein bisher unbekannter Körper in der Luft vorhanden ist.

Um nun von diesem unbekanntem Körper genügende Mengen zu erhalten, wurde hauptsächlich in folgender Weise gearbeitet. 100 bis 150 Lit. Luft werden über glühendes Kupfer geleitet. Das nicht gebundene Gas wird zunächst in einem Gasometer angesammelt und dann behufs völliger Beseitigung des Sauerstoffs nochmals durch eine Röhre mit glühendem Kupfer geführt. Es geht dann das Gas durch eine enge, mit Schwefelsäure gefüllte U-Röhre,

welche die Stärke des Stroms sichtbar macht, und weiter durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd in eine vollständig mit Magnesiumdraht gefüllte rothglühende Verbrennungsröhre. Aus dieser Röhre tritt das Gas wieder in ein mit Schwefelsäure gefülltes U-Rohr und schließlich in ein kleines Gasometer ein. Es sind jetzt nur noch 4—5 Lit. rückständiges Gas vorhanden, da der Stickstoff sich zum größten Theile an das Magnesium gebunden hat. Diese Reaction geht unter glänzender Lichterscheinung und Entwicklung sehr hoher Temperatur vor sich, so daß die Magnesiumröhre aus besonders schwer schmelzbarem Gase bestehen muß. Das gebildete Nitrid des Magnesiums ist übrigens eine poröse, schmutzig orangefarbene Substanz. — Das Gas in dem kleineren Gasometer ist noch nicht völlig rein, namentlich noch nicht stickstofffrei. Man leitet es durch eine halb mit Kupfer, halb mit Kupferoxyd gefüllte glühende Röhre, dann durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd und abermals in ein kleines Gasometer. Das Kupfer bindet O, des Kupferoxyd etwa vorhandenen H, der Natronkalk CO_2 und das Phosphorpentoxyd H_2O . Aus dem Gasometer geht das Gas abermals in eine mit Magnesium gefüllte Röhre, die rothglühend ist. Die gleiche Reihenfolge von Röhren durchläuft das Gas im Kreislauf so lange, als es noch Volumenabnahme erfährt. Das Kreissystem steht mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Will man eine Magnesiumröhre ausschalten und durch eine neue ersetzen, so pumpt man erst das gesammte Gas aus dem Kreissystem ins Gasometer, um keine Verluste zu erleiden. Man fängt das rückständige Gas des Kreislaufs über Quecksilber auf und füllt es schließlich in ein kleines Gasometer, dessen Wasser mit dem Gase gesättigt sein muß. Erst durch die Arbeit einiger Tage kann dieser ganze Proceß beendet werden.

Eine andere nicht ganz so ergiebige Methode zur Gewinnung des neuen Bestandtheils der Luft ist die, daß man atmosphärischen Stickstoff, in bekannter Weise durch Ueberleiten von Luft über glühendes Kupfer bereitet, mit Sauerstoff mischt, über schwacher Lauge in einem Rohre abschließt und nun den elektrischen Funken durch das Gemisch schlagen läßt. Es entstehen hierbei Stickstoffoxyde,

vorwiegend N_2O_3 und N_2O_4 , die sich in der Lauge auflösen. Hört die Wirkung des elektrischen Funkens auf, so mischt man von neuem Sauerstoff zu und tritt auch jetzt unter dem Einflusse der Elektrizität keine Volumenverminderung mehr ein, so füllt man den Gasrückstand in ein Eudiometer über Quecksilber um und beseitigt den Sauerstoffüberschuß durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure. Es zeigt sich ein rückständiges Gas, welches sich nicht mehr mit Sauerstoff vereinigen läßt und etwa 0.76 bis 0.82 Vol.-Proc. von der Luft ausmacht. Zu beachten ist, daß bereits Cavendish im Jahre 1785 die Beobachtung gemacht hat, daß bei Durchführung der eben beschriebenen Arbeit etwa $\frac{1}{120}$ des angewendeten Stickstoffs am Schlusse unverbunden übrig bleibt, und daß es unentschieden sei, ob hier nicht vielleicht ein besonderer Luftbestandtheil vorliege! Das wären 0.83% vom Stickstoff oder rund 0.7% von der Luft, was mit den neuen Beobachtungen durchaus stimmt. Uebrigens kann man die Methode des Wogoxydirens von Stickstoff behufs Gewinnung des neuen Körpers auch mit der Methode der Nitridbildung combiniren, indem man atmosphärischen Stickstoff erst über rothglühendes Magnesium leitet und das rückständige Gas dann mit Sauerstoff gemischt der Einwirkung elektrischer Entladungen aussetzt.

Endlich kann man eine rein physikalische Abscheidung des neuen Luftbestandtheils herbeiführen, indem man die Atmolyse zu Hülfe nimmt. Man pumpt Luft durch ein langes System poröser Thonröhren, die in einem evacuirten Kasten liegen. Die specifisch leichteren Luftbestandtheile diffundiren in den Kasten, während der Aspirator nur etwa 2% von der gesammten angesaugten Luft enthält. Dieser Rückstand ist sehr reich an dem bisher unbekanntem Körper. Er wird nur noch durch Ueberleiten über glühendes Kupfer sauerstofffrei gemacht. Das Gas ist zwar noch nicht rein, aber specifisch so sehr viel schwerer als Stickstoff, daß der Versuch dafür den Beweis liefert, daß nicht etwa der Inductionsfunken oder das heiße Magnesium die Ursache der Bildung des neuen Körpers ist.

Die Existenz eines bisher unbekanntem Luftbestandtheils ist nach alledem nachgewiesen. Der

neue Körper wird von seinen Entdeckern Argon genannt (von $\alpha\rho$ und $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$ unthätig, inactiv).

Zur vollständigen Sicherstellung der erhaltenen Ergebnisse wurde noch der Versuch gemacht, aus chemischem Stickstoff das Argon darzustellen. Angenommen der chemische Stickstoff ist rein, so muß er durch Magnesium in der Hitze vollständig absorbiert und durch den Inductionsfunken bei Gegenwart von Lauge vollständig an den zugemischten Sauerstoff gebunden werden. Es gelang nun zwar beides nicht vollständig, einmal nicht, weil das Wasser, welches zum Abschlusse des Eudiometers diente, Argon aus Luft gelöst enthielt, das andere Mal nicht, weil dem Stickstoff etwas Luft beigemischt war. Aber der bei den Versuchen zurückbleibende Antheil an Gas machte nur 0.07 bis 0.11 Vol.=Proc. vom Stickstoff aus, während bei Luftstickstoff ungefähr 1 Vol.=Proc. Argon hinterbleiben würde.

Die Eigenschaften des Argons wurden in physikalischer wie chemischer Hinsicht studirt. Die Dichte des auf verschiedene Weise hergestellten Argons wurde für $N_2 = 14$ und $O_2 = 16$ zu 19.7 bis 20.6 gefunden. — Das Spectrum des Argons ist von W. Crookes näher untersucht worden. Es unterscheidet sich erheblich vom Spectrum des reinen Stickstoffs. Besonders charakteristisch sind zwei rothe Linien von geringerer Brechbarkeit als die rothen Wasserstoff- oder Lithiumlinien mit den Wellenlängen 696.56 und 705.64×10^{-6} mm. Uebrigens sind über fast das ganze Gesichtsfeld eine große Menge von Linien ausgebreitet. Diese Beobachtungen gelten für 3 mm Druck. Es liefert aber das Argon je nach dem Evacuirungsgrade der Geißler'schen Röhre zwei verschiedene Spectren, nämlich ein rothes und ein blaues; dieselben haben zusammen 199 Linien, wovon 26 beiden gemeinsam sind. Vielleicht ist Argon ein Gemisch zweier Gase. Mit dem Stickstoff hat das Spectrum des Argons keine Linien übereinstimmend. Deshalb ruft die Gegenwart schon geringer Stickstoffmengen eine sehr erhebliche Aenderung des Argonspectrums hervor. Läßt man durch solches stickstoffhaltiges Argon von Platinelektroden aus etwa 4 Stunden lang den Funken überschlagen, so verschwindet das Stickstoffspectrum und nur das des Argons bleibt sichtbar. — Die Löslichkeit des Argons in Wasser ist ungefähr $2\frac{1}{2}$

mal so groß, wie die des Stickstoffs. Regenwasser giebt beim Erhitzen ein Gasgemisch ab, das reicher an Argon ist, als die Luft. Die Ueberführung des Argons in flüssigen und festen Zustand ist A. Dlszewski gelungen und zwar im Cailletet'schen Apparate. Als Kühlmittel wurde flüssiges Aethylen unter vermindertem Drucke angewendet. Später kam ein besonderer Apparat in Benutzung, der mit verdunstendem flüssigen Sauerstoff erkaltet wurde. Die kritische Temperatur lag bei -119.8 bis -121.6° und der kritische Druck constant bei 50.6 Atm., was für die Einheitlichkeit des Argons spricht. Flüssiges Argon besaß beim Siedepunkte die Dichte 1.5 und erstarrte bei -191° zu einer eisähnlichen krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt -189.6° . — Aus der Geschwindigkeit des Schalls in einem Gase kann das Verhältniß der specifischen Wärme bei constantem Druck zu der bei constantem Volumen abgeleitet werden. Aus den Versuchen über die Schallgeschwindigkeit im Argon folgt, daß die gesammte kinetische Energie des Gases in der fortschreitenden Bewegung seiner Moleküle besteht und daß keine rotirende Bewegung der Moleküle oder Bewegungen der Atome im Molekül stattfinden können. Das oben genannte Verhältniß der specifischen Wärme wurde nämlich zu 1.61 gefunden, ein Werth, der dem für einatomige Gase berechneten (1.66) sehr nahe liegt. Die ganze Energie des Argons scheint also translatorisch zu sein.

Was das chemische Verhalten des Argons anlangt, so ist es den Entdeckern nicht gelungen, das Gas in irgend eine chemische Wechselwirkung mit Sauer- und Wasserstoff, den Halogenen, Phosphor, Schwefel, den Alkalimetallen, Alkalien und alkalischen Erden, Salpeter, Natriumsuperoxyd u. s. w. zu bringen. Es scheint also ein chemisch inactives Gas zu sein.

Es steht somit folgendes fest: Argon ist ein bisher unbekannter Bestandtheil der Atmosphäre (etwa 1 Vol.=Proc. des Luftstickstoffs), dessen Dichte bezogen auf H gleich rund 20 ist. Argon entsteht nicht durch Zersetzung oder Modification des Stickstoffs. Argon ist ein einatomiges Gas; ein solches kann keine Verbindung sein. Wahrscheinlich ist Argon ein Element, dessen Symbol mit A anzunehmen und

dessen Atomgewicht ungefähr 40 wäre. Argon besitzt keine chemische Verwandtschaft zu anderen Elementen.

J. Dewar macht darauf aufmerksam, daß bei -200° jedes Gas sich verflüssigt oder erstarrt. Luft scheidet dabei einen weißen festen Körper aus, der wahrscheinlich Argon ist. Möglich wäre nach Dewar, daß Argon nur ein allotropischer Stickstoff, etwa N_3 , wäre (vergleiche hierzu Sauerstoff O_2 und Ozon O_3).

R. Austen glaubt, daß sich die Besonderheiten des Bessemerstahls durch die Annahme einer Vereinigung des Argons mit Eisen erklären lassen; denn das aus dem Bessemerstahl ausgepumpte Gas enthält wohl Stickstoff, aber kein Argon, obwohl für 10 Tonnen Eisen ein Luftstrom durch die Birne geblasen wird, der fast 28 cbm Argon enthält.

R. Brauner macht Vorschläge zur Darstellung des Argons in größeren Mengen.¹⁾ Nach den Methoden der Entdecker gehört die Arbeit etwa einer Woche dazu, 1 Lit. Argon zu erhalten; das sind noch nicht 2 g. Auch die Diffusionsgeschwindigkeit (bei Argon 0.894, bei Sauerstoff 1 und bei Stickstoff 1.069) läßt sich deshalb nicht gut verwerthen, weil Argon zwar langsamer als die anderen Luftbestandtheile diffundiren müßte, wenn das Diffusionsgesetz allein zur Geltung käme, aber seiner Einatomigkeit wegen wahrscheinlich trotzdem verhältnißmäßig schnell die Poren der Membran durchdringt. Vielleicht läßt sich aber die große Löslichkeit des Argons im Wasser zu seiner Darstellung verwerthen. Bei dem 1870 von Mallet construirten Apparate wird stark gepreßte Luft durch Wasser gepumpt, worauf man die im Wasser gelöste Luft austreibt und abermals in Wasser einpreßt. Nach 8 maliger Wiederholung dieser Arbeit enthält das aus dem Wasser ausgetriebene und getrocknete Gas 97.3% Sauerstoff und 2.7% Stickstoff. Der letztere ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach Argon. Für die Argongewinnung verfährt man vielleicht noch besser so, daß man die Luft erst über rothglühendes Eisen leitet und dann in das Wasser den rohen Luftstickstoff einpreßt. Es wird sich überwiegend Argon auflösen. Von Gunz wird

1) Chem. News 71. 1895. p. 116.

zur Gewinnung von Argon aus Luft das Lithium empfohlen, da dasselbe schon unter Rothgluth den Stickstoff schnell und vollständiger als Magnesium bindet.¹⁾ Bringt man in eine mit Luftstickstoff gefüllte und einerseits mit einem Manometer verbundene Röhre ein eisernes mit Lithium beschicktes Schiffchen und erhitzt letzteres mäßig, so tritt alsbald Aufleuchten des Lithiums und Bildung eines nahezu vollständigen Vacuums in der Röhre ein. Füllt man die Röhre wiederholt mit frischem Luftstickstoff und erwärmt von neuem, so wird die Reaction immer schwächer, und das Vacuum unvollständiger. Man kann auf diese Weise schließlich die Röhre gänzlich mit Argon füllen. Wendet man dagegen chemischen Stickstoff an, so verändert sich das Vacuum, so lange das Lithium noch absorptionsfähig ist, in der Röhre nicht.

Nach Mendelejeff sind Elemente mit großem Atomvolumen (z. B. Caesium) chemisch sehr activ, solche mit kleinem Atomvolumen dagegen sehr inactiv, weil die Atome in letzteren dichter zusammengelagert sind und der chemischen Einwirkung wenig Raum gewähren. Letzteres wird wohl bei Argon der Fall sein, welches vielleicht allotropischer Stickstoff N_3 ist. (Hier sei an die in den Jahren 1881 bis 1886 gemachten Mittheilungen von G. S. Johnson über allotropischen Stickstoff erinnert, die allerdings von anderen Resultaten berichten, als hier mitgetheilt wurden. Jahrb. 23. 1887. S. 260—263). Mendelejeff ist übrigens der Meinung, daß Argon durch Mikroorganismen oder durch nascirenden Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Rhodium in chemische Reactionen einbezogen werden würde.

Ueber chemische Reactionen mit Argon berichtet Berthelot.²⁾ Ausgehend von der Thatsache, daß sich Stickstoff mit H zu Ammoniak, mit $H+H_2O$ zu Ammoniumnitrit und mit Kohlenwasserstoffen zu verschiedenartigen Verbindungen vereinigt, wenn man die dunkle elektrische Entladung zur Einwirkung bringt, stellte Berthelot ein Gemisch von Argon und Benzoldämpfen her, sperrte dasselbe über Quecksilber im Eudiometer ab und setzte nun das Gemisch der dunklen elek-

1) Compt rend. 120. 1895. p. 777.

2) Ebendas. p. 581.

trischen Entladung mit wechselndem Potential aus, regulirt durch einen Ruhmkorff'schen Apparat mit vibrirendem Conductor und hoher Spannung. Im Dunklen zeigte das Gas hierbei ein violettes Glühen. 10 cem Argon und einige Tropfen Benzol gaben bei 10 stündiger Einwirkung eines Stroms mit geringerer Spannung Verringerung des Volumens um 1 cem. Das Benzol wurde mit einem Tropfen Schwefelsäure absorhirt, dann frisches Benzol zugeführt und nun ein Strom mit hoher Spannung verwendet. Nach 3 Stunden wurde das Benzol wieder erneuert und in gleicher Weise fortgeföhren, so lange Volumenverminderung eintrat. Es hinterblieben nur noch 32% vom Anfangsvolumen. Das rückständige Gas besaß die folgende Zusammensetzung: 13.5 H + 1.5 Benzol + 17 Argon in 32 Vol. Das Reactionsproduct bestand aus einem gelben harzartigen Körper von charakteristischem Geruch, der beim Erwärmen flüchtige Producte entwickelte und einen kohleartigen Rückstand hinterließ. Die flüchtigen Producte färbten Lackmus blau, so daß also ein Alkali entstanden sein mußte. Ganz ähnlich verhält sich auch der reine Stickstoff. Berthelot macht schließlich noch die Bemerkung, daß wenn man $A = 42$ annimmt, dies gleich $1\frac{1}{3} \times 14$ (Atomgewicht des N) wäre und sonach sich Argon zu Stickstoff wie Ozon zu Sauerstoff verhält, mit dem Unterschiede, daß Argon und Stickstoff nicht in einander überführbar sind. — Weiter hat H. Moissan Versuche angestellt, eine Verbindung von Argon mit Fluor herzustellen.¹⁾ Es stellte sich aber heraus, daß eine solche weder bei gewöhnlicher Temperatur noch unter Einwirkung des elektrischen Funkens zu erhalten war.

Ueber das Spectrum des Argon liegen verschiedene Untersuchungen vor, von denen besonders die von Berthelot hervorgehoben sei.²⁾ Wie schon oben erwähnt, zeigte die mit Argon und Benzoldämpfen beschickte Röhre unter Einfluß der dunklen elektrischen Entladung im Dunklen ein violettes Glühen. Vermindert man aber die Menge des absorhirten Gases so, daß sie selbst nach langer Zeit einige Hundertel nicht übersteigt, so geht die dunkle schließlich in eine helle Entladung

1) Compt. rend. 120. 1895. p. 966.

2) Ebendas. p. 797.

über. Die Röhre fluorescirt erst violett, dann grün, schließlich blau. Das Spectrum zeigt namentlich eine gelbe und eine sehr glänzende grüne Linie; ferner zwei schwache violette Linien und namentlich in Roth und Orange eine Anzahl von Banden. Das auftretende Fluorescenzspectrum bei Atmosphärendruck scheint die Gegenwart von Kohlenwasserstoffverbindungen des Argons oder von Cyanwasserstoff anzudeuten, so daß elektrolytische Dissociation stattgefunden hätte. Uebrigens stimmen die Fluorescenzerscheinungen des mit Benzoldampf beladenen Argons und des Nordlichts überein. Vielleicht ist das Nordlicht demnach als eine unter dem Einflusse der atmosphärischen Electricität entstehende fluorescirende Argonverbindung zu erklären.

Ueber die Constitution des Argons und seine Stellung im natürlichen Systeme liegen außerordentlich zahlreiche Aussprachen vor, von denen wir die wichtigeren hier erwähnen. Zunächst weist F. Quincke¹⁾ darauf hin, daß es merkwürdiger Weise nicht zu genügen scheint, wenn man den Luftstickstoff über glühendes Magnesium leitet, daß vielmehr zur Reindarstellung noch die Einwirkung von Sauerstoff und elektrischen Entladungen nöthig zu sein scheint. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt der Stickstoffoxyde und des Argons. Diese Differenz beträgt bei N_2O_4 31.7, bei NO 13.4, bei N_2O 7.0 und bei Argon 2.6°. Macht man die Annahme, daß Argon ein einatomiges Element sei und zwar vom Atomgewichte 40, so würde man es als Gemisch eines leichteren Elements mit dem Atomgewicht 37 und eines schwereren Elements mit dem Atomgewicht 80 auffassen können. Ersteres wäre im natürlichen System zwischen Chlor und Kalium einzuschalten. — G. J. Stoney²⁾ vermuthet im Argon die Verbindung eines der noch unbekanntten Elemente, welche im periodischen Systeme zwischen Wasserstoff und Lithium liegen würden, etwa des Infrasaurestoffes oder Infrakohlenstoffes, d. h. der ersten Elemente aus der Reihe des O oder C, mit Wasserstoff. Diese Verbindungen würden ähnliche Reactionslosigkeit besitzen, wie die Paraffine. Es sei hierzu, wie zu mancher noch folgenden

1) Chemik. Ztg. 19. 1895. S. 557.

2) Chem. News 71. 1895. p. 67.

Anführung die Bemerkung gestattet, daß es doch wohl bedenklich ist, zu Liebe eines Systems, und sei es auch so vortrefflich wie das Mendelejeff'sche, die Existenz eines Elementes zu leugnen, welches nicht hinein passen würde. — Wiederholt wurde schon der Vermuthung gedacht, daß Argon eine allotropische Modification des Stickstoffs sei. Wie Dewar (S. 254), Mendelejeff (S. 252) und Berthelot (S. 253), so vertritt auch B. Brauner¹⁾ diese Ansicht und glaubt, die Moleküle des Stickstoffs und des Argons seien zu einander im Verhältnisse $N_2:N_3$ stehend. Im Widerspruche hierzu würde die von Rayleigh und Ramsay angenommene Einatomigkeit des Argons, wie die Thatsachen stehen, daß Stickstoff und Argon nicht in einander übergeführt werden können. Weiter hält J. H. Gladstone²⁾ auch für unwahrscheinlich, daß Argon ein Gemisch zweier Gase sei, da die für diese Anschauung besonders angeführten beiden Spectren des Argons eine sehr große Anzahl von Linien gemeinsam haben. Auch bietet die Einordnung des Argons ins natürliche System der Elemente nur dann Schwierigkeiten, wenn man sein Atomgewicht mit 40 annimmt. Setzt man es dagegen gleich 20, so tritt es an die Spitze von Gruppe VIII in Reihe 2 des Mendelejeff'schen Systems (vergl. Jahrb. 19. 1883. S. 274, 275). Die vorangehenden Glieder der Reihe sind N, O, F. Dieselben haben sehr niedrige Schmelzpunkte, was ganz eben so für das Argon gilt. Auch das kleine Atomvolumen des Argons stimmt für den angenommenen Platz im System. Die Glieder der achten Gruppe bilden bei hoch über ihrem Siedepunkte liegenden Temperaturen keine beständigen Verbindungen; vom Argon sind überhaupt keine bekannt. Auch die Atomgewichtsdifferenzen in Reihe 2 und 3 gestalten sich so, daß sie für Argon mit dem Atomgewicht 20 sprechen:

	Li = 7,	Be = 9.4,	B = 11,	C = 12,	N = 14,	O = 16,	F = 19,
Diff.:	2.4	1.6	1.0	2.0	2.0	3.0	
	A = 20,	Na = 23,	Mg = 24,	Al = 27.3,	Si = 28,		
Diff.:	3.0	1.0	3.3	0.7			
	Si = 28,	P = 31,	S = 32,	Cl = 35.5	u. f. w.		
Diff.:	3.0	1.0	3.5				

1) Chem. News 71. 1895. p. 79.

2) Nature 51. 1895. p. 389.

Freilich würde die Annahme von Gladstone mit der Einatomigkeit des Argons in Widerspruch stehen. Doch glaubt J. E. Reynolds¹⁾, daß in diesem Punkte vielleicht ein falscher Schluß seitens der Entdecker des Argons vorliegen könne. Es sei nämlich möglich, daß die Atome des Argonmoleküls so dicht aneinander lagerten, daß sie einen gemeinsamen Mittelpunkt hätten (!) und deshalb den einatomigen Character zu haben schienen. Uebrigens würde Argon in der achten Gruppe nur eins von den drei Elementen sein, die vermuthlich an diese Stelle gehörten. Zudem hat sich auch D. I. Mendelejeff selbst zu der in Rede stehenden Frage geäußert.²⁾ Wie schon erwähnt, spricht nur das Verhältniß der Wärmecapacität bei constantem Volumen und constantem Druck für die Einatomigkeit des Argonmoleküls, da sich dasselbe dem Werthe 1.66 nähert. Dieses Verhältniß beträgt aber z. B. bei den im Molekül sicher zweiatomigen Elementen Sauerstoff und Stickstoff ebenfalls 1.4, dagegen bei Chlor nur 1.3. Es scheint dieser Werth also mit abhängig zu sein von der chemischen Energie des Elements: nämlich mit wachsender Energie zu fallen, mit abnehmender zu steigen. Da nun Argon viel indifferenter als Sauerstoff oder Stickstoff ist, so ist es sehr erklärlich, wenn genannter Verhältnißwerth bedeutend höher als 1.4 ist. Ein Schluß auf eine Einatomigkeit des Argons läßt sich aber nicht daraus ziehen. Vielmehr kann das Argon recht wohl zweiatomig sein und dann das Atomgewicht 20 besitzen, in welchem Falle es so ins natürliche System einzureihen wäre, wie Gladstone angenommen hat. Noch wahrscheinlicher bleibt indessen für Argon die Formel N_3 . Hierfür spricht das gleichzeitige Vorkommen des Argons mit dem Stickstoff, dann die beinahe vorhandene Uebereinstimmung verschiedener Linien im Stickstoff- und Argonspectrum, ebenso die Inactivität des Argons und endlich die doch nicht ganz wegzuleugnende Thatsache, daß bei den von Rayleigh ausgeführten Versuchen, aus chemischem Stickstoff Argon herzustellen (S. 249), thatsächlich kleine Mengen von Argon erhalten wurden. Vielleicht läßt sich die Annahme, daß Argon condensirter

1) Nature 51. 1895. p. 486.

2) Chemif. Ztg. 19. 1895. S. 681.

Stickstoff sei, durch Einbringen von Bor oder Titan in Argon bei gleichzeitiger starker Erhitzung und lebhaftem Durchschlagen von elektrischen Funken beweisen. — Schließlich hat auch L. Storch für die Annahme, daß Argon condensirter Stickstoff sei, plaidirt.¹⁾ Wahrscheinlich entstehe das Argon in der Luft durch lange anhaltende Einwirkung des Lichts, da die elektrische Energie nicht im Stande sei, Stickstoff zu polymerisiren. Vermuthlich werde man auch bei Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure (siehe Jahrb. 27. 1891. S. 291) Argon erhalten. W. W. Andrews²⁾ hält übrigens auf Grund theoretischer Erwägungen das Argon für Supraberyllinm. — P. B. Bevan weist auf die bekannte Thatsache hin, daß die Jodmoleküle unter 1000° zweiatomig, über 1500° C dagegen einatomig sind. Vielleicht war bei der Temperatur, bei welcher die Dichte des Argons zu 19.9 (bez. auf $H = 1$) bestimmt wurde, die Dissociation nur zu 95% beendet, so daß noch 5% zweiatomige Moleküle zurückgeblieben waren. Für vollständige Dissociation würde sich das Atomgewicht demnach zu 37.9 ergeben und das Argon in die achte Gruppe des periodischen Systems fallen. Rayleigh bemerkt allerdings, daß Argon bei Abkühlung kein Anzeichen für Mehratomigkeit des Moleküls und beim Erhitzen kein Zeichen für Dissociation giebt. Er hat sich ferner entschieden gegen die Annahme ausgesprochen, daß Argon = N_3 sein könne und ebenso von Neuem constatirt, daß die Dichte des Argons bez. auf H nach neuen Versuchen Ramsays niemals den Werth 20 erreicht und also auch nicht 21 sein kann, wie die Formel N_3 verlangen würde. Auch würde N_3 keineswegs, wie Mendeleeff annimmt, sehr beständig, sondern im Gegentheil äußerst unbeständig, vielleicht explosibel sein müssen.³⁾

Während also die meisten Vermuthungen dahin gehen, daß Argon kein neues Element sei, sondern nur condensirter Stickstoff von der Formel N_3 , allerdings Vermuthungen nur, nicht bewiesene Thatsachen, haben sich nach der Entdeckung des Argons auch drei Gelehrte gemeldet, welche die Existenz des Argons als eines Elements vorhergesehen und vorhergesagt zu haben behaupten. Es ist

1) Chemif. Ztg. 19. 1895. S. 1010.

2) Chem. News 71. 1895. p. 235.

3) Nature 52. 1895. p. 127, 159.

dies Sedgwick, der auf sein im Jahre 1890 erschienenenes Werk *Force as an Entity* verweist; ferner C. J. Reed, welcher im Jahre 1885 in einer graphischen Wiedergabe der Beziehungen zwischen Werthigkeit und Atomgewichten der Elemente eine Gruppe von Elementen als noch nicht entdeckt angeführt hat, zu der zweifellos das Argon gehören soll; und endlich L. de Boisbaudran, welcher sich auf ein von ihm ausgearbeitetes, aber allerdings noch nicht veröffentlichtes neues System der Elemente beruft.¹⁾ Auf diese rein speculativen Betrachtungen einzugehen, würde keinen Zweck haben.

Schließlich sei auf die Versuche von G. Macdonald und A. M. Kellas verwiesen, welche bezweckten, das Argon als Bestandtheil des Organismus nachzuweisen.²⁾ Und zwar wurden hierzu stickstoffhaltige pflanzliche wie thierische Substanzen gewählt, mit ihnen eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ausgeführt und der erzeugte Stickstoff schließlich nach der Methode von Rayleigh und Ramsay auf Argon geprüft. Weder in Erbsen noch im Gewebe aus Mäusen wurde hierbei Argon gefunden, so daß es also entweder nicht vorhanden ist, oder nach der Methode von Dumas nicht frei gemacht wird.

Beim Kochen von Cleveit mit schwacher Schwefelsäure entweicht ein Gas, welches nach W. F. Hillebrand Stickstoff ist. Cleveit ist in der Hauptsache Bleiuranat, gemischt mit seltenen Erden; das Mineral soll etwa 2% Stickstoff entwickeln. Hillebrand will das Stickstoffspectrum erhalten, sowie das Gas durch den elektrischen Funken mit H verbunden und in Ammoniak umgewandelt haben. Diese Angaben erschienen W. Ramsay unwahrscheinlich. Er wiederholte daher die Arbeiten von Hillebrand und zwar in der Weise, daß er das aus Cleveit entwickelte Gas mit Sauerstoff mischte und den elektrischen Funken durchschlagen ließ. Durch Alkalien wurden die gebildeten Stickstoffoxyde weggelöst.³⁾ Es blieb ein Rückstand, der nur wenig Stickstoff enthielt, dagegen das Spectrum des

1) Chem. News 71. 1895. p. 139, 213. — Compt. rend. 120. 1895. p. 361, 1097.

2) Chem. News 71. 1895. p. 169.

3) Ebendas. p. 151, 176, 211, 248, 259. — Compt. rend. 120. 1895. p. 660, 662. — Nature 51. 1895. p. 586; 52. p. 7, 8.

Argons lieferte. Sonach wäre das Vorkommen von Argon in Mineralien constatirt. Auch W. R. E. Hodgkinson gewann durch Erhitzen von Euxenit (Titanat und Niobat von Yttrium und Uran) und Samarskit (Niobat von Yttrium, Uran und Eisenoxydul) im Vacuum auf Rothgluth bedeutende Gasmengen, offenbar Kohlenwasserstoffe. Durch Verbrennen mit Sauerstoff unter Absorption der Verbrennungsprodukte mit Kalilauge und Beseitigung des Sauerstoffüberschusses erhielt er einen gasförmigen Rückstand, dessen Spectrum dem des Argons sehr ähnlich war. — Ramsay selbst fand Argon in den Gasen auf, die in einem Eisenmeteorit von Augusta County, Virginia, Verein. St, eingeschlossen waren, außerdem aber auch sicher Helium, dessen Dichte er mit 3.88 angiebt. Das Spectrum des Cleveitgases zeigte aber noch eine Reihe von neuen Linien, die nicht dem Argon zukommen, sondern vielmehr, wie W. Crookes feststellte, fast genau mit denen des Heliums übereinstimmten. Im Sonnenspectrum sind einige Linien gefunden worden, die sich nicht mit solchen bekannter irdischen Stoffe identificiren lassen; man nahm deshalb ein auf der Erde nicht vorkommendes Element Helium als Ursache dieser Erscheinung an. Durch Ramsay wäre nun aber die Gegenwart von Helium in Mineralien unserer Erde nachgewiesen worden. Das Spectrum des atmosphärischen Argons zeigte übrigens drei Linien im Violett, die im Argon des Cleveits fehlen. Sonach scheint atmosphärisches Argon noch ein zweites bisher unbekanntes Element zu enthalten. J. N. Lockyer konnte in dem Gase aus Cleveit kein Argon nachweisen, wohl aber wurde von Thalen darin das Helium durch Spectralanalyse aufgefunden. Dieses Helium scheint specifisch kaum schwerer zu sein, als Wasserstoff, und kommt daher im natürlichen System vielleicht zwischen Wasserstoff und Lithium zu stehen. Der Cleveit entwickelt auch beim Erhitzen im luftleeren Raume große Mengen des Gases. Dasselbe enthielt Wasserstoff und Helium; Argon war aber wieder nicht darin aufzufinden. In gleicher Weise bestätigt P. T. Clève die Abwesenheit von Argon in dem Gase aus Cleveit, findet dagegen ebenfalls das Helium darin auf.¹⁾ Er hatte das Gas durch Erhitzen des Cleveits

1) Compt. rend. 120. 1895. p. 834.

mit Kaliumbisulfit dargestellt. B. Brauner¹⁾ machte die Beobachtung, daß Cerit (Hauptbestandtheil Cerfiliat) beim Erhitzen im Vacuum (für sich oder mit einem Sulfat gemischt) Gase entwickelt, welche in einer Geißler'schen Röhre ein außerordentlich reiches Linienspectrum zeigten. Aehnlich verhielten sich auch verschiedene böhmische Uranerze. Durch Ramsay ist festgestellt, daß Helium nach dem Wasserstoff das leichteste von allen Gasen ist, während Lockyer und Andere gezeigt haben, daß das sog. Helium- wie Argonspectrum das Spectrum eines Gasgemisches mit einem gemeinsamen Bestandtheil sein dürfte. Wahrscheinlich ist reines Argon N_3 und reines Helium H_3 . — Wurde Pechblende von Przibram in Vacuum erhitzt, so ergab sich ein Gas, das in einer Geißler'schen Röhre mit Aluminiumelektroden bei einem schwachen Strome ein blaviolettees, mit einem stärkeren Strome ein carmoisinrothes Licht ausstrahlte. Die spectralanalytische Untersuchung zeigte die charakteristische gelbe Linie D_3 , ferner 19 andere Linien, von denen drei dem Wasserstoff und nur eine rothe Linie zweifellos dem Argon zugehörten. Bei längerem Durchgang der elektrischen Entladung verschwanden zuerst die Heliumlinien, dann die des Wasserstoffs; dagegen tratt ein sehr schwaches Kohlenwasserstoffspectrum auf. Das Helium war also durch Aluminium absorhirt worden, was ebenfalls für das Verhältniß $He:H = A:N$ sprechen soll. — M. Elève²⁾ fand die Dichte des Heliums zu 0.139 bezogen auf Luft, oder 2.02 bezogen auf Wasserstoff.

Nach C. Runge und F. Paschen leiden die Messungen der Wellenlängen, welche Crookes und Thalén mit dem Spectrallinien des Gases aus Cleveit angestellt und die sie zur Annahme des Vorhandenseins von Helium geführt haben, an dem Fehler, daß sie in nicht berechtigter Weise von den genauen durch Rowland für die Heliumlinien festgestellten Wellenlängen abweichen.³⁾ Runge und Paschen stellten zunächst fest, daß die helle gelbe Linie des Cleveitgases, die für D_3 des Sonnenspectrums (herrührend vom Helium) angesehen

1) Chem. News 71. 1895. p. 271.

2) Ebendas. p. 283.

3) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 997.

wurde, aus zwei Linien besteht, einer sehr hellen und einer schwächeren. Die hierfür ermittelten Werthe der Wellenlängen stimmen mit denen der Heliumlinie nicht überein. Es müßte nun erst bewiesen werden, daß diese Abweichungen wirklich auf Versuchsfehlern beruhen, und daß weiter auch D_3 des Sonnenspectrums aus zwei Linien besteht. Vorläufig muß die Existenz des Heliums im Cleveitgase als nicht bewiesen angesehen werden. Endlich hat N. Lockyer¹⁾ 18 Mineralien im Vacuum erhitzt und das Spectrum der hierbei entwickelten Gase untersucht. Es wurden gegen 60 Linien beobachtet, die nicht mit bisher bekannten Linien irdischer Stoffe übereinstimmen. In jedem Falle liegt ein Gemisch verschiedener Gase vor. Merkwürdiger Weise fallen eine größere Anzahl Linien mit solchen zusammen, die im Lichte der weisen Sterne des Orions und der Sonnenschromosphäre gefunden wurden.

Nach alledem scheint die Existenz von Argon und noch vielmehr die von Helium in Mineralien zweifelhaft zu sein.

Ueber die wichtigsten, während des Druckes erschienenen Mittheilungen über Argon und Helium siehe den Nachtrag am Schlusse des Bandes.

Strontium.

Atomgewicht des Strontiums. — Nach J. W. Richards²⁾ verdienen die bisherigen Bestimmungen des Strontiumatomgewichts kein Vertrauen. Während dasselbe gewöhnlich ausgehend vom Strontiumchlorid bestimmt wurde, nahm Richards das Strontiumbromid als Grundlage für seine Untersuchungen, welches er auf 6 verschiedene Weisen herstellte. Das Salz wurde mit Silbernitrat gefällt und die Menge des erhaltenen Bromsilbers wie der Silbergehalt des Bromids ermittelt. Die Arbeit war im Ganzen analog der zur Bestimmung des Atomgewichts von Barium (Jahrb. 30. 1894. S. 268). Wurde $Ag = 107.93$ und $Br = 76.955$ gesetzt, so ergab sich das Atomgewicht des Strontiums aus den 15 sichersten Ver-

1) Compt. rend. 120. 1895. p. 1103.

2) Ztschr. f. anorgan. Ch. 8. 1895. S. 253.

suchen im Mittel zu 87.664 für $O = 16$ oder 87.44 für $O = 15.96$ (nach L. Meyer $Sr = 87.3$) oder 87.01 für $O = 15.88$.

Stickstoffstrontium. — In ganz ähnlicher Weise wie das Baryumnitrid (Jahrb. 30. 1894. S. 270) stellte Maquenne¹⁾ auch das Stickstoffstrontium her. Dasselbe besitzt die Formel $Sr_3 N_2$ und also die Constitution $Sr = N - Sr - N = Sr$. Wird das Strontiumnitrid im Kohlenoxydstrom auf Rothgluth erhitzt, so geht Stickstoff fort; als Rückstand bleibt vorwiegend Strontian, gemischt mit Strontiumcarbonat, Kohle und etwas Strontiumcyanid, sowie Eisen als Verunreinigung. Da das Strontiumnitrid minder beständig als Stickstoffbaryum ist, eignet es sich auch weniger als Ausgangsmaterial für Cyanid-fabrication.

Kohlenstoffstrontium. — Ähnlich wie Calciumcarbid (siehe später) hat H. Moissan²⁾ auch Kohlenstoffstrontium erhalten, indem er ein Gemisch aus Strontian und Zuckerkohle in seinem elektrischen Ofen (Jahrb. 29. 1893. S. 316) erhitzte. Das Strontiumcarbid hat die Dichte 3.19 und gleicht im übrigen in seinen Eigenschaften den Carbiden des Calciums und Baryums.

Strontiumoxyd und -hydroxyd. — Das Brennen von Strontianit soll nach A. Nord erst erfolgen, nachdem der gemahlene Strontianit mit Sägespähnen und einem Klebmittel vermischt und das Gemisch zu Ziegeln geformt worden ist.³⁾ Ganz ähnlich verarbeitet die Dessauer Actien-Zuckerrefinerie den auf den Filterpressen erhaltenen, wesentlich aus $SrCO_3$ bestehenden Schlamm, indem sie ihn mit Sägespähnen und Theer zu Ziegeln formt und diese in einem Ofen mit Gasfeuerung brennt (D. R. P. 24085). In beiden Fällen soll die Brenntemperatur nicht höher sein als die des Kalks ($925^{\circ}C$). Das Strontiumoxyd, auch Strontian genannt, erhält man durch Erhitzen von Nitrat oder Carbonat auf hohe Temperaturen. H. Leplay⁴⁾ schlägt zum Brennen des Carbonats eine stehende cylindrische Retorte vor, in welcher

1) Compt. rend. 114. 1892. p. 220.

2) Ann. Chim. Phys. 4. 1895. p. 136.

3) Chem. Ind. 8. 1885. S. 141.

4) Ebendas. 6. 1883. S. 336.

man zunächst große Stücke von Strontianit auf Rothgluth erhitzt. Nach einiger Zeit entleert man den Cylinder in einen darunter liegenden Schacht und läßt in letzteren überhitzten Wasserdampf eintreten. Ist der Schacht in solcher Weise nach und nach gänzlich gefüllt, so kann man nunmehr in die Retorte geeignet geformte Massen aus gefällttem Strontiumcarbonat bringen; die Formstücke zerbrechen jetzt bei ihrer Ueberführung in den Schacht nicht mehr, da dieser ja schon vorgefüllt ist. Aus dem unteren Theile des Schachtofens zieht man den Strontian ab, während man im gleichen Maaße oben aus dem Cylinder nachfüllt. Auf solche Weise soll es möglich sein, die Strontianabfälle der Zuckersabriken zu verarbeiten (D. R. P. 30327). Die Hauptmasse der technisch erzeugten Strontiumpräparate, namentlich des Strontiumhydroxyds, wird nämlich in der Zuckerindustrie zur Fällung von Strontiumsaccharat benutzt (vgl. Jahrb. 21. 1885. S. 386, 388). Das Saccharat wird dann meist mit Kohlensäure zersetzt, wobei sich pulveriges Strontiumcarbonat ausscheidet. Dieses muß dann wieder auf Strontian oder Strontianhydrat verarbeitet werden. Wählt man hierzu das Brennen, so muß man eben das pulverige Carbonat erst in Formen bringen, die das Brennen zulassen. Uebrigens wird nach J. T. Conroy¹⁾ das Strontiumcarbonat erst von 1050° an langsam zersetzt, so daß eine ziemlich lange Brenndauer nöthig ist.

Die Darstellung des Strontiumhydroxyds geht entweder vom Cölestin SrSO_4 oder vom Strontianit SrCO_3 oder endlich von den Rückständen des Strontianverfahrens der Zuckersabriken aus. Die gewöhnliche Methode der Verarbeitung von Strontiumsulfat wird durch die Gleichungen (1) $\text{SrSO}_4 + 4\text{C} = 4\text{CO} + \text{SrS}$ und (2) $\text{SrS} + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + \text{Sr}(\text{OH})_2$ wiedergegeben. K. Ziomczynski will, wie bei Erzeugung von Barythydrat (Jahrb. 30. 1894. S. 275), das Sulfid durch überhitzten Wasserdampf zersetzen. J. Bolton schlägt dagegen vor, das nach (1) durch Erhitzen von Cölestin mit Kohle erhaltene Strontiumsulfid mit kochendem Wasser auszulaugen, wobei bereits theilweise Hydroxyd entsteht: $2\text{SrS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{Sr}(\text{SH})_2$, und das Hydroxyd durch Ab-

1) Chem. Ztg. 15. 1891. Rep. S. 78.

kühlen der heißen Lauge zum Auskrystallisiren zu veranlassen.¹⁾ Die Mutterlauge soll dann mit Kohlensäure gefällt werden wobei sich Strontiumcarbonat abscheidet. Das Filtrat von diesem Niederschlag endlich muß noch mit Ammoniumcarbonat fertig gefällt werden, wobei Schwefelammon als auf Ammoniak zu verarbeitendes Nebenproduct entsteht. — C. F. Claus²⁾ empfiehlt, die heiße Lösung des Schwefelstrontiums mit heißer concentrirter Kalilauge (Abfallproduct der Gewinnung von Schwefelzink aus Galmei) zu versetzen: $\text{Sr}(\text{SH})_2 + \text{KOH} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + 2\text{KSH}$. Beim Erkalten soll Strontiumhydroxyd auskrystallisiren; die Mutterlauge soll wieder zur Fällung von Zinksulfid verwendet werden (D. R. P. 26481). Oder man soll die Schwefelstrontiumlösung mit Barytwasser in der Hitze versetzen: $\text{Sr}(\text{SH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{SH})_2$. Beim Erkalten soll Strontiumhydrat auskrystallisiren. Auch der Zusatz von Schwefelbaryum oder Schwefelnatrium zur Schwefelstrontiumlösung soll die Bildung von Strontianhydrat begünstigen, was nicht wahrscheinlich ist. In allen Fällen enthält allerdings die Mutterlauge noch $\text{Sr}(\text{SH})_2$; man soll dieselbe mit Kohlenstaub zur Trockne dampfen, den Rückstand glühen und mit Wasser ausziehen; aus dem Filtrate krystallisirt dann von neuem $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (D. R. P. 27159). W. M o o d y³⁾ will die Lösung von Schwefelstrontium mit Natronlauge kochen, das Hydroxyd auskrystallisiren lassen und die Schwefelnatrium haltende Mutterlauge durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium umwandeln. F. K o n t h e r⁴⁾ hält für richtig, den Cölestin erst mit Kochsalz oder Chlorkalium zu schmelzen, worin sich das Strontiumsulfat angeblich auflöst, während die Verunreinigungen ungelöst bleiben. Die klare Lösung wird abgeseigt, nach mäßigem Erkalten mit kohlenstoffhaltigen organischen Stoffen innig gemischt und hierauf im Flammofen mit reducirender Flamme der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt. Man kann auch die feurig flüssige Schmelze direct in Bessmerapparaten mit Wasserdampf und reducirenden Gasen behandeln. In beiden Fällen wird das Reactionsproduct schließ-

1) Chem. Ind. 6. 1883. S. 160.

2) Dingl. pol. J. 253. 1884. R. 82.

3) Chem. Ind. 7. 1884. S. 219.

4) Ebendas. 8. 1885. S. 176.

lich ausgelaugt, jedoch so, daß nur das Alkalichlorid gelöst wird, das Hydroxyd dagegen als Rückstand bleibt (D. R. P. 31356). In mancher Beziehung ähnlich ist auch die für Darstellung von Barythydrat schon beschriebene (Jahrb. 30. 1894. S. 275), aber auch für Gewinnung von Strontiumhydroxyd verwendbare Methode von H. E. Pattinson. — Nach E. F. Trachsel¹⁾ soll die nach Gleichung (1) erhaltene Reaktionsmasse mit Wasser und Dampf ausgelaugt und die Dichte der Lösung bis auf 1.12 gebracht werden. Man läßt jetzt absetzen und darnach die klare Lösung in ein Fällungsgefäß fließen, in welches man Natrium zur Lösung giebt: $\text{SrS} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr(OH)}_2 + \text{NaSH}$ oder $\text{SrS} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Sr(OH)}_2$. Nach der Abkühlung zieht man vom ausgeschiedenen Hydroxyd ab und concentrirt bis zu $D = 1.15$. Beim Erkalten soll jetzt der letzte Rest von Hydroxyd auskrystallisiren. Die rohen Krystalle werden nun in einer Muffel unter Luftzutritt langsam erhitzt, wobei Schwefeleisen und Schwefelstrontium oxydirt werden: $2\text{FeS} + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$; $\text{SrS} + 4\text{O} = \text{SrSO}_4$. Man laugt die Rückstände abermals mit kochendem Wasser aus, läßt absetzen und zieht die klare Lauge ab, welche beim Erkalten Sr(OH)_2 ausscheidet; diese Krystalle werden noch centrifugirt. Die Schwefelnatriumlösungen, welche als Ablaugen erhalten werden, sättigt man nach gehöriger Concentration mit Kohlensäure: $2\text{NaSH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Der Schwefelwasserstoff wird auf Schwefelsäure, die Soda auf Lauge verarbeitet (D. R. P. 36057). Das ganze Verfahren dürfte, wie viele andere in Vorschlag gebrachte Methoden, ziemlich theuer sein.

Besondere Methoden der Gewinnung der Hydroxyds aus dem Sulfat sind die folgenden. J. Lohße²⁾ will Cölestin mit rohem Baryt und Wasser innig mischen, das Gemisch trocknen und glühen und die Rückstände dann mit Wasser auslaugen: $\text{SrSO}_4 + \text{BaO} = \text{BaSO}_4 + \text{SrO}$ (D. R. P. 21156). — E. F. Claus³⁾ erhitzt das Schwefelstrontium mit einer Lösung von Bittersalz, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben worden ist: $\text{Sr(SH)}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{SrSO}_4 + \text{MgO} + 2\text{H}_2\text{S}$. Das

1) Dingl. pol. J. 265. 1887. S. 318.

2) Chem. Ind. 6. 1883. S. 74.

3) Ebendas. 7. 1884. S. 287.

Gemisch von SrSO_4 und MgO soll dann entweder mit Kohlen- säure bei Gegenwart von Wasser gesättigt: $\text{SrSO}_4 + \text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3 + \text{MgSO}_4$ oder mit Kohle geglüht und dann ausgelaugt werden. Sollte es nicht billiger sein, den Strontianit direct mit Magnesia oder Bittersalz zu mischen? — E. A. M e b u s und J. B. de C a s t r o empfehlen, feingepulverten Strontianit mit Ammoniumcarbonat umzusetzen und das als Nebenproduct entstehende Ammonsulfat auf Ammoniak zu ver- arbeiten. — In den beiden letzten Fällen resultirt zunächst Strontiumcarbonat. Die Darstellung von Strontium- hydroxyd aus Strontiumcarbonat hat ebenfalls tech- nische Bedeutung. Es sei zuerst an das Verfahren von H. L e p l a y erinnert, dessen Anwendung auf Baryumcarbonat be- reits geschildert wurde (Jahrb. 30. 1894. S. 276). Auf die Verarbeitung von Strontiumcarbonat kommt es fast immer auch da an, wo Rückstände aus Zuckersabriken aufzuarbeiten sind. Nach E. v. Lippmann und G. Lunge verfährt man hierbei in folgender Weise.¹⁾ Die Rückstände werden zunächst geglüht, dann ausgelaugt. Die Lauge enthält Sr(OH)_2 . Aber auch in den Rückständen findet sich noch Strontium und zwar wahrscheinlich in Form des nicht brennbaren Silicats, Alumi- nats, Phosphats u. s. w.; daneben freilich auch viel Kalk, Eisen- oxyd und Thonerde. Die Rückstände werden deshalb mit con- centrirter, schwefelsäurefreier Salzsäure übergossen. Nachdem das Aufbrausen vorüber und das Ganze erkaltet ist, hat man eine gallertartige Masse vor sich (Folge der Abscheidung von Kieselsäure). Diese preßt man unter Nachwaschen aus und er- hält eine Chloridlösung, aus der Chlorstrontium in großen Mengen auskrystallisirt. Man kann die Lösung zur Trockne dampfen und den Rückstand auf etwas mehr als 100° erhitzen. Kieselsäure, Eisen- und Thonerdesalze werden hierdurch unlös- lich und beim Ausziehen mit Wasser gehen nur SrCl_2 und CaCl_2 in Lösung. Die Lösung wird mit Soda gekocht; die sich ausscheidenden Carbonate trocknet und brennt man. Durch Ausziehen der gebrannten Masse mit Wasser geht fast nur Sr(OH)_2 in Lösung. Uebrigens kann man das Strontium aus seinen Salzlösungen auch durch Glaubersalz niederschlagen und

1) Dingl. pol. J. 259. 1886. S. 90.

das erhaltene Sulfat durch Kochen mit Sodalösung aufschließen. — E. F. Claus schlägt dagegen vor, die Chlorstrontiumlösung in der Hitze mit Barythydrat zu versetzen; beim Erkalten soll nur $\text{Sr}(\text{OH})_2$ auskrystallisiren, während Chlorbaryum in Lösung bleibt. — Die von H. Taquet angegebene elektrolytische Gewinnungsmethode von Barythydrat soll auch für Darstellung von Strontiumhydroxyd brauchbar sein (Jahrb. 30. 1894. S. 276).

Ueber Strontiumhydroxyd und seine Hydrate liegen Arbeiten von E. Scheibler, E. Heyer, R. Finkener, Lescoeur und W. Müller-Erzbach vor.¹⁾ Wie es scheint, existiren die folgenden Hydrate des Strontians: $\text{SrO} + 1\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$; ferner $\text{SrO} + 2, 8$ und $9\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 1, 7$ und $8\text{H}_2\text{O}$. Das Strontiumhydroxyd $\text{Sr}(\text{OH})_2$ zersetzt sich erst in heller Rothgluth, während $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ schon bei 100° sein Wasser verliert und bei schwacher Rothgluth in SrO übergeht. Das gewöhnliche krystallisirte Strontiumhydroxydhydrat ist $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Wird dasselbe in einer reinen Wasserdampfathmosphäre von 16 mm Spannung auf 50° erhitzt, so geht es in das Dihydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ über. — Interessant ist auch das Verhalten des Hydrats und Dihydrats gegen Kohlensäure. Strontianmonohydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nimmt zwischen 20 und 140° trockne Kohlensäure gar nicht, feuchte nur spurenweise auf. Dagegen wird das Dihydrat $\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ schon durch trockne Kohlensäure völlig in das Carbonat verwandelt.

Strontiumchlorid. — Die zur Herstellung von Chlorbaryum angegebene Methode von F. Muck (Jahrb. 30. 1894. S. 278) soll auch zur Gewinnung von Chlorstrontium anwendbar sein. Häufiger benutzt ist indessen der Weg, bei welchem aus Cölestin zuerst Schwefelstrontium dargestellt und dieses dann in Chlorid umgewandelt wird. B. Wackenroder will dies in folgender Weise thun (D. R. P. 28062).²⁾ Das Schwefelstrontium wird in Wasser gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge Chlorcalcium versetzt. Hierauf leitet man Kohlensäure ein, wobei Calciumcarbonat ausfällt und

1) Berl. Ber. 19. 1886. S. 1973, 2684, 2958, 3222. — 20. 1887. S. 1628. — Bull. Soc. Chim. (N. S.) 46. 1886. p. 691.

2) Chem. Ind. 7. 1884. S. 251.

Chlorstrontium in Lösung geht: $\text{SrS} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{SrCl}_2$. Das Chlorstrontium läßt man dann aus der Lösung auskrystallisiren; oder man fällt es mit kohlensaurem Ammon und zersetzt das Filtrat vom SrCO_3 mit Kalk, wobei man NH_3 und Chlorcalcium erhält.

Wie Adrian hervorhebt ¹⁾, ist es fast unmöglich, Strontiumsalz barytfrei zu erhalten, was in Hinblick auf die pharmaceutische Verwendung nicht unbedenklich ist. Mit dem schärfsten Reagens auf Barytsalze, mit Kieselflußsäure, geben Strontiumsalze noch Niederschläge von Kieselfluorbaryum, die mit Kaliumbichromat keine Ausscheidung mehr liefern. In Gemeinschaft mit Bougarel schlägt Adrian vor, das Barytsalz mit Calciumsulfat zu fällen, welches eher auf Baryum- als auf Strontiumsalze einwirkt. Aber freilich muß das Strontiumsalz dann noch durch Umkrystallisiren vom Kaltsalze befreit werden. Barthe und Falières ²⁾ wollen dagegen zur Gewinnung von reinem Strontiumchlorid den folgenden Weg einschlagen. Man löst natürliches Strontiumcarbonat in der theoretisch nicht ganz ausreichenden Menge von 20 procentiger Salzsäure und gießt die Lösung vom Absatz ab. Hierauf fügt man einen kleinen Ueberschuß von Ammoniak hinzu, um Eisen und Thonerde zu fällen. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure übersättigt, worauf man absetzen läßt und decantirt. Der Niederschlag von Strontiumsulfat wird durch Decantiren mit 1—2 procentiger Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen; Kalk und Magnesia werden auf diese Weise beseitigt. Hierauf übergießt man den Rückstand mit einem Ueberschusse einer zehnprocentigen Lösung von Ammoniumcarbonat oder Pottasche und digerirt unter häufigem Umschütteln zwei Tage lang. Das SrSO_4 geht in SrCO_3 über, während BaSO_4 unverändert bleibt. Der Rückstand wird gründlich ausgewaschen und darauf mit Salzsäure übergossen. Die saure Chlorstrontiumlösung läßt man 24 Stunden stehen, um gelöste Spuren von BaSO_4 zum Absetzen zu bringen. Man filtrirt durch ein mit HCl ausgewaschenes Filter und setzt zu je 1 Lit. des Filtrats 200 g Salzsäure mit $D = 1.17$, worauf mit 2—3 g gefälltem Stron-

1) Chem. Ztg. 16. 1892. S. 461.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 7. 1892. p. 104, 473.

tiumsulfat (welches Spuren von BaSO_4 enthalten darf) einige Stunden geschüttelt wird. Es löst sich 2.5 g SrSO_4 auf 1000 g Lösung, welches Salz sich aber sofort mit etwa noch vorhandenen BaSO_4 umsetzt. Man filtrirt schließlich ab und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man im dreifachen Wassergewicht, läßt 24 Stunden stehen, filtrirt vom ausgeschiedenen SrSO_4 ab und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Das wiederholte lange Stehenlassen ist nöthig, damit die Niederschläge dicht und abfiltrirbar werden.

Strontiumbromid. — Nach J. Casthelaz¹⁾ wird Strontiumbromid zur Behandlung von Dyspepsie, Nierenkrankheiten und Epilepsie empfohlen. Es muß zu diesem Zwecke jedoch frei von giftigen Barytsalzen sein. Zu diesem Zwecke soll man 100 Theile Bromammonium, 2 Theile schwefelsaures Ammon und 150 Theile krystallisirten Strontian (soll jedenfalls heißen: Strontianhydrat) lösen und erhitzen, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Im günstigen Falle verläuft die Reaction nach der Gleichung $\text{Sr(OH)}_2 + \text{Ba(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{Br} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{SrBr}_2 + \text{BaSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wäre nach der Reaction noch Baryum vorhanden, so müßte man nochmals mit Lösung von Ammonsulfat kochen; bei Ueberschuß von Strontiumhydroxyd müßte mehr Bromammonium zugesetzt werden u. s. w. Auch kann man Sr(OH)_2 durch CO_2 fällen. Aus der Lösung von SrBr_2 krystallisirt dieses Salz in langen Nadeln mit $6\text{H}_2\text{O}$ aus. Es schmilzt beim Erwärmen zunächst im Krystallwasser; bei höheren Temperaturen wird es wasserfrei. In Wasser ist es leicht, in Alkohol wenig löslich. — Auch mit der Herstellung von reinem Strontiumbromid hat sich E. Barthe beschäftigt.²⁾ Er löste das Bromstrontium des Handels in siedendem 95 procentigem Alkohol bis zur Sättigung auf, ließ erkalten und absetzen, decantirte und filtrirte durch ein Doppelfilter und erhielt so ein Filtrat, das baryumfreies Chlorstrontium neben etwas Chlorcalcium enthielt. Nach Fonzes-Diacon lösen 100 g Alkohol 64.5 g Strontiumbromid und zwar fast gleichmäßig bei allen Temperaturen. Die Dichte der Lösung ist 1.21 bei 0°. Aus gesättigten Lösungen krystallisirt beim Stehen ohne

1) Chem. Ztg. 16. 1892. Rep. S. 20.

2) Ebendas. S. 93. — 19. 1895. Rep. S. 38.

Verdunstung die Verbindung $2r\text{SBr}_2 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aus — Wie schon erwähnt (S. 261) hat J. W. Richards das Strontiumbromid als Material zur Ermittlung des Atomgewichts von Strontium benutzt. Er stellte die folgenden Eigenschaften des Salzes fest. Es krystallisirt nach der Formel $\text{SrBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. Im Exsiccator verliert es bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Krystallwasser. Bei 630° wird es entwässert und geschmolzen, jedoch unter Bromverlust, den man durch Ueberleiten von HBr ersetzen kann. Das wasserfreie Bromid ist noch hygroskopischer als das krystallisirte. Gegen Phenolphthaleïn und Methylorange reagirt es neutral, Trocknen läßt sich wasserfreies Salz ohne Bromverlust in der Platinschale über directer Flamme. Von geringen Mengen Chlorcalcium und Chlorbaryum soll es durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sein.

Strontiumcarbonat. — Nach J. Bolton (D. R. P. 21588) ¹⁾ entsteht Strontiumcarbonat und Ammoniumcarbonat, wenn man angefeuchteten fein gemahlener Cölestin mit solchen Hochfengasen in Berührung bringt, deren wesentliche Bestandtheile Kohlensäure und Ammoniak sind: $\text{SrSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SrCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das schwefelsaure Ammoniak wird durch Auslaugen entfernt. — Ebenfalls auf trockenem Wege will R. Lieber die Arbeit beginnen, indem er aus SrSO_4 zunächst SrS und SrCl_2 darstellt und in die Lösung des letzteren die Hochfengase leitet (vgl. Jahrb. 30. 1894. S. 282). D. Urquhart und W. A. Rowell (D. R. P. 26241) ²⁾ schlagen vor, den Cölestin zuerst behufs Beseitigung von Eisen und Thonerde mit Schwefelsäure auszulaugen, den Rückstand aber mit einer Mischung aus Glaubersalz und Soda zu kochen. Hierbei entsteht ein Gemisch aus $\text{SrCO}_3 + \text{SrSO}_4$, welches man mit überschüssiger Soda verschmelzen soll. Nach dem Auslaugen hinterbleibt Strontiumcarbonat, während die Lauge das wieder verwendbare Gemisch von Soda und Glaubersalz enthält. Ein ziemlich umständliches und kostspieliges Verfahren, an dem nichts neu ist. — H. Grouven (D. R. P. 23719) ³⁾ mischt Cölestin, Kalium- und Magnesiumsulfat und Steinkohlenpulver und

1) Chem. Ind. 6. 1883. S. 74.

2) Dingl. polyt. J. 252. 1884. S. 332.

3) Chem. Ind. 6. 1883. S. 318. — 8. 1885. S. 50.

stampft das Gemisch in gußeiserne Tiegel ein. Diese Tiegel will er 2 $\frac{1}{2}$ Stunde bei Luftabschluß in einem mit Generatorgas geheizten Tiegelofen erhitzen, wobei sich „Sulfuretmasse“ ergibt, d. h. ein Gemisch aus $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrS , MgO und K_2S . Diese Masse soll in einer Batterie von Dampfkästen mit kochendem Wasser ausgelaugt und die Lauge in Siedehitze mit Kohlensäure gefällt worden. Es scheidet sich SrCO_3 aus, welches man nach der Filtration auspreßt. Aus dem Filtrat soll sich durch Eindampfen und Auslaugen des Rückstands 96 procentige Pottasche gewinnen lassen. B. Wackenroder schlägt vor, das aus Melassen u. s. w. gefällte Baryumsaccharat mit Kaliumsulfat zu kochen, wobei schwefelsaurer Baryt ausfällt und Kaliumsaccharat entsteht. Die Lösung des letzteren soll man mit Cölestinpulver kochen und gleichzeitig Kohlensäure einleiten, was zur Fällung von Strontiumcarbonat führt, während Kaliumsulfat in Lösung geht (D. R. P. 30205). A. Wendtland¹⁾ (D. R. P. 38013) löst die Strontianrückstände der Zuckersabriken in Salzsäure und fällt durch Kalk Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde aus. Als Filtrat ergibt sich hierauf eine Lösung von Chlorstrontium und Chlorbaryum, welche nach geeigneter Concentration Chlorstrontium auskrystallisiren läßt. Dieses soll dann nochmals gelöst und mit Ammoniak und Kohlensäure gefällt werden, was 90—98 procentiges Strontiumcarbonat ergibt. D. Sidersky und H. Probst (D. R. P. 22140) wollen dagegen die beim Löschen des gebrannten Strontiums hinterbleibenden Rückstände durch Lösen in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure, sowie durch Kochen des ausgefallenen Strontiumsulfats mit Sodaauflösung in verwerthbares Carbonat überführen. Sollte durch zu starken Schwefelsäurezusatz auch CaSO_4 entstanden sein, so müßte dieser durch warme Lösung von schwefelsaurem Ammoniak gewaschen werden.

Strontiumsulfat. — In ähnlicher Weise wie das krystallisirte Baryumsulfat hat A. Sorgeu auch krystallisirtes Strontiumsulfat hergestellt (vgl. Jahrb. 30. 1894. S. 282)²⁾, welches vollständig dem natürlichen Cölestin gleicht. — W. Ostwald und W. Bantisch haben festgestellt, daß die Löslich-

1) Dingl. pol. J. 263. 1887. S. 96. — 249. 1883. S. 126.

2) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 29. 1884. S. 52.

keit solcher Salze, welche in reinem Wasser fast unlöslich sind, durch Säuren proportional den Affinitätsconstanten gesteigert wird. Säuren sättigen sich mit Strontiumsulfat bei 20° nur sehr langsam, immerhin in etwa 24 Stunden vollständig. 1 Lit. Wasser löst 160 mg SrSO_4 . Die Löslichkeit in Säuren steigt, wenn bei gleicher Säuremenge der Wassergehalt zunimmt; bei größerer Concentration ist die Salpetersäure ein besseres Lösungsmittel als die Salzsäure.

Phosphat und Arsenat. — L. Barthe hat mehrere Strontiumphosphate beschrieben.¹⁾ Gießt man eine ammoniakalische Lösung von 90 g kryst. Natriumphosphat in eine ammoniakalische Lösung von 100 g kryst. Chlorstrontium, so scheidet sich das Salz $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ aus, ein colloïdaler Niederschlag von bläulicher Farbe, der bei 100° getrocknet ein glasiges Aussehen annimmt und sehr hart ist. Die angewendeten Lösungen müssen carbonatfrei sein. Gießt man eine schwachsaure Lösung von 70 g kryst. Chlorstrontium zu einer sehr schwachsauren Lösung von 100 g kryst. Natriumphosphat bei Temperaturen unter 50° und läßt einige Stunden stehen, so bekommt man einen krystallinischen Niederschlag von SrHPO_4 . Wird endlich ein Ueberschuß dieses Salzes 24 Stunden lang mit verdünnter Phosphorsäure digerirt und das Filtrat der freiwilliger Verdunstung überlassen, so krystallisirt nach etwa 1½ Monaten ein Salz $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, welches kugelförmige Massen bildet. — A. Soly hat durch Vermischen von 1 Aequ. gewöhnlichem phosphorsaurem oder arsensaurem Natrium mit 2 Aequ. Chlorstrontium ein Natriumstrontiumphosphat $\text{Na}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ und ein analoges Natriumstrontiumarsenat $\text{Na}_2\text{Sr}_2(\text{AsO}_4)_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ dargestellt.²⁾ Beide Salze sind in kaltem Wasser fast unlöslich.

Zinn.

Gewinnung des Zinns. — Für die Gewinnung des Zinns ist bekanntlich der Zinnstein, in der Hauptsache SnO_2 , das einzige wichtige Erz. Die Hauptfundstellen dieses Erzes sind das Erzgebirge, namentlich bei Altenberg, und

1) Compt. rend. 11. 1892. p. 1267.

2) Ebendas 104. 1887. p. 905.

Cornwallis und Devonshire in England, sowie Südost-Asien (Birma, Siam, Anam, Malakka, Bangka u. s. w.) und Australien. Nach D. Dammer¹⁾ stellte sich die Zinnproduction im Jahre 1890 wie folgt:

	Tonnen:
Groß-Britannien	9756
Bangka	5247
Billiton	5690
Straits Settlements	27907
Australien	5805
Bolivia	1829
Oesterreich	496
Deutschland	64
Andere Länder etwa	111
	<hr/> 56905

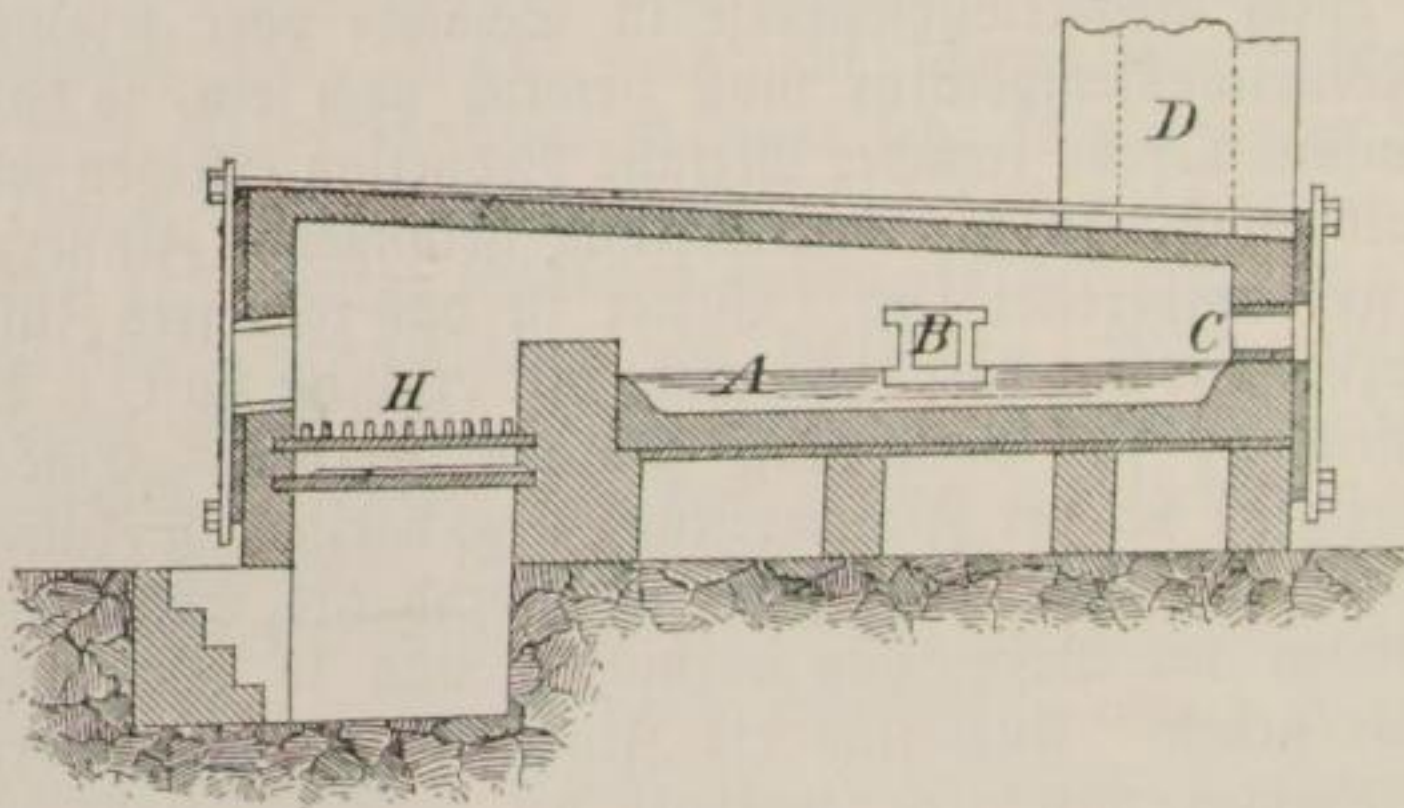
Die Gewinnung des Zinnes erfolgt fast stets auf trockenem Wege durch Reductionsschmelze in Schacht- oder Flammöfen. Die Reductionstemperatur muß ziemlich hoch sein, so daß auch beigemischte Oxide fremder Metalle Reduction erleiden würden. Deshalb muß das zur Verarbeitung gelangende Zinnerz möglichst gut ausbereitet sein. Weiter ist das reducirte Zinn sehr leicht oxydirbar und darf daher nicht mit erhitzter Luft, z. B. dem Gebläsewind, in Berührung gebracht werden. Eine letzte Schwierigkeit bei der Zinnbereitung liegt darin, daß Zinnoxydul als Base sich mit Kieselsäure, Zinnoxyd als Säure sich mit den Basen der Beschickung verbinden und so eine zinnreiche Schlacke geben. Auch sind die Zinnsteine gewöhnlich reichlich mit Kieselsäure durchsetzt, weshalb bei der Reduction eine sehr strengflüssige Schlacke entsteht. Diese zähe Schlacke hält zahlreiche Körner von metallischem Zinn mechanisch zurück. Wie diese Schwierigkeiten überwunden werden, sei an der Hand eines Berichts von Thiollier über die Zinnengewinnung in Cornwall gezeigt.²⁾ Der Bericht bezieht sich auf die bedeutendste Zinnhütte Cornwalls, im Besitze der Herren Bollitho, gelegen vor Penzance in der Nähe von Kap Lizard. Das Erz, welches hier verarbeitet wird ist sehr arm (1—3% Sn); die Gangmasse ist quarzig oder granitisch. Die Erze werden zuerst fein naß gepocht und dann auf Rundherden und liegenden

1) Handb. d. chem. Technologie, Bd. II, 1895. S. 385.

2) Berg- und Hüttenm. Ztg. 45. 1886. S. 360.

Herden gewaschen. Zwar treten hierbei große Verluste an Zinn ein, aber dafür ist die Arbeit einfach und billig. Mit dem Zinnoxyd werden auch die meisten Verunreinigungen durch Metallverbindungen, Arsenide, Sulfide und Wolframerze, angereichert. Man muß daher eine besondere Röstung des concentrirten Erzes eintreten lassen, wozu man sich großer runder Oefen mit festem Herde und Gewölbe oder solcher Oefen bedient, deren Herd um eine senkrechte Achse drehbar angeordnet ist. Bei dem rotirenden Ofen von Brunton ist z. B. der Herd schwach kegelförmig gestaltet; über der Spitze des Kegels befindet sich im Gewölbe die Einfüllöffnung, seitlich vom Herde die Feuerung, ihr gegenüber die Ausschüttöffnung mit vorgelegten Kühlkammern. Gegenüber der Feuerung ragt ferner

Fig. 2.



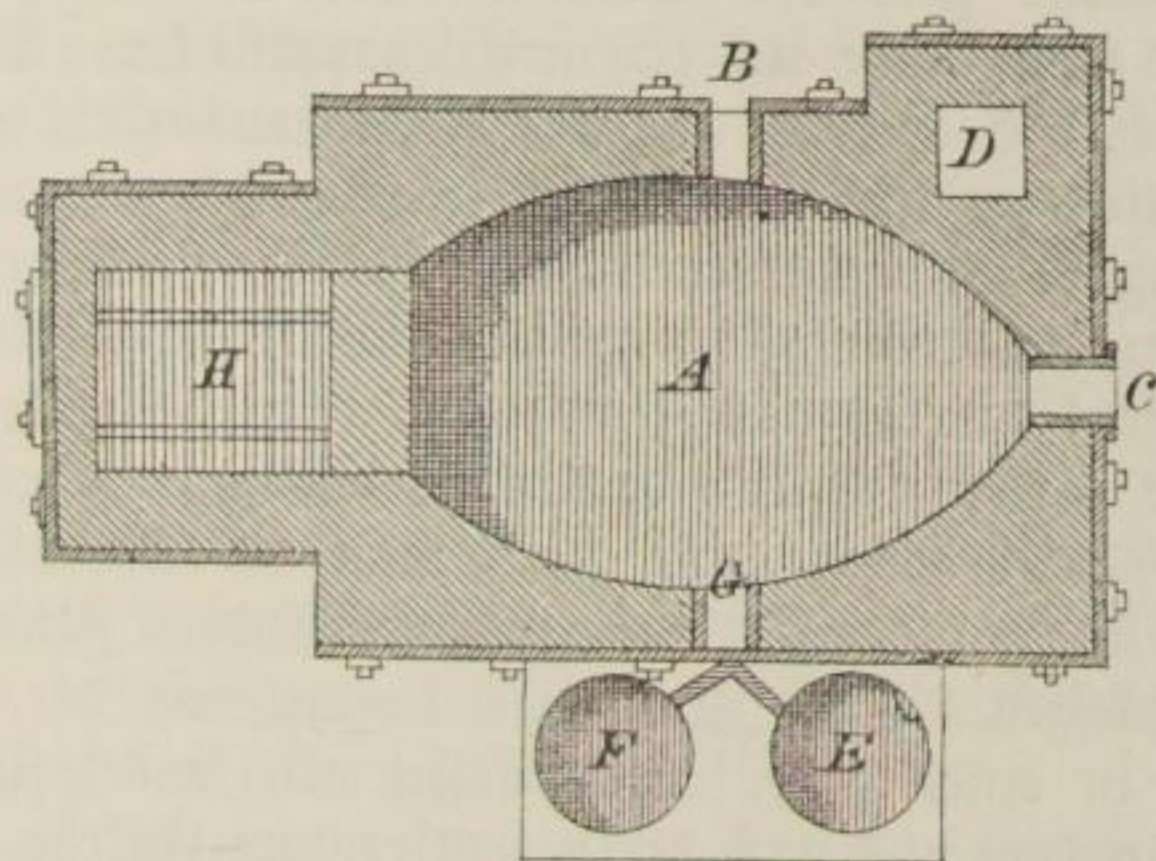
ein am Gewölbe befestigter schief gerichteter Rechen mit gußeisernen Zähnen nach dem Herde herunter und besorgt bei Umdrehung des letzteren die Ausbreitung, Durcharbeitung und Austragung des Röstguts. Die Ofentemperatur übersteigt die dunkle Rothglut nicht, so daß Zinnstein, allerdings auch der Wolframit, ungeändert bleiben, während Arsen und Schwefel verflüchtigt, die Metalle aber in Oxyde umgewandelt werden. Das Röstgut wird nun nochmals gewaschen, wobei die leichteren Metalloxyde beseitigt werden; das Erz ist jetzt etwa 66 procentig und verhüttbar.

Die Reduction des Erzes, das Erzschnmelzen geschieht im Flammofen, denn die verwendete anthracitische Kohle wäre für Schachtofenarbeit unbrauchbar, ebenso wie die pulverigen Erze,

die man erst zu Bricketts formen müßte. Auch würden im Schachtföfen verunreinigende Dxyde mit reducirt werden, die im Flammföfen unverändert bleiben. Endlich ist die Leitung des Flammföfenbetriebs leichter als die der Arbeit im Schachtföfen. Als Nachtheile stehen dem gegenüber der größere Verbrauch an Brennmaterial und Arbeitskraft, sowie der größere Zinnverlust durch Uebergang von Zinn in die Schlacken. Der in Cornwall benutzte Flammföfen besitzt die in dem Längsschnitt Fig. 2 und Horizontalschnitt Fig. 3 (nach Dammer's chem. Technologie, 2. Bd., S. 382) wiedergegebene Einrichtung:

Das Erz (100) wird mit klarem Anthracit (20) innig gemischt; eine Charge beträgt 1800 kg der Mischung und wird durch die Arbeitsöffnung B auf den Herd A eingetragen, von C aus aber ausgebreitet. Die

Fig. 3.



Heizung geschieht von H aus; die Verbrennungsgase gehen durch einen diagonal gestellten Fuchs nach der Esse D. Man läßt die Charge 5 Stunden im Ofen und steigert hierbei die Hitze allmählich, worauf man zweimal durcharbeitet (durchtrählt). Die langsame Steigerung der Hitze ist nothwendig, damit die Reduction beendet ist, ehe sich sehr schwer reducirbare Silicate gebildet haben. Nach 6 Stunden (von Beginn der Beschickung an gerechnet) beginnt der Abstich. Man öffnet zu diesem Zwecke die Abstichöffnung G und läßt Metall wie Schlacke in den mit feuerfestem Thon ausgekleideten gußeisernen Stechherd E fließen. Sobald die Schlacke steif genug geworden ist, zieht man sie vom Zinn ab, schäumt letzteres ab und gießt es in Blöcke. Dieses Blockzinn enthält noch etwa 1% Verunreinigungen. Das abgeschäumte Gekräz besteht aus sehr unreinem Zinn, welches Eisen, Kupfer, Schwerspath, sowie geringe Mengen

Schwefel und Arsen enthält. Die Schlacke endlich enthält ziemlich viel Zinn in Körnern und als Silikat. Ehe man eine neue Charge auf den Herd bringt, reinigt man diesen durch die Thür C. Die erhaltene Masse besteht aus Zinnkörnern, etwas Schlacke und unverbranntem Anthracit. Diese Rückstände werden zerkleinert und verwaschen, um das Zinn daraus auszuscheiden; dieses Zinn wird mit dem Blockzinn zusammen raffinirt.

Es folgt nun das Schlackenschmelzen. Bei der Reduction hatte man kein Flußmittel zugesetzt, um nicht die Reduction von Eisenoxyd zu begünstigen. Dieses muß vielmehr in die Schlacke getrieben werden. Die Schlacke besteht demnach in der Hauptsache aus einem Eisenoxydsilikat. Der Schlacke mischt man das Gefäß von der Reductionsarbeit wie von der Raffination zu und verschmilzt in einem kleineren Flammofen ohne Zugabe von Anthracit, also in einer oxydirenden Atmosphäre, aber mit Hinzufügung von Weißblechabfällen. Das Eisen zersetzt hierbei das Zinnsilikat, indem es sich selbst oxydirt und mit der Kieselsäure verbindet, das Zinn aber frei macht. Nach beendeter Schmelzung läßt man die Schlacke in Sandformen ab und sorgt dafür, daß etwa vorhandene Zinnkörner zusammenschmelzen. Das Zinn befreit man von der Schlacke und läßt es in einen gußeisernen Kessel ab, wobei sich wieder Schlacke absondert und nach deren Entfernung Gefäß bildet. Das Zinn ist jetzt 99 procentig und wird raffinirt. Das Gefäß kann nicht von neuem auf Zinn verarbeitet werden, wenn es einen bestimmten Gehalt an Schwefel und Arsen erreicht hat; es wird dann an einen Glasgower Metallurgen verkauft, der es in geheim gehaltenen Weise (vielleicht elektrolytisch?) weiter verarbeitet. Die Schlacken werden für werthlos gehalten und nur als Schiffsballast benutzt.

Als letzter Arbeit ist der Raffination des Zinns zu gedenken. Die Beimischungen, welche schädlich wirken, sind Wismuth, Antimon, Arsen und Schwefel, sowie Zinnoxydul. Minder nachtheilig wirken Eisen und Blei. Diese Beimischungen erhöhen den Schmelzpunkt und die Härte; in größeren Mengen machen sie das Zinn spröde und schädigen Farbe und Glanz. Man schmilzt das Zinn in einem kleinen Ofen um und läßt es in einem gußeisernen Kessel sich abkühlen. Hierbei scheidet

sich noch etwas Gefräse aus, das abgezogen wird. Bei Temperaturen weit unter der dunklen Rothgluth wird hierauf gepolt, d. h. man taucht mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung ein Scheit grünes Holz in das Zinn. Es erfolgt ein lebhaftes Aufkochen, welches einige Minuten anhält. Darnach hebt man das Scheit heraus, schäumt ab und probirt. Zeigt das Metall bei einer dem Erstarren nahe liegenden Temperatur vollständigen Spiegel und behält es während des Erstarrens seinen Glanz ohne Anzeichen von Krystallisation, so ist es rein genug und wird in Blöcke von etwa 40 kg Gewicht gegossen. Es ist ordinäres Zinn, während man feines Zinn erst durch mehrstündiges Polen gewinnt.¶

Für die Verarbeitung der Zinnschlacken liegen auch andere Vorschläge vor.¹⁾ J. Shears will sie mit Alkali oder Alkalicarbonat verschmelzen, dann mit Wasser auslaugen und das Zinn aus der Lösung elektrolytisch fällen, während die Rückstände Nickel, Kobalt und Eisen enthalten sollen. War Wolfram vorhanden, so soll dasselbe (doch wohl als Alkalivolframmat) beim Verdampfen der alkalischen Lösung auskrystallisiren. Nach A. J. Champion sollen die Schlacken mit Laugerrückständen der Alkalisabrikation gemischt und verschmolzen werden; hierbei soll reducirtes Metall zu Boden sinken und dann mit Eisenoxyd raffinirt werden.

Besondere Methoden der Zinnengewinnung sind die folgenden.²⁾ C. A. Burghardt empfiehlt das Verschmelzen der gerösteten Erze mit Kohle und ätzenden Alkalien, wobei sich Stannat bildet. Dieses wird mit Wasser weggelöst und die Lösung elektrolytisch gefällt. R. G. Bachimont (D. R. P. 80225) will das Erz mit trockenem Eisenchlorür (!) mischen und in geschlossenen Behältern erhitzen. Hierbei soll Zinnchlorid entstehen, welches man abdestillirt und in einer Eisenchlorürlösung auffängt. Durch Eisen wird Antimon und Arsen gefällt, während man das Zinn durch Elektrolyse aus der Lauge gewinnt. Beide Verfahren sind praktisch unmöglich, der hohen Kosten wegen; das letzte ist wohl auch chemisch un- ausführbar.

1) Chem. Ztg. 14. 1890. S. 1575. — 15. 1891. S. 1160.

2) Ebendaf. 14. 1890. S. 839. — 19. 1895. S. 815.

Gefälltes Zinn. — Wenn auch im allgemeinen die Fällung des Zinns als Gewinnungsmethode im Großen sich nicht besonders empfiehlt, da solches Zinn sich sehr leicht oxydirt und namentlich nur unter einer luftabhaltenden Decke umgeschmolzen werden könnte, so findet es doch mancherlei Anwendungen, die seine Herstellung im Kleinen nöthig machen. Nach E. Pusch¹⁾ kommt Zinnschwamm unter dem Namen *Argentine* in den Handel und dient zur Herstellung von Silberpapier und für Textildruck. Man löst 25 g Zinnsalz zu 10 Lit. einer genügend sauren Lösung und stellt Zinkstäbe ein, auf denen sich das Zinn ausscheidet. Man streift es in ein Sieb ab, spült mit Wasser ab und trocknet es in der Wärme. Der Schwamm wird nun mit Wasser in einer Reibschale fein gerieben und durch ein Haarsieb geschlämmt. Er bildet nach dem Trocknen ein leichtes, hellgraues Pulver ohne Metallglanz und von großer Deckkraft. Soll solcher Zinnschwamm für Silberpapier und Textildruck verwendet werden, so mischt man ihn mit genügenden Mengen eines Klebstoffs, z. B. Stärkekleister. Für Metallverzinnung muß er mit einer heiß gesättigten Salmiaklösung zu einem Brei angerührt, mit einem Pinsel aufgetragen und in der Flamme erhitzt werden. Die fertige Verzinnung wird mit Wasser abgewaschen und mit Kreide blank gepuzt. — Ueber gefälltes Zinn berichten ausführlich L. Vignon²⁾ und B. Schulze³⁾. Nach Vignon hat das durch Zink aus Lösungen von Zinnchlorür oder Zinnchlorid ausgeschiedene Zinn ganz besondere Eigenschaften, die dem gewöhnlichen Zinn nicht zukommen. So läßt es sich z. B. nicht schmelzen. Erhitzt man es im Porzellantiegel bei Luftzutritt, so verbrennt es wie Zunder und hinterläßt nur einige Kügelchen Zinn. Erhitzt man es im Kohlen säurestrom auf Rothgluth, so entsteht eine Mischung aus geschmolzenen Zinnkugeln und ungeschmolzenem grauen Pulver. Diese Eigenschaften zeigt jedoch nur aus möglichst neutralen Lösungen gefälltes und längere Zeit getrocknetes Zinn, namentlich das in der letzten Periode der Fällung erhaltene Präparat. Solches Zinn besitzt $D = 6.91$ bis 7.198 bei 15° ; es enthält aber 25—33% Zinnoxidul, das offenbar während des

1) Dingl. polyt. J. 246. 1882. S. 473.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 1. 1889. p. 5, 315.

3) Berl. Ber. 23. 1890. S. 974.

Trocknens entstanden ist. Das Zinnoxid überzieht das Zinn und macht es unerschmelzbar. Aus sauren Lösungen gefälltes Zinn zeigt die Eigenschaft, sich beim Trocknen zu oxydiren, nicht und ist daher normal erschmelzbar. Schüttelt man geschmolzenes Zinn anhaltend und heftig mit Luft, so geht es ebenfalls in die verbrennliche und unerschmelzbare Form von Zinnpulver über. Ja selbst massives Zinn überzieht sich beim Liegen in Luft mit einem Häutchen von Zinnoxid. — Schultze machte die Bemerkung, daß Zinn aus seinen neutralen Oxydulsalzlösungen durch Eisen gefällt wird, daß aber die geringste Spur von freier Säure oder von Oxydsalz diese Fällung verhindert. Läßt man eine Zinnlösung auf ein Gemisch von frischen, noch nicht entzinneten Weißblechabfällen und schon entzinneten, stark angerosteten Eisenschmizeln einwirken, so wird hierbei die freie Säure der Lösung unter Bildung von Eisenvitriol und Stanniusulfat gebunden. Letzteres wird dann durch Zinn in Stanniusulfat verwandelt, und schließlich fällt das Eisen zwar langsam, aber vollständig, alles Zinn aus: (1) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{FeSO}_4 + \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und (2) $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{Sn} = 2\text{SnSO}_4$; endlich (3) $2\text{SnSO}_4 + \text{Fe}_2 = 2\text{FeSO}_4 + \text{Sn}_2$. Das ausgefällte Zinn bildet theils grauen Schwamm, theils schöne stahlfarbige, glänzende Krystalle. — Ueber verschiedene Arten von gefälltem Zinn und die Herstellung von reinem Zinnpulver berichtet G. Buchner.¹⁾ Bei Fällung einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in 1 Lit. Wasser durch Zinkblech bekommt man ein feines grauschwarzes Pulver, welches sich auf Papier nicht zu einem zusammenhängenden Ueberzug ausstreichen läßt. Es liegt dies daran, daß solches Zinnpulver sehr oxydabel und daher stets mit schwarzem Zinnoxid gemischt ist. Macht man die Lösung vor der Fällung salzsauer, so wird der Niederschlag zwar heller und dichter, ist aber nicht mehr so fein. Auch die Reaction der Zersetzung einer Zinnoxidulfalilösung (1 Zinnchlorür, 20 Wasser, überschüssige Kalilauge) beim Kochen und Concentriren giebt zwar ein nicht oxydables, aber trotzdem nicht verwendbares Zinnpulver. Fällt man die Lösung durch Zinkstaub, so bekommt man dunkelgraues, nicht oxydables, aber zinkhaltiges Zinn ausgeschieden. Alu-

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 1904.

miniumblech fällt aus derselben Lösung hellgrauen Zinnschwamm, der sich nicht oxydirt. Macht man die Zinnoxydalkalilösung sehr stark alkalisch und stellt dann Zinnblech ein, so erhält man großblättriges Zinn abgeschieden, welches grauweiße Farbe hat und luftbeständig ist. Das feinste weiße und oxydfreie Zinnpulver erhält man durch folgendes Verfahren: man löst 400 g Zinnchlorür in 6 Lit. Wasser und gießt die Lösung langsam unter Umrühren in eine Mischung aus 6 Lit. Wasser, 4 Lit. Kalilauge mit $D = 1.33$ und 60 g reinem Cyankalium. Man stellt darauf Zinnbleche ein und nimmt nach je 5—10 Minuten den Zinnschwamm in reines Wasser heraus, in welchem man ihn auswäscht. Er zerfällt in ein helles, weißlich graues, sehr feines Pulver, welches getrocknet und gesiebt wird. Das Pulver oxydirt sich nicht.

Modifikationen des Zinns. — Nach v. Foullon¹⁾ sind zu unterscheiden graues Zinn mit $D = 5.781$ bis 5.809 ; rhombisches Zinn mit $D = 6.52$ bis 6.56 und tetragonales Zinn mit $D > 7.196$. Das graue Zinn besitzt nach E. Hjelt²⁾ eine röthlich graue Farbe, strenglich krystallinische Structur und $D = 5.8$. Die Veränderung des gewöhnlichen Zinns ($D = 7.3$) in die graue Modification erfolgt sehr langsam unter dem Einflusse niedriger Temperaturen, wobei zuerst kleine runde, graue Flecken bemerkbar werden. Diese Partien vergrößern ihr Volumen, und das graue Zinn bröckelt in Folge dessen schließlich heraus. Uebrigens scheint die Disposition zur Veränderung des Zinns in der Kälte diesem durch mechanische Fehler beim Gießen des Metalls (z. B. zu schnelles Abkühlen) ertheilt zu werden. Diese Deutungen des Vorgangs werden von J. Hoeveler angezweifelt, ohne Grund, wie Hjelt nachweist. In der That sind die gleichen Ansichten schon früher von Erdmann, Fritzsche, Winkler u. A. ausgesprochen worden (vgl. Jahrb. 19. 1883. S. 395). Neuerdings hat Stockmeyer den gleichen Zerfall von Zinnblechen constatirt, die zur Bedachung eines Thurms verwendet worden waren.³⁾ Es zeigten sich im Blech Löcher mit körnig krystallinischen Ansätzen. Die beim Abklopfen herausfallenden

1) Beibl. Ann. Phys. Chem. 8. 1884. S. 422.

2) Chemit. Ztg. 16. 1892. S. 1197, 1339, 1835.

3) Chem. Ztg. 17. 1883. S. 1386.

Körnchen zeigten $D = 5.84$ bei 15°C . Im Dampfstromschranke änderte sich fast augenblicklich ihre bleigraue Farbe in Silberweiß und die Dichte stieg auf 7.2. In Quecksilber löste sich das graue Zinn; von Zinnorydul enthielt es nur Spuren. Ein anderer Thurm, der mit gewalztem Zinn gedeckt war, zeigte keine Aenderung des Zinns, so daß nur das gegossene Zinn dieser Modification ausgesetzt zu sein scheint. Nach Wislicenus genügt das Einhämmern geringer Mengen des grauen Zinns in gewöhnliches, um letzteres in kurzer Zeit in graues umzuwandeln. — Krystallisiertes Zinn haben A. Ditte und R. Meßner dargestellt¹⁾, indem sie eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür mit Wasser überschichteten und ein Stück Zinn einstellten. In der Nähe der Trennungsschicht entstehen schnell schöne Zinnkrystalle, wahrscheinlich in Folge eines galvanischen Stroms.

Eigenschaften des Zinns. — Nach P. J. Bogodarow liegt der Schmelzpunkt des Zinns bei 231.14 bis 231.25° . Die Dichte des geschmolzenen Zinns wurde von W. C. Roberts und J. Wrightson zu 7.025 gefunden (festes Zinn 7.5). Der Siedepunkt des Zinns liegt nach Cahours bei 360° .²⁾ — Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn³⁾ herrscht nach C. H. S. Walker noch Unklarheit. Er stellte nun fest, daß insbesondere die Concentration der Säure und die Temperatur maßgebend sind. Kalte verdünnte Salpetersäure liefert viel Drydulsalz. Die Menge des letzteren nimmt nur wenig mit der Temperatur, aber sehr schnell mit der Concentration ab. Concentrirte Salpetersäure liefert zwar auch etwas Stannonitrat, welches aber bei nur geringer Erwärmung in Stanninitrat übergeht. Aus ziemlich concentrirten Lösungen scheidet sich ein weißes bis gelbliches basisches Stanninitrat, etwa von der Formel $\text{Sn}(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ab.

Das Atomgewicht des Zinns ist mehrfach neu bestimmt worden. J. D. van der Plaats hat die gewöhnliche Methode (Drydation von Zinn und Reduction des Dryds) angewendet und in 7 Versuchen Zahlen erhalten, die zwischen

1) Ann. Chim. Phys. (7) 1. 1894. p. 547.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 284. — Ann. Chim. Phys. (5) 30. 1883. p. 278. — Dester. Ztschr. f. B. u. S. 31. 1883. S. 561.

3) Chemik. Ztg. 17. 1893. S. 674.

118·01 und 118·14 schwanken, wenn $O = 16$ und $Ag = 107·93$ gesetzt werden.¹⁾ J. Bongartz und A. Claassen stellten sich aus antimonfreiem Bankazinn zunächst reines Zinn her, indem sie das Bankazinn in Zinnchlorid überführten und letzteres, nachdem es rein war, mit soviel einfach Schwefelnatrium versetzten, daß Lösung stattfand. Die absolut klare Lösung wurde hierauf im Plattingesäß elektrolysiert, das ausgeschiedene Zinn aber gewogen und oxydiert. In einer zweiten Versuchsreihe wurde aus Zinnchlorid Binksalz hergestellt, die Lösung des letzteren mit saurem oxalsaurem Ammon versetzt und hierauf elektrolysiert. In ähnlicher Weise wurde auch Kaliumzinnchlorid zum Ausgangsmaterial für die Atomgewichtsbestimmung des Zinns genommen. Auch Zinntetrabromid diente zur elektrolytischen Fällung des Zinns, während in Zinnsulfid der Schwefelgehalt durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd ermittelt wurde. Die letztgenannten Bestimmungen fielen jedoch zu niedrig aus. Aus den übrigen 47 Versuchen berechnet sich Sn zu 118·7745, jedoch für die 26 sichersten Bestimmungen zu 118·8034 für $O = 15·96$ oder zu 119·1 für $O = 16$.²⁾ In ganz anderer Weise arbeitete G. Meyer. Eine Bestimmung des Molekulargewichts von Metallen läßt sich erhalten durch Messung der elektromotorischen Kräfte von Elementen, die nach dem Schema

Concentrirtes Amalgam Lösung eines Salzes des im Amalgam
enthaltenen Metalls Verdünntes Amalgam

zusammengesetzt sind. Es ergab sich das Atomgewicht des Zinns mit Zinnchlorür als Elektrolyt zu 117·5. Doch war die Bestimmung dadurch erschwert, daß eine Zinnchlorürlösung sehr bald einen Niederschlag absetzt, der auf dem Amalgam einen weißlichen Ueberzug bildet und die elektromotorische Kraft vermindert.³⁾

Weißblech. — Unter Weißblech versteht man bekanntlich verzinnnes Eisenblech. Vergleiche hierzu: Verzinnen von Eisen (Jahrb. 25. 1889. S. 307), Herstellung und Entzinnung von Weißblech (Jahrb. 23. 1887. S. 333. — 29. 1893. S. 324). Die ausführlichste Abhandlung über Darstellung von

1) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885. S. 137.

2) Berl. Ber. 21. 1888. S. 2900.

3) Ztschr. f. physik. Ch. 7. 1891. S. 477.

Weißblech und Verwerthung der Weißblechabfälle hat N. Gärtner gegeben¹⁾; eben ihres Umfangs wegen kann aber hier nur darauf verwiesen werden. Hier sei zunächst hervorgehoben, was in Bezug auf Entzinnung des Weißblechs²⁾ neues bekannt geworden ist. Die hauptsächlich verwendeten Methoden sind: (1) Trennung des Zinns vom Eisen durch mechanische und physikalische Mittel (z. B. Abschmelzen), (2) Chemische Methoden, nämlich (a) Weglösen des Zinns durch Salz- und Salpetersäure, (b) durch Natrium und Bleioxyd, (c) Uebersührung des Zinns durch Chlor in Zinnchlorid; endlich (3) Elektrolytische Methoden. Nach E. Donath eignet sich für größere Anlagen besonders das elektrolytische Verfahren, da hierbei neben dem Zinn auch brauchbare Eisenpräparate erhalten werden. J. Smith führt dieses Verfahren in folgender Weise durch. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure, als Kathode eine verzinnte Kupferplatte angewendet, während die Weißblechabfälle als Anode in die Schwefelsäure eintauchen; man füllt sie nämlich locker in hölzerne Körbe und stellt die Verbindung mit der elektrischen Leitung durch eingesteckte lange Weißblechstreifen her. Auch müssen die Körbe durch Maschinen fortwährend auf und ab bewegt werden. Das Zinn wird als Sulfat aufgelöst und so lange das Bad sehr sauer ist, schwammig am Kupfer niedergeschlagen. Mit abnehmendem Säuregehalt des Bades wird die Ausscheidung mehr pulvrig und schließlich krystallinisch. Das gefällte Zinn ist außerordentlich rein. W. Beaton steckt die Weißblechabfälle in flache Behälter mit durchbrochenen Seitenwänden und hängt sie als Anoden in ein Bad aus Natronlauge. Die Kathoden werden durch dünne Eisenplatten gebildet; auf ihnen schlägt sich das Zinn nieder und wird in einem zweiten Verfahren gereinigt. Ein anderes elektrolytisches Verfahren ist das von G. Bortmann und A. Spitzer (D. R. P. 73826) bei welchem das Zinn durch Verschmelzen mit Soda und Schwefel oder

1) Verh. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleißes 67. 1888. S. 192, 233, 299.

2) Chem. Ind. 8. 1885. S. 297. — Dingl. pol. J. 258. 1885. S. 328. — 267. 1888. S. 179. — Chemik. Ztg. 14. 1890. S. 470. — 15. 1891. S. 1449. — 16. 1892. S. 18, 145, 423, 676, 1694. — 17. 1893. S. 285. — 18. 1894. S. 567. — 19. 1895. S. 264.

durch Kochen mit Schwefelnatrium in eine Lösung von Natrium-sulfostannat Na_3SnS_4 übergeführt werden soll. Nach Zugabe von NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird die Lösung elektrolysiert. Hier ist also chemisches und elektrolytisches Verfahren combinirt. — Bei elektrolytischen Fällungen ist stets eine ziemlich kostspielige Betriebsanlage nöthig, weshalb sich für kleinere Fabriken ein geeignetes chemisches Verfahren empfiehlt. E. Donath hält das folgende für das beste. Man giebt zu 100 kg Weißblechabfällen 42 kg einer Mischung aus 10 Theilen roher Salzsäure und 1 Theil conc. Salpetersäure und 10 Theile Wasser für kalte Arbeit, oder 30—40 Theile Wasser für Arbeit mit Kochen (5% Zinngehalt vorausgesetzt) und erhält so Zinnchloridlösungen. Diese werden durch eingelegtes Zink ausgefällt; die auf kaltem Wege bereitete Lösung muß man aber erst mit dem 3 bis 4 fachen Volumen verdünnen. Der Zinnschwamm wird dann durch Sackfilter von Segelleinen filtrirt und sehr gut ausgewaschen oder noch besser im rohen Zustande auf Zinnsalz verarbeitet. Andere chemische Methoden auf nassem Wege sind die folgenden. B. Schulze (D. R. P. 50718) will die Weißblechabfälle mit sauren Lösungen von Eisenoxyd- oder Zinnoxydsalzen behandeln, wobei Zinn aufgelöst und das Salz des Lösungsmittels reducirt werden soll; z. B. $\text{Sn} + 4\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 4\text{FeCl}_2$ oder $\text{Sn} + \text{SnCl}_4 = 2\text{SnCl}_2$. Die erhaltene saure Lösung soll hierauf über ein Gemisch aus Zinn und Eisenoxyd fließen, wobei neutrale Zinnoxydsulfatlösungen entstehen, z. B. $\text{SnCl}_4 + 4\text{FeCl}_2 + \text{Sn} = 4\text{FeCl}_2 + 2\text{SnCl}_2$. Diese Lösungen werden nun endlich durch Eisen gefällt, wobei das Zinn sich theils als Schwamm, theils krystallinisch abscheidet. — E. L. Berton will das Zinn durch Lösungen von Oxydationsmitteln (Chlorat, Nitrat) und Salzsäure weglösen, dann das Eisen und schließlich das Zinn fällen. Dagegen befreien T. D. Nicholls, E. James und The Cake Copper Co, London, die Weißblechabfälle zuerst von anhaftendem Fette, Metallloth u. s. w. und tauchen sie dann in erhitztes Eisenchlorid. Hierbei wird das Zinn gelöst. Die Lösung soll dann mit Schwefel- und Carbonsäure gemischt und elektrolysiert werden, wobei Zinn ausfällt. T. G. Hunter (D. R. P. 78344) empfiehlt, die Weißblechabfälle mit Kupfervitriollösung zu digeriren. Hierbei soll die Reaction $\text{Sn} + 2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2 +$

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ sich abspielen und das Stannisulfat sich lösen. Sobald aber blankes Eisen aufliegt, wirkt dieses auf das Zinnsulfat: $\text{Fe}_2 + \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 = 2\text{FeSO}_4 + \text{Sn}$, so daß also Eisenvitriol in Lösung geht und Zinn ausfällt. Freilich bekommt man so nur ein Gemisch von Kupfer und Zinn. — J. M. G. Bonnet bringt Weißblechabfälle und Natronlauge in eine rotirende Trommel und bläst erhitzte Luft ein. Es entsteht Natriumstannat: $\text{Sn} + 2\text{NaOH} + 2\text{O} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Die Lösung des Stannats soll durch schweflige Säure gefällt werden: $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Sn}$. — Mac Dougall löst das Zinn durch Bleiorhydrat vom Eisenblech ab: $\text{Sn} + \text{Na}_2\text{PbO}_2 = \text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{Pb}$. Die Lösung des Zinnorhydrats wird durch Zink zerlegt: $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{Zn} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{Sn}$. Aus dem Zinkorhydrat fällt man durch Kohlensäure Zinkcarbonat. — Chemische Methoden auf trockenem Wege sind ebenfalls in Vorschlag gebracht worden. So leitet A. Lambotte (D. R. P. 32517) verdünntes Chlorgas über die Weißblechabfälle, welche über den Siedepunkt des Zinnchlorids erhitzt sein müssen. Es destillirt Zinnchlorid ab und wird durch Wasser oder schwache Zinnchloridlösung aufgelöst. Deiner taucht die in einem gelochten Gefäße befindlichen Abfälle in ein geschmolzenes Gemisch aus Kalisalpeter und Natriumsulfat. Bei 560° wird das Zinn in Natriumstannat umgewandelt: $\text{Sn} + 2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3$. Das zinnsaure Natrium wird durch Lösen und Umkrystallisiren gewonnen. — Eine rein mechanische Methode ist endlich das Abschmelzen des Zinns, wie es an W. L. Brokaw patentirt ist (D. R. P. 66350). Die Weißblechabfälle werden in Heizkammern unter Luftabschluß auf Rothgluth erhitzt, wobei das Zinn vollständig abfließen soll. Es ist zu befürchten, daß letzteres nicht stimmt; dann sind aber die noch theilweise zinnhaltigen Eisenblechrückstände für die Eisenhütten, in die sie verkauft werden sollen, unbrauchbar.

Die Verwendung von Weißblech zu Conservebüchsen hat vielfach Anlaß zu hygienischen Bedenken gegeben.¹⁾ Es steht nämlich fest, daß das Zinn des Weißblechs von den

1) Chem. News 47. 1883. p. 290, 300. — 51. 1885. p. 268. — Chem. Centralbl. (3) 14. 1883. S. 810. — 18. 1887. S. 644. — 19. 1888. S. 339.

verschiedensten organischen Stoffen angegriffen wird. Zwar ist wie F. P. Hall nachwies, Zinn viel weniger löslich als Blei; beide Metalle werden aber von Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure mit abnehmender Leichtigkeit aufgelöst. Reine Metalle sind etwa doppelt so löslich, wie die beiden Metalle in ihrer Legirung. Besonders begünstigend wirkt auf die Löslichkeit Gegenwart von Luft. Ganz besonders hat also Vorsicht bei Büchsen zu walten, die bleihaltige Verzinnung besitzen. Ebenso warnt J. G. Johnson vor dem Genuße des Inhalts solcher Büchsen, bei deren Verlöthung Zinnchlorid benutzt wurde, da hierbei Salzsäure ins Innere der Büchse dringt und natürlich sehr energisch lösend auf die Verzinnung wirkt. E. Unger und G. Bodländer constatirten einen Zinngehalt in Spargel, Aprikosen und Erdbeeren, die in Weißblechbüchsen eingefüllt waren, und fanden bei Fütterungsversuchen, daß ein Theil dieses Zinns vom Körper resorbirt wird. Selbst minimale Dosen von Zinnverbindungen riefen aber bei Thieren Vergiftungserscheinungen hervor, sobald sie regelmäßig gegeben wurden. Besonders gefährlich schienen organische Zinnverbindungen zu sein. Da nun solche in Conserven leicht entstehen können, erklären sich die nach dem Genuß von Conserven beobachteten Erkrankungen wohl als Zinnvergiftungen. In mehr oder weniger zustimmender Weise haben sich auch T. Sachs und L. Liebermann ausgesprochen.

Zinnoxyd und Zinnsäure. — Auf dem Wege der elektrischen Oxydation wollen R. Lamine und E. de Guyper Zinnoxyd erhalten (D. R. P. 35220).¹⁾ Sie tauchen in eine Kochsalzlösung als positive Elektrode Zinn, als negative Kohle. Es würde sich an der positiven Elektrode Zinnchlorid, an der negativen Natrium bilden, welches letzteres sich aber mit dem Wasser umsetzt. Die entstehende Lauge zersetzt das Zinnchlorid, so daß sich die Zinnplatte mit gallertartigem Zinnchlorid bedeckt. Beim Erwärmen wird letzteres in krystallinisches weißes Oxyd umgewandelt. — F. Emich zeigte, daß man bei andauerndem Schmelzen des Zinns an der Luft ein krystallinisches Zinnoxyd mit $D = 7.0096$ und der Härte 6—7 erhalten kann, welches an sich rein weiß, aber bei Anwesenheit von Eisen

1) Chem. Ind. 9. 1886. S. 139.

gelblich bis rothbraun gefärbt ist. — J. A. F. Bang und C. A. Ruffin stellen Zinnoxyd dar, indem sie aus Alkalistannat durch doppelt kohlensaures Natrium Metazinnsäure ausfällen und diese bei Gegenwart von Schwefelsäure bis zur Rothgluth erhitzen.¹⁾

Nach J. M. van Bemmelen wird Zinnchlorid durch Wasser so zersetzt, daß zuerst basische Chloride entstehen, bei Mehrzusatz von Wasser aber das „Hydrogel“ (vgl. Jahrb. 25. 1889. S. 290. — 29. 1893. S. 342) der Zinnsäure sich abscheidet. Dasselbe ist kein bestimmtes Hydrat und besitzt keine bestimmte Löslichkeit in Lauge.²⁾ Auch die Metazinnsäure ist nur eine colloïdale Modification der Zinnsäure, die leicht beim Erwärmen von Zinnsäurelösungen entsteht. — L. Bignon erklärt die Fällung der Zinnchloridlösung durch Kalilauge nach der Gleichung $\text{SnCl}_4 + 4\text{KOH} = 4\text{KCl} + \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.³⁾ Die so dargestellte Zinnsäure H_2SnO_3 ist eine starke Säure, hat aber große Neigung, sich zu polymerisiren. Hierauf ist die Existenz der Polyzinnsäuren $\text{H}_2\text{Sn}_n\text{O}_{2n+1} (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$ zurückzuführen, nicht wie man gewöhnlich annahm, auf den verschiedenen Wassergehalt der Zinnsäuren. Die Polyzinnsäuren liefern keine krystallisirbaren Salze. — Wird eine Lösung von Alkalisulfat mit Zinnchlorid versetzt, so entsteht nach G. Neumann⁴⁾ besonders bei Gegenwart von wenig Schwefelwasserstoff ein weißer Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{SnO}_2, 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SnO}_4$. Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure und hat die Eigenschaften einer α -Zinnsäure. Dem Ortho- und Metazinnsäurehydrat Frémy's ist die Verbindung nur isomer. Sehr verdünnte Lösungen von sulfozinnsäurem Ammon geben auf Zusatz einer Mineralsäure ebenfalls einen weißen Niederschlag von H_4SnO_4 . — F. Gräßner will Zinnsäure reinigen, namentlich von Arsen befreien, indem er die Zinnsäure in heißer conc. Schwefelsäure auflöst, ein Oxidationsmittel zufügt und dann so stark verdünnt, bis Metazinnsäure ausfällt.⁵⁾ — L. Petrik hat die in der Thonwaarenindustrie

1) Chemif. Ztg. 17. 1893. S. 688. — 18. 1894. S. 1910.

2) Chem. Centralbl. (3) 19. 1888. S. 1256.

3) Compt. rend. 18. 1889. p. 1049.

4) Chem. Centralbl. 63. 1892¹. S. 151.

5) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 135.

für Glasuren verwendete Pink colour näher untersucht.¹⁾ Dieselbe soll nach Leykauf chromsaures Zinnoryd oder zinn- saures Chromoryd enthalten. Es ist dies jedoch ein Irrthum. Wahrscheinlich ist dieselbe nichts anderes, als Chromoryd im fein vertheilten Zustande auf Zinnsäure niedergeschlagen. Schon Spuren solchen Chromoryds genügen, um Zinnoryd (oder auch Thonerde) violett zu färben. Die Farbe müßte also zu den Minerallacken gerechnet werden.

Zinnchlorür. — Das Zinnchlorür oder Zinnsalz $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird gewöhnlich durch Lösen von Zinnspähnen in Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Da es nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann, wird es in der Regel nur centrifugirt; es fühlt sich dann aber stets noch etwas feucht an. Im Wasser ist das Zinnsalz nicht ohne Zersetzung löslich; wenn man stark verdünnt oder erhitzt, namentlich in Gegenwart von Faserstoffen, scheiden sich basische Salze oder Hydroxydul aus. Letzteres bindet Farbstoffe, worauf die Verwendung des Zinnsalzes und analog des Zinnchlorids, Pink- salzes, zinnfauren Natriums u. s. w. in der Färberei beruht. — Nach K. Engel ist das Zinnchlorür keineswegs in Wasser um so löslicher, je mehr freie Salzsäure vorhanden ist.²⁾ Setzt man zu einer gesättigten Zinnchlorürlösung mehr und mehr Salz- säure, so tritt schließlich ein Punkt ein, wo Zinnchlorür aus- fällt. Leitet man bei 0° einen Strom von trockenem Chlor- wasserstoff über Zinnsalzkryrstalle, so zerlaufen diese zum Theil, zum Theil gehen sie in Kryrstalle von der Zusammensetzung $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ über. Der zerlaufene Theil besitzt die Formel $\text{SnCl}_2 + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, welches Chlorhydrat bei sehr niederer Temperatur kryrstallisirt, aber schon bei -27° schmilzt. — Nach E. Donath³⁾ scheiden saure Zinnchlorürlösungen weiße Massen ab, mitunter auch gelbliche durchscheinende Substanz oder durchscheinende Gallerte. Diese Abscheidungen bestehen aus einem basischen Zinnchlorid $\text{SnO}(\text{OH})\text{Cl}$, gemischt mit Zinnsäurehydrat. Hier hat also offenbar der Sauerstoff der Luft mit gewirkt. — Nach H. Biltz und B. Meyer⁴⁾ liegt

1) Dingl. polyt. J. 284. 1892. S. 93.

2) Compt. rend. 106. 1888. p. 1398.

3) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887. S. 215.

4) Berl. Ber. 21. 1888. S. 22.

der Siedepunkt des Zinnchlorürs (wasserfrei!) bei 606.1 . Die Dampfdichte wurde bei verhältnißmäßig niederen Temperaturen höher gefunden, als der Formel SnCl_2 entspricht, aber ein constanter auf Sn_2Cl_4 passender Werth ergab sich auch nicht. 100° über dem Siedepunkte war die Dampfdichte normal zu SnCl_2 . — Nach Untersuchungen von G. M. Richardson¹⁾ kann man zwei Reihen von Zinnchlorürdoppelsalzen mit den Alkalichloriden darstellen, nämlich $\text{KCl}, \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{KCl}, \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Namentlich die zweite Reihe ist leicht zu gewinnen. Bei Zinnbromür sind die analogen Verbindungen erhalten worden; doch entstehen hier die Salze mit 1 Mol. Alkalibromid leichter.

Zinnchlorid. — Das Zinnchlorid wird beim Lösen von Zinnoxyd in Salzsäure oder von Zinn in Königswasser oder beim Einleiten von Chlor in eine Zinnchlorürlösung erhalten. Die Darstellung aus Weißblechabfällen siehe Seite 283. Czimatis will Zinnoxyd mit Magnesiumchlorid erhitzen: $\text{SnO}_2 + 2\text{MgCl}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{MgO}$, oder Zinnoxyd in Salzsäure lösen, Kochsalz oder Chlormagnesium zusetzen, abdampfen und aus den Rückständen durch Erhitzen Zinnchlorid abdestilliren (D. R. P. 31550).²⁾ Ganz ähnlich verfährt auch F. Maillly (D. R. P. 33925), indem er rohes Zinnoxyd in arsenfreier Salzsäure auflöst und die Lösung bis zu 1.82 Dichte (Siedepunkt 105 bis 106°) eindampft, dann aber ein Gemisch aus 1 Theil Magnesia, 2 Theilen Chlormagnesium und 4 bis 8 Theilen Sand zumischt, bis eine trockne poröse Masse entstanden ist, die nun der Destillation unterworfen wird. Würde man die Zinnchloridlösung direct der Destillation unterwerfen, so würden sich etwa 40% Verlust durch Zersetzung ergeben. — L. Vignon weist auf das Verhalten von Zinnchloridlösungen hin.³⁾ Ueberläßt man solche von mittlerer Concentration sich selber, so tritt allmählich eine derartige Wechselwirkung zwischen SnCl_4 und H_2O ein, daß man die Lösung als eine solche von Zinnoxyd in Salzsäure auffassen kann. Da nun das Zinnoxyd Neigung hat sich zu polymerisiren, so treten gern Abscheidungen davon

1) Chem. Ztg. 16. 1892. Rep. S. 141.

2) Chem. Ind. 8. 1885. S. 178. — 9. 1886. S. 77.

3) Bull. Soc. Chim. (3) 2. 1889. p. 593.

auf. Gegenwart von überschüssiger HCl oder von Alkalichloriden verzögert die Polymerisation, weshalb man statt Zinnchlorid oft Pinksalz anwendet. — Die Hydrate des Zinnchlorids wurden von Mayerhoffer studirt.¹⁾ Es giebt solche mit 8, 5, 4 und 3 Mol. Wasser. Das Hydrat mit 8H₂O ist bis 19°, das mit 5H₂O zwischen 19 und 56°, das Hydrat mit 4 Mol. Wasser zwischen 56 und 63° und das Trihydrat ist zwischen 63 und 83°, in Berührung mit einer gesättigten Zinnchloridlösung sogar zwischen 35 und 83° beständig. — Die Dampfdichte des Zinnchlorids hat S. Young²⁾ bestimmt. Sie wurde bei 760 mm zu 114.1 gefunden (kritischer Druck 280,8 cm und kritische Temperatur 318.7°), während das Molekularvolumen bei 0° 113.79 und bei 280° 190.27 betrug. Besson stellte den Erstarrungspunkt von chlorfreiem Zinnchlorid zu —33° fest.³⁾ Da das Zinnchlorid ein sehr großes Absorptionsvermögen für Chlor besitzt, so muß es erst wiederholt über Zinn destillirt werden. Ein Chlorgehalt vermehrt das Volumen des Zinnchlorids erheblich und erniedrigt die Erstarrungstemperatur. Das feste wasserfreie Zinnchlorid bildet kleine weiße Krystalle.

Höchst interessant ist die von E. Engel ausgeführte Isolirung einer Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, welche den Salzen von der Art des Pinksalzes zu Grunde liegt.⁴⁾ Leitet man über trocknes kryst. Zinnchlorid SnCl₄ + 5H₂O trocknen Chlorwasserstoff bei 28°, so erhält man eine homogene Flüssigkeit mit D = 1.971. Kühlt man dieselbe auf 0° ab, so erstarrt sie krystallinisch. Durch Abpressen u. s. w. beseitigt man die Mutterlauge aus den Krystallen, die nun gegen 20° schmelzen und bei 28° eine Flüssigkeit mit D = 1.925 geben. Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung SnCl₄ + 2HCl + 6H₂O = H₂SnCl₆ + 6H₂O. Diese Zinnchloridchlorwasserstoffsäure ist ganz analog zu H₂PtCl₆ und H₂SiF₆ zusammengesetzt. Beim Erwärmen giebt sie Salzsäure ab. Eine einfachere Darstellungsweise der Säure lehrte K. Seubert.⁵⁾ Man löst

1) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 1127.

2) Chem. Centralbl. 63. 1892². S. 120.

3) Compt. rend. 109. 1889. p. 940.

4) Ebendas. 103. 1886. p. 213.

5) Berl. Ber. 20. 1887. S. 793.

100 Theile SnCl_4 in 62.15 Theilen 33 procentiger Salzsäure ($D = 1.166$) und bringt die sich erwärmende Flüssigkeit in einen Kolben, in den man unter häufigem Umschwenken noch rund 8 Theile HCl (trocken!) einleitet. Schließlich kühlt man den Kolbeninhalt durch Einstellen in kaltes Wasser. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer blättrig krystallinischen, farblosen Masse, die keine Mutterlauge enthält. Die Zinnchloridchlormwasserstoffsäure ist sehr zerfließlich, schmilzt bei 19.2° und verliert an Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure.

Zinnbromür und Zinnbromid. — Ueber die verschiedenen Zinnbromide machen B. Kaymann und A. Preis umfangliche Mittheilungen.¹⁾ Wird Zinn im Bromwasserstoffstrome erhitzt, so entsteht Stannobromid (Zinnbromür) SnBr_2 , eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer schwach durchscheinenden Masse erstarrt. Durch Rectification im Stickstoffstrome wird das Bromür rein, besitzt dann $D = 5.117$ bei 17° , schmilzt bei 215.5° und erstarrt wieder bei 215° . Durch Wasser wird es unter Bildung eines Drybromürs zersetzt. Löst man dagegen Zinn in warmer concentrirter Bromwasserstoffsäure, so scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln oder Prismen von $\text{SnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ab, die in Wasser klar löslich sind. Auch die Doppelsalze $2\text{NH}_4\text{Br}, \text{SnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{SnBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wurden dargestellt. Ersteres bildet farblose Nadeln, letzteres weiße porcellanartig aussehende Kryställchen. — Das Stannibromid (Zinnbromid) SnBr_4 wurde beim Erhitzen von Zinn in reinem chlorefreiem Brom erhalten, und zwar als weiße perlmutterglänzende Substanz oder in großen wasserhellen Krystallen, die an der Luft oberflächlich matt werden. Es schmilzt bei 33° und siedet bei 203.3° . Im geschmolzenen Zustande löst es Jod und Schwefel sehr leicht auf. In kaltem Wasser ist das Zinnbromid klar löslich; beim Erwärmen scheidet die Lösung aber Zinnsäure ab. In der Wärme absorhirt Zinnbromid leicht Ammoniak und verwandelt sich dabei in eine weiße Masse, aus der man durch Sublimation die Verbindung $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ rein erhalten kann. An der Luft zerfließt das Zinnbromid und scheidet dann im Exsiccator über Schwefelsäure farblose, stark glänzende und an der

1) Lieb. Ann. 223. 1884. S. 323.

Luft schwach rauchende Krystalle von $\text{SnBr}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ aus. — Wird Zinnbromid mit Bromwasserstoff gesättigt oder Zinnbromid in Amylalkohol mit Brom behandelt, so erhält man äußerst zerfließliche feine Prismen der Zinnbromidbromwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{SnBr}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$. Diese Säure liefert das Salz $\text{Na}_2\text{SnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, ferner Salze vom Typus $\text{R Sn Br}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ mit Ca, Sr, Mg, Mn^{II} und Fe^{II} , dagegen die Salze $\text{NiSnBr}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$. Die Salze sind alle sehr zerfließlich. — Schließlich wurden auch noch krystallinische Oxybromide $\text{Sn}_3\text{OBr}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{Br}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. — J. Bongartz und A. Classen bereiteten übrigens das bei ihren Atomgewichtsbestimmungen des Zinns verwendete Zinnbromid so, daß sie Zinn mit einer Lösung von Brom in Chloroform am Rückflußkühler erhitzen. Das Chloroform wurde dann abdestillirt und das Zinnbromid fractionirt, wobei nur der bei 201° übergehende Antheil für rein angesehen wurde. — R. Seubert hat ebenfalls die Zinnbromidbromwasserstoffsäure hergestellt.¹⁾ Er berechnet nach dem Verhältniß $\text{SnBr}_2 : 9\text{H}_2\text{O}$ die Wassermenge und verwendet 60 procentige Bromwasserstoffsäure, wobei nachträgliches Zuleiten von HBr überflüssig wird. Die Säure besitzt nach Seubert die Formel $\text{H}_2\text{SnBr}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ und bildet bernsteingelbe, nadelförmige Krystalle, die sehr zerfließlich sind, an der Luft rauchen und bei 47° schmelzen. Das Natriumsalz besitzt die Formel $\text{Na}_2\text{SnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ und bildet durchsichtige gelbe Nadeln, die an der Luft in Folge von Verwitterung weiß und undurchsichtig werden. Bei 90° , in wässriger Lösung, selbst beim Aufbewahren zerfällt das Salz in NaBr und SnBr_4 . Leteur hat die Salze der Säure in der Weise gewonnen, daß er Alkali- oder Magnesiumbromid und Zinnbromid in Lösung vermischte und dann im luftleeren Raume oder in trockner Luft bis zur Krystallisation verdunsten ließ.²⁾ Das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ bildet schwefelgelbe Krystalle, die beim Erhitzen verknistern und dann unter Zersetzung sich verflüchtigen. Das Natriumsalz $\text{Na}_2\text{SnBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet ebenfalls gelbe Krystalle und ist sehr zerfließlich. Auch die Krystalle von $\text{MgSnBr}_6 +$

1) Berl. Ber. 20. 1887. S. 794, 1163.

2) Compt. rend. 113. 1891. p. 540.

$10\text{H}_2\text{O}$ sind schwefelgelb und zerfließlich. Nicht zerfließlich sind nur die wasserfreien Bromostannate des Ammons und Kaliums. Concentrirte Lösungen der Bromostannate können ohne Zersetzung erhitzt werden, verdünnte scheiden hierbei Zinnhydroxyd ab. Alkohol zersetzt die Salze.

Zinn-sulfat. — Nach A. Longi erhält man ein Stannosulfat, wenn man Zinnoxydul oder Zinnhydroxydul unter Ausschluß jeder oxydirenden Wirkung in Schwefelsäure löst und die Lösung dann vorsichtig concentrirt.¹⁾ Es scheiden sich kleine, durchscheinende, weiße Krystalle der Verbindung SnSO_4 ab, die sich in wenig Wasser lösen, mit viel Wasser zersetzen. Leitet man Ammoniak in die schwefelsaure Lösung des schwefelsauren Zinnoxyduls, so entstehen Ammoniumdoppelsalze von wechselnder Zusammensetzung. — H. Bassett bemerkte, daß ein Gemisch aus 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Wasser Zinn in der Kälte und bei Vermeidung jeder Erwärmung, während der Reaction rasch und ohne Entwicklung nitroser Gase auflöst.²⁾ Als Reductionsproduct der Salpetersäure entsteht Stickoxydul, während Stannisulfat in Lösung geht: $\text{Sn}_2 + 2\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung ist in der Kälte klar, in der Wärme opalescirend, während sie beim Erhitzen eine durchscheinende, nahezu feste Masse bildet. Gießt man eine, noch etwas freie Salpetersäure haltende Lösung in siedendes Wasser aus, so scheidet sich das Zinn vollständig in Form von gallertförmiger Metazinnsäure ab. Letztere bildet nach den Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen im Dampfbade halbdurchsichtige Stücke. — Ueber Stannisulfat hat auch A. Ditte berichtet.³⁾ Die verschiedenen Zinnhydroxyde sind in Schwefelsäure löslich, und die entstehenden Lösungen lassen sich ohne Zersetzung mit Wasser und Alkohol vermischen. Aus Zinnchlorid durch Lauge abgeschiedene gallertförmige Zinnsäure löst sich leicht in 8—10fach verdünnter Schwefelsäure. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich farblose, durchsichtige Nadeln, später blättrige und schließlich dicke Krystalle ab. Alle drei Krystallarten besitzen die Formel $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Meta-

1) Chem. Centralbl. (3) 17. 1886. S. 34.

2) Chem. News 53. 1886. p. 172.

3) Compt. rend. 104. 1887. p. 172.

zinnensäure, welche bei Oxydation von Zinn mit Salpetersäure entsteht, ist in Schwefelsäure schwerer löslich; das geglühte Zinnoxyd löst sich in Schwefelsäure erst bei langem Versieden. Das Stannisulfat wird durch Wasser zersetzt und zwar nach und nach vollständig. An feuchter Luft zerläuft das Salz vollständig zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Eindampfen eine glasige, harte, aber sehr hygroskopische Masse hinterläßt. Die Krystalle entstehen also nur, wenn überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist. In verdünnter Schwefelsäure löst sich Stannisulfat beim Erwärmen leicht auf; von Aether wird es nicht angegriffen, aber von Alkohol zersetzt. Löst man das Zinnhydroxyd in eben genügenden Mengen Schwefelsäure, so erstarrt beim Erkalten die Lösung gallertartig; Aether fällt aus dieser Gallerte eine fein krystallinische Masse von der Formel $\text{SnOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, die sich leicht in Wasser löst, aber dann sofort unter Abscheidung von Zinnhydroxyd zersetzt wird.

Schwefelzinn. — Die Eigenschaften des Zinnsulfürs hat A. Ditte untersucht.¹⁾ Leitet man Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Zinnchlorürlösung, so entstehen braunrothe, glimmerartig glänzende Blättchen eines Chlorosulfids, die durch Wasser oder Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden. In einer gesättigten Zinnsalzlösung ist nämlich Schwefelwasserstoff so gut wie unlöslich, so daß eine vollständige Umsetzung unmöglich ist. Nur durch Erwärmen und Einleiten von H_2S läßt sich die Fällung unter den gegebenen Umständen vollständig erreichen. Ueberhaupt bedenke man aber, daß bei Fällung des Zinnsulfürs die lösende Wirkung der frei werdenden Salzsäure zur Geltung gelangt. Wasserhaltiges gefälltes Zinnsulfür löst sich schon in einer Salzsäure, die im Liter 10 g HCl enthält, langsam auf. Verdünnt man eine mit solcher Säure in der Kälte bereitete Lösung mit Wasser, so scheidet sich wieder SnS ab, weil jetzt die Wirkung des gelösten Schwefelwasserstoffs kräftiger wird, als die der Säure. Krystallisirtes Zinnsulfür wird erst von einer Säure angegriffen, die 83 g HCl in 1000 g Wasser gelöst enthält. — Wird Zinnseile mit Schwefel im richtigen Verhältnisse gemischt und erhitzt, so erhält man eine graue, matte Masse, die noch unverbundene Elemente

1) Compt. rend. 96. 1883. p. 1790. — 97. 1883. p. 42.

enthält. Zerreibt man diese abermals mit Schwefel und erhitzt bis zur Rothgluth, so ist die Verbindung fast beendet. Erhitzt man endlich das Reactionsproduct noch im Porzellanrohr und im Wasserstoffstrome bis zur hellen Rothgluth, so bekommt man ein krystallinisches Sublimat von SnS , welches schließlich schmilzt und dann zu einer bläulich metallisch glänzenden Masse erstarrt. Die Masse hat glänzend blättrigen Bruch und ist weich und zerreiblich; der Staub haftet wie Graphit an den Fingern. Das Zinnsulfür schmilzt bei Rothgluth und dehnt sich beim Erstarren sehr bedeutend aus; bei heller Rothgluth liefert es grüne Dämpfe. Das destillirte Sulfür besitzt $D = 5.0802$ bei 0° .

Lösungen von Sulfozinnensäure H_2SnS_3 oder $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ will L. Storch¹⁾ erhalten haben: zu Anfang des Einleitens von Schwefelwasserstoff in oxalathaltige Zinnchloridlösung, ferner beim genauen Neutralisiren einer Sulfozinnatlösung mit Oxal-, Wein-, Monochloressig- oder Phosphorsäure. In allen genannten Fällen entstehen nur gelbe bis braune Lösungen, aber keine Fällungen. Ein weißes Zinnoxyulfid $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O}$ ($2\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} = 3\text{SnS}_2 + \text{SnO}^2$) hat F. W. Schmidt zufällig bekommen und seine Darstellung beschrieben.²⁾ Ganz reines frisch gefälltes Zinnsulfid läßt man mit einem großen Ueberschusse von Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worin es sich allmählich auflöst. Die Lösung wird stark verdünnt und dann mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich das fast weiße Oxyulfid ausscheidet. Dasselbe ist in Ammoniumcarbonat fast gänzlich löslich. Beim Trocknen geht es in eine bernsteingelbe Masse über, die schwierig oder gar nicht mehr löslich ist.

Blei.

Gewinnung. — Das wichtigste Bleierz ist bekanntlich der Bleiglanz, dessen Hauptbestandtheil Schwefelblei ist, aus dem er im günstigen Falle allein besteht. Aus ihm stellt man zuerst das Werkblei her, welches dann noch einer Raffination unterworfen werden kann. Die hüttenmännische Gewinnung

1) Chem. Centralbl. 60. 1889². S. 313.

2) Berl. Ber. 27. 1894. S. 2739.

des Bleis erfolgt vorwiegend nach drei verschiedenen Methoden, die hier zunächst kurz characterisirt werden sollen.

(1) Röst-Reaktionsarbeit. — Der Bleiglanz wird durch Rösten zum Theil in Oxid und Sulfat umgewandelt: $2\text{PbS} + 7\text{O} = \text{PbO} + \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$. Die Röstproducte reagiren dann mit dem unveränderten Schwefelblei unter Abscheidung von Blei: $2\text{PbO} + \text{PbS} = \text{SO}_2 + 3\text{Pb}$ und $\text{PbSO}_4 + \text{PbS} = 2\text{SO}_2 + \text{Pb}_2$. Die Arbeit wird in Herd- oder Flammöfen ausgeführt, allerdings je nach der Reinheit der Erze mit entsprechenden Ausführungsweisen. Auf Herden kommt das Erz direct in Berührung mit dem Brennmaterial, während bei Flammöfen nur die Flamme wirkt. Nur in den größeren Flammöfen findet vollständige Schmelzung der Erze statt. Im Allgemeinen eignen sich für dieses Verfahren nur reinere, besonders kieseläurefreie Erze.

(2) Röst-Reductionsarbeit. — Der Bleiglanz wird vollständig abgeröstet; hierbei entstehendes Bleisulfat wird durch Kieselsäure zersetzt: $\text{PbSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{SO}_2 + \text{O} + \text{PbSiO}_3$. Das etwa entstandene Bleisilicat wird durch Kalk oder Eisenoxydul zerlegt: $\text{PbSiO}_3 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3 + \text{PbO}$. Das Bleioxyd wird durch Kohle reducirt: $2\text{PbO} + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{Pb}_2$. Die Röstung wird in Flammöfen oder in Schachtöfen, die Reduction stets in Schachtöfen ausgeführt. Diese Arbeit wird hauptsächlich für unreinere, auch Kieselsäure haltende Erze angewendet. Als Schachtöfen dienen die Rachte- und Pilzöfen, zur Röstung meist Fortschauflungsöfen.

(3) Niederschlagsarbeit. — Die rohen Erze werden mit eisenhaltigen Zuschlagsmitteln verschmolzen. Aus letzteren wird bei genügend hoher Temperatur Eisen reducirt, welches dann den Bleiglanz entschweifelt: $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$. Für diese Arbeit sind nur reinere Erze mit Vortheil verwendbar, die Kieselsäure enthalten dürfen; doch wird das Verfahren nur ausnahmsweise noch angewendet, da die Verarbeitung der entstehenden Schlacke Schwierigkeiten bereitet. Natürlich wäre im Schachtöfen zu arbeiten.

(4) Raffination des Werkbleis. — Dieselbe erfolgt durch Saigern (Aus-schmelzen), oxydirendes Schmelzen mit nachfolgender Reduction der Bleiglätte, am besten beim Ent-

silberungsproceffe. Neuerdings finden auch electrolytische Proceffe Anwendung.

Dieser kurze Ueberblick (nach Borchers und Dammer) möge genügen. Angeführt sei noch, was bereits früher über dieses Thema gebracht wurde: Schachtofen mit automatischem Stich, Chargirvorrichtung des Schachtofens, Flugstaubkammern, Raffination durch Saigern (Jahrb. 19. 1883. S. 363); Bleient Silberung durch Zink, Pattinsoniren und Parkesiren, electrolytische Bleient Silberung (Jahrb. 25. 1889. S. 358, 371). Im folgenden führen wir das wichtigste aus neueren Mittheilungen über die Metallurgie des Bleis an.

Umfassende Berichte über das in Frage stehende Thema hat Foehr¹⁾ geliefert. Die Röstung der Erze wird zumeist im Freiburger Fortschauflungssofen ausgeführt, wobei auf gute Verschlackung und Sinterung der Beschickung der Hauptwerth zu legen ist. Aber die Arbeit in diesen Oefen ist nicht billig, daher die Abröstung armer Erze im Schüttofen und ihre Verhüttung in Form von Briquets nach dem Abrösten versucht werden sollte. Die drehbaren Röstöfen würden ebenfalls billiger arbeiten; doch kann nur etwa der mechanische Röstofen von H. Frasch Aussicht auf Erfolg haben, bei dem eine wassergefühlte Welle mit ansitzenden Rührern im feststehenden Ofen angeordnet ist. Von den Schachtöfen ist der von Pilz für bleireiche Erze und leicht schmelzbare Beschickungen dem Rachteofen vorzuziehen. Arme, pulverförmige oder leicht zerdrückbare Erze, die in möglichst großen Mengen verarbeitet werden müssen, verlangen dagegen die Benutzung des Rachteofens. Auch empfiehlt sich geschlossene Gicht mehr, als die jetzt noch üblichere offene. Die Windöfen sollen weite Oeffnungen haben, um Wind von geringerer Pressung zu geben, da sonst durch Verflüchtigung von Metall zu große Verluste entstehen. Endlich hat man nicht ohne Erfolg versucht, die Verwendung von Koks durch die von Steinkohlen zu ersetzen. Besondere Aufmerksamkeit ist auch der Verdichtung des Hüttenrauchs zugewendet worden. Das Blei verflüchtigt sich im Ofen, schlägt sich dann zwar bei Abkühlung des Gasstroms zum Theil nieder, wird aber in der Hauptsache von den Gasstrome in feiner

1) Chemik. Ztg. 16. 1892. S. 1491. — 18. 1894. S. 802.

Suspension weiter geführt. Abkühlung und Verlangsamung des Gasstroms, sowie Filtration desselben sind also die anzuwendenden Methoden. Am wirksamsten ist das System von Freudenberg, bei dem der Flugstaubcanal mindestens den dreifachen Querschnitt aller in ihn mündenden Rauchzuleitungen bekommt, die Esse mindestens den Minimalquerschnitt des Canals besitzt und endlich Platten und Bleche parallel zur Zugrichtung eingehängt sind. Die Flugstaubcanäle baut man vortheilhaft nach dem Patente Monier aus Rundeisen und Cement.

Ueber Bleihüttenprocesse machte auch J. v. Miskley allgemeine Mittheilungen.¹⁾ Nach ihm wäre eine Massenerzeugung von Blei und Bleioxyd vorwiegend davon abhängig, daß die Gasregenerativfeuerung und der „intermolekulare“ Proceß zur Anwendung gelangen. Es müßte zuerst ein Ofen construirt werden, der nicht nur für hohe, sondern auch für mittlere und niedrige Temperaturen brauchbar wäre, trotzdem aber mit Gas geheizt würde. Er sollte auch den Vortheil bieten, mit reiner erwärmter atmosphärischer Luft bei beliebiger Temperatur arbeiten zu können. Auf die näheren Angaben bezüglich der Construction eines solchen Ofens kann hier nicht eingegangen werden. Was den „intermolekularen“ Proceß anlangt, so ist damit eine Röstreductionsarbeit nach der Gleichung $2\text{PbO} + \text{PbS} = \text{SO}_2 + 3\text{Pb}$ gemeint. Die Arbeit soll im Herde ausgeführt werden, und zwar in der Weise, daß man zunächst eine Schicht Blei einschmilzt und dann ziemlich hoch concentrirten Bleiglanz hinzufügt und bei gesteigerter Temperatur verschmilzt. Das taube Gestein schwimmt auf und wird abgeschöpft. Hierauf läßt man durch kleine Oeffnungen am Boden des Ofens stark gepreßte Luft eintreten, was Bildung von Bleioxyd zur Folge hat. Letzteres schmilzt und mischt sich innig mit dem Schwefelblei, wobei der Reductionsproceß nach obiger Gleichung sich abzuspielen beginnt. Ist der Proceß beendet, so stellt man die Luft ab und läßt die geschmolzenen Massen sich scheiden. Das Blei sammelt sich unten an und wird abgelassen. Der Ofen ist auch zur Herstellung von Bleiglätte wie zum Anreichern des Bleis verwendbar.

1) Dester. Ztschr. f. B. und H. 31. 1883. S. 521.

Mehrere Vorschläge zur Verarbeitung der Bleierze im Converter sind gemacht worden. E. Havemann will dabei den Bleiglanz in geschmolzenes Eisen schütten, was also auf eine Modification der Niederschlagsarbeit hinaus kommt (D. R. P. 34727).¹⁾ B. Köfing empfiehlt die Bessemerbirne zum Raffiniren von Werkblei und vielleicht zur Darstellung von Bleiglätte.²⁾ Der Converter bekommt basisches Futter, die nöthige Wärme liefert der Oxydationsproceß selbst. Doch dürften hierbei wohl beträchtliche Metallverluste eintreten. A. Macdonald verschmilzt den Bleiglanz im Converter unter Einblasen von Luft oder Sauerstoff, wobei Blei und Bleisulfat entstehen sollen.³⁾ Hierauf schüttet man Bleiglanz nach; es findet jetzt die Abscheidung von Blei nach den Gleichungen der Röstreductionsarbeit statt. Die entweichenden Dämpfe, welche eine flüchtige Verbindung PbS_2O_2 enthalten sollen (siehe unten!) werden in einer besonderen Kammer aufgefangen und hier durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff in Sulfat verwandelt: $PbS_2O_2 + 4O = PbSO_4 + SO_2$ (D. R. P. 80600).

Zu ganz eigenthümlichen Ergebnissen ist W. Hannay bei seinen Arbeiten über die Metallurgie des Bleis gekommen.⁴⁾ Hannay erklärt zunächst, das Bessemeren von Bleierzen sei als vollständig gelungen zu bezeichnen. Bei der Arbeit werde soviel Hitze erzeugt, daß die Temperatur bis zur Weißgluth gebracht werden könne; alle nöthige Wärme liefere der Proceß selbst. Neu ist nun die Beobachtung, daß beim Blasen von Luft durch geschmolzenen Bleiglanz eine flüchtige Verbindung $PbS, SO_2 = PbS_2O_2$ entstehen soll, ein farbloses Gas, welches sich also nach der Gleichung $2PbS + O_2 = Pb + PbS_2O_2$ gebildet hätte. Dieses Gas enthält natürlich kein Silber; letzteres bleibt vielmehr im Blei zurück. Wird die neue flüchtige Verbindung mit einem Ueberschusse von Luft versetzt, so geht die Reaction vor sich, deren Ausnutzung an Macdonald (siehe oben) patentirt wurde. Leitet man einen Ueberschuß von Luft über und durch das geschmolzene Bleisulfid, so

1) Dingl. p. 3. 260. 1886. S. 379. — 269. 1888. S. 369.

2) Stahl und Eisen 12. 1892. S. 370.

3) Chemik. Ztg. 18. 1894. S. 1045. — 19. 1895. S. 1046.

4) Industries 15. 1893. p. 52. — Chem. News 69. 1894. p. 195, 270. — 70. 1894. p. 43.

findet die Reaction $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 = \text{Pb} + \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2$ statt. Das gebildete Bleisulfat ist von großer Reinheit und völlig weißer Farbe. Es existiren übrigens zwei flüchtige Bleisulfidverbindungen: $\text{PbS}, \text{H}_2\text{O}$ und PbS, SO_2 . Beide entstehen beim Schmelzen von Bleisulfid, bilden in hohen Temperaturen farblose Dämpfe und zersetzen sich bei niedrigeren Temperaturen unter Abscheidung von krystallinischem Schwefelblei. Der chemische Vorgang beim Röstsäigerproceß im englischen Bleiöfen ist nach *Hannay* viel complicirter, als gewöhnlich angenommen wird und entspricht in Wahrheit etwa der Gleichung $12\text{PbS} + 12\text{PbSO}_4 =$

$\underbrace{(11\text{Pb} + 2\text{PbS})}_{\text{Hartblei}} + \underbrace{(6\text{PbO} + 2\text{PbS} + 2\text{PbSO}_4)}_{\text{Schlacke}} +$
 $\underbrace{(\text{PbS}_2\text{O}_2 + 16\text{SO}_2)}_{\text{Rauch}},$

soweit eine Wechselwirkung zwischen feinpulvrigem Bleiglanz und Bleisulfat zu Grunde liegt. Ist der Bleiglanz in kleinen Körnern vorhanden, so wird das Hartblei bleireicher; dagegen bei Ueberschuß von Schwefelblei bleiärmer. Schmilzt man Bleisulfat und trägt festes Schwefelblei ein, so nimmt wegen der hohen Temperatur die Menge der flüchtigen Bleisulfidverbindung erheblich zu. Sulfid und Oxyd des Bleis sollen auf einander nicht unter Abscheidung von Blei, sondern unter Bildung von Pb_2OS reagiren und dieses Bleioxydsulfid soll die „Basis“ der Schlacke sein. Wie die Äußerungen von *Roberts-Austen*, *Rose*, *Jenkins* und *Armstrong* zeigen, muß man den Beweis für die Richtigkeit der von *Hannay* gemachten Angaben noch abwarten.

Ein besonderes Bleigewinnungsverfahren hat *E. H. T. Havemann* in Vorschlag gebracht (*D. R. P.* 43868).¹⁾ Der nicht geröstete Bleiglanz soll mit der Hälfte der genügenden Menge von Natriumcarbonat oder Natriumsalz sorgfältig vermischt und im Flammofen halbflüssig gemacht werden. Nunmehr setzt man die noch fehlende Hälfte des Reagenses zu und schmilzt völlig ein. Das Blei sondert sich leicht ab. Durch Mitzugabe von Kohle soll die Menge des Natrons, welche nöthig ist, wegen Bildung von Natrium verringert werden. Die Schlacken müssen dann noch mit Eisen verschmolzen werden, damit Natrium-

1) *Dingl.* p. 3. 271. 1889. S. 21.

eisensulfid entsteht. In einer Kohlensäureatmosphäre zerfällt sie dann zu Staub und giebt beim Auslaugen eine Soda-lösung, welche von neuem auf Natrium verarbeitet wird. — Der Proceß von M. Förster (D. R. P. 64615)¹⁾ ist auf die bekannte Reaction $2\text{PbO} + \text{PbS} = \text{SO}_2 + 3\text{Pb}$ begründet, soll aber in einem besondern Ofen ausgeführt werden, in welchem vorgeheizter Bleiglanz mit geschmolzener Bleiglätte gemischt werden. Die Folge dieser Einrichtung ist die Entwicklung unverdünnter schwefliger Säure, die sehr brauchbar für die Schwefelsäurefabrikation ist.

Ein elektrolytisches Verfahren, welches aber wohl mehr der Raffination dienen soll, hat G. Leuchs angegeben (D. R. P. 38193).²⁾ Das Bad wird mit Borfluorblei $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ oder Kieselfluorblei PbSiF_6 beschickt, die Elektroden bestehen aus Kohle. Auf der Kathode soll sich ein dichter Bleiüberzug, auf der Anode ein dichter Ueberzug von Bleisuperoxyd bilden. Werden hierauf die beiden Elektroden in leitende Verbindung gebracht, so wird die elektrische Energie frei unter Rückbildung der ursprünglichen Bleilösung.

Fein vertheiltes Blei, sog. Bleischwamm stellen die Berliner Accumulatorenwerke her, indem sie feinpulvriges Oxyd oder solche Oxydverbindungen, die bei der Elektrolyse keine freie Säure geben, mit verdünnter Schwefelsäure, schwefelsauren Salzen oder Wasser und einem Bindemittel auf Platten austreichen und dann in einem Bade durch Elektrolyse das Blei ausscheiden (D. R. P. 71431).³⁾ Die Masse wird alsdann vermahlen und das feinpulvrige Blei noch feucht als Füllmasse für Sammler-Elektroden benutzt. Der zur Verwendung gelangende Apparat hat eine Einrichtung für ununterbrochene Bleifällung. — Reines Blei will F. M. Lyte (D. R. P. 72804)⁴⁾ dadurch erhalten, daß er Bleisulfat mit Alkalichlorid kocht und das gewonnene Bleichlorid elektrolysiert. — Ueber regulinische Fällung von Blei berichtet J. B. Senderens.⁵⁾ Wenn man bei gewöhnlicher

1) Chemik. Ztg. 17. 1893. S. 4.

2) Dingl. p. 3. 265. 1887. S. 444.

3) Chemik. Ztg. 17. 1893. S. 1790.

4) Ebendas. 18. 1894. S. 226.

5) Bull. Soc. Chim. (3) 11. 1894. p. 424, 1165.

Temperatur ein gut polirtes Stück Blei in eine neutrale wenigstens 10 g im Liter enthaltende Bleinitratlösung einstellt und den Zutritt der Luft abhält, so bemerkt man nach einiger Zeit, daß die glänzende Oberfläche des Bleis verschwindet und sich eine leichte schwärzlich gefärbte Decke darauf ablagert. Einige Stunden später erscheinen auf dieser Schicht eine große Menge glänzender metallischer Punkte, die sich mehren und wachsen, so daß nach 3—4 Stunden das Blei mit Metallplättchen bedeckt erscheint. Die Blätter oxydiren sich schnell in Luft. Sie bilden sich nicht bei Verwendung von Bleiacetat. Die Flüssigkeit, aus der die Abscheidung erfolgte, wird gelblich. Läßt man dies gefällte Blei Monate lang darin, so bilden sich nach und nach lange glänzende Nadeln eines basischen Nitrats von der Formel $4\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ aus, die bei 170° wasserfrei werden und bei 200° sich zersetzen.

Eigenschaften. — Die Verdampfung des Bleis geht nach Cahours wie die des Zinns (siehe dieses) bei 360° vor sich. — Nach G. Neumann und F. Streinz absorbiert ein Volumen flüssiges Blei 0.11 bis 0.15 Volumina Wasserstoff. Dagegen findet nach J. Shields keine Occlusion von Wasserstoff durch Blei statt, die daher auch keine Rolle in der Chemie secundärer Batterien spielen kann.¹⁾ — G. Meyer hat in derselben Weise wie bei Zinn (S. 282) festgestellt, daß Blei in Quecksilberlösung einatomig sei und zwar bei Temperaturen, die wenig von der gewöhnlichen abweichen.²⁾ — Die Bestimmung des Atomgewichts von Blei ist nach G. Hinrichs von Stas nicht richtig durchgeführt worden; vielmehr soll ihr ein systematischer Irrthum anhaften, insofern sie Resultate ergiebt, die Functionen des Absolutgewichts vom angewendeten Blei sind.³⁾ Der wirkliche Atomgewichtswertth soll der von Berzelius ermittelten Zahl (207) nahe liegen. Auch soll es unstatthast sein, bei Atomgewichtsbestimmungen das Mittel aus verschiedenen Versuchsergebnissen zu ziehen. Diese Kritik der Stas'schen Arbeiten dürfte ungerecht sein (vgl. Jahrb. 19. 1893. S. 233).

1) Chem. Centralbl. 63. 1892¹. S. 428. — Chem. News 65. 1892. p. 195.

2) Ztschr. f. physik. Chemie 7. 1891. S. 476.

3) Compt. rend. 116. 1893. p. 431.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei hat J. Hochstetter Studien angestellt.¹⁾ Nach ihm wird völlig reines Blei von Schwefelsäure in der Wärme sehr schnell angegriffen. Dagegen ist es unangreifbar, wenn es 0.01 bis 0.02% Kupfer enthält. Ähnlich wie Kupfer wirkt auch ein geringer Antimon Gehalt. Noch ausführlicher sind die Untersuchungen, welche G. Lunge und E. Schmid über das gleiche Thema durchführten.²⁾ Dabei hat sich nun freilich herausgestellt, daß die Angaben von Hochstetter im Großen und Ganzen nicht richtig sind. In der Kälte ist Blei mit nur 0.2% Antimon und reines Blei gegen Schwefelsäure gleich widerstandsfähig, während Blei mit 1.8% Sb viel stärker angegriffen wird als reines Blei. In der Wärme ist letzteres stets widerstandsfähiger als das antimonhaltige Blei. Nitrose Schwefelsäure greift stärker an als reine, und Luftzutritt verstärkt den Angriff. Der Zusatz von Kupfer bis zu 0.2% ändert das Verhalten des Bleis gegen Schwefelsäure gar nicht; erst bei Temperaturen über 200° besitzt Kupfer eine schützende Wirkung, so daß man für Pfannen, die über diese Temperatur erhitzt werden, allerdings einen Zusatz von 0.1 bis 0.2% Cu zum Blei empfehlen kann. Uebrigens steigt die Angreifbarkeit des Bleis durch Schwefelsäure bis zu etwa 96% H₂SO₄ langsam, dann aber sehr schnell, so daß z. B. Säure mit 99% nicht in Bleigesäße gebracht werden darf. — Auch die Einwirkung von Salpetersäure auf Blei wurde untersucht. Säure mit D = 1.37 bis 1.42 greift das Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure etwa so wie 96 procentige Schwefelsäure. Auch Gemische von Schwefel- und Salpetersäure haben, wenn sie concentrirt sind, nur wenig Einwirkung. Dagegen löst nitrose Schwefelsäure sowohl bei hoher Concentration, wie bei starker Verdünnung sehr merklich, während bei mittlerer Concentration (D = 1.72 bis 1.76) schwächerer Angriff als bei reiner Säure stattfindet. — Nach G. D. Higley giebt Salpetersäure mit Blei namentlich niedrigere Stickstoffoxyde als Reductionsproducte.³⁾

Einwirkung von Wasser auf Blei. — Bekanntlich

1) Chemil. Ztg. 15. 1891. S. 258, 499. Rep. S. 36.

2) Ztschr. f. angew. Chemie 1892. S. 642, 664.

3) Chemil. Ztg. 19. 1895. Rep. S. 51.

werden Bleiröhren sehr häufig zur Wasserleitungszwecken benutzt. Wo nun das Wasser zum Trinken verwendet werden soll, ist es sehr wichtig, zu wissen, inwieweit das Wasser aus den Röhren Blei aufnimmt und ob es durch einen Bleigehalt gesundheitschädlich wird. Schon oft ist hierüber berichtet worden (vgl. z. B. Jahrb. 19. 1883. S. 367 und 22. 1886. S. 258); daß immer von Neuem zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung ausgeführt worden sind, beweist einerseits die Wichtigkeit der Frage, andererseits die noch theilweise herrschende Unsicherheit der Anschauungen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, führen wir hier die neueren Versuchsergebnisse an.¹⁾ Wie man ziemlich allgemein annimmt, wirkt reines und weiches Wasser besonders stark auf Blei ein; doch kommt hierbei die Wirkung der gelösten Gase vorzugsweise in Frage. So würde Luft Bleihydroxyd und Kohlensäure Bleicarbonat bilden; nach Wolffhügel löst sich ersteres in 10000, letzteres in 400000 Theilen Wasser, so daß ein geringer Kohlensäuregehalt günstig wäre. Die stärkste Einwirkung zeigt dagegen nach M. Müller destillirtes Wasser, in welchem dem Volumen nach doppelt so viel Kohlensäure wie Sauerstoff gelöst ist. Kohlensäurefreies, aber sauerstoffhaltiges Wasser soll dagegen gar kein Blei aufnehmen. Auch luftfreies (demnach auch kohlenstofffreies) Wasser hat nach E. Heyer, wie nach Knorre keinen Einfluß auf Blei. — Die Hauptursache für den Angriff der Bleiröhren bildet die Kohlensäure, wie ziemlich übereinstimmend angeführt wird, aber sie bedarf der Gegenwart gewisser anderer Agentien, ebenso wie ihre Wirkung durch gewisse Zusätze aufgehoben wird. In erster Linie handelt es sich offenbar um die Reaction $Pb_2 + H_2O + CO_2 + O_2 = PbCO_3 + Pb(OH)_2$. Günstig ist hierbei geringe Härte des Wassers, da bei größerer Härte ein Theil der Kohlensäure gebunden wird, z. B. $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$. Der Wirkung der Kohlensäure thut also ein Gehalt des Wassers an Kalk

1) Chem. Centralbl. (3) 18. 1887. S. 595, 1048, 1467. — 19. 1888. S. 1215. — 60. 1889¹ S. 815, 817. — Chem. News 46. 1882. p. 88. — Dingl. p. J. 266. 1887. S. 220. — 268. 1888. S. 186. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 46. 1887. S. 389. — Journ. f. p. Ch. 144. 1887. S. 317. — Dtsch. Ind. Ztg. 28. 1887. S. 127. — Gesundheitsingenieur 12. 1889. S. 426.

oder Magnesia Abbruch, wie E. Reichardt, C. Geyer u. A. bestätigen. Es wird deshalb auch empfohlen, den Gehalt des Wassers an kohlensaurem Kalk zu erhöhen oder auch Kalk zuzusetzen. So will Geyer in den Quellschacht Kalksteinpulver einhängen. Nach Müller ist zwar kohlensaures Blei im Wasser ganz unlöslich, aber bei Ueberschuß von Kohlensäure würde es als Bicarbonat gelöst; letzteres soll dann freilich beim Stehen oder in längerer Berührung mit Blei wieder abgeschieden werden. Andererseits behauptet P. F. Frankland, Filtration durch Kalkstein ändere die Löslichkeit des Bleis im Wasser nicht, dagegen sei Zusatz von Soda zu empfehlen, während Carnelly und W. Frew zwar die günstige Einwirkung des kohlensauren Kalks bestätigen, aber die Ursache davon nicht in der Bildung von saurem Calciumcarbonat finden wollen. Ganz besonders kräftig ist die Wirkung bei abwechselnder Berührung des Bleis mit Luft und Kohlensäure. Hier kann die Wirkung der Luft durch kleine Mengen Kohlensäure paralytisch werden, indem letztere das Bleihydroxyd in unlösliches Carbonat verwandelt; ganz ähnlich wirkt doppelt kohlensaurer Kalk. Was den oben erwähnten Zusatz von Soda anlangt, so muß allerdings nach Müller bedacht werden, daß lufthaltiges, aber kohlensäurefreies Wasser durch Soda alkalisch gemacht werden und dann das Blei erst recht angreifen würde. Es empfiehlt sich daher mehr ein Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron. — Von anderen alkalisch reagirenden Stoffen kommen noch Ammoniak, Lauge und Kalk in Frage. Ammoniak für sich allein bewirkt Bleiangriff, wirkt aber der Kohlensäure entgegen. Natronlauge und Kalk greifen bei Abwesenheit von Luft gar nicht, bei Gegenwart von Luft sehr stark an. G. v. Knorre hat besonders darauf hingewiesen, daß man Bleiröhren nicht in Kalk oder Cement betten darf, wenn Luft und Feuchtigkeit zutreten können. Nach Wolffhügel ist ein mäßiger Gypsgehalt des Wassers günstig, insofern ein solches Wasser eine schützende Decke auf dem Blei bildet; dagegen soll sehr viel Gyps oder Bittersalz den Angriff vermehren. Nach Müller findet bei Abwesenheit von Luft gar keine Einwirkung statt, während Gegenwart von Luft die Bildung von basischem Bleisulfat begünstigt. Dieses löst sich zwar nicht, blättert aber ab und soll durch Kohlensäure auch löslich

werden können, während Calciumbicarbonat diese Wirkung verhindern würde. Nach A. Allen wäre die Gegenwart von Schwefelsäure besonders bedenklich, da Bleisulfat löslicher sein soll, als Carbonat, und außerdem Zersetzung der Chloride eintreten könne. Chloride, Nitrate und Sulfate würden nach Knorre sehr heftig angreifen, namentlich wenn Kohlensäure vorhanden ist, während nach Müller geringe Mengen von Chloriden und Nitraten nichts schaden. Besonders günstig ist nach D. Leonhardt ein Gehalt des Wassers an Kieselsäure, da bei einem Gehalt an Silikaten nach kurzer Zeit jeder Angriff des Wassers auf Blei aufhört. Es wird deshalb Einlegen eines Gemisches von Kalkstein und Feuerstein in das Wasser empfohlen; auch Sandstein und Kalkstein kommen in Vorschlag. In der That wirkt alter Mörtel, der zum größten Theil aus dem Silicat und Carbonat des Kalks besteht, nicht mehr auf Bleirohre ein. Kalksilicat ist besonders nützlich bei Gegenwart von Nitraten. Verzinnete Bleirohren oder Zinnrohren mit Bleimantel sind zu verwerfen, da Zinn die Bleiaufnahme erheblich steigert. Eisen und Zink wirken dagegen dem Angriffe des Wassers auf das Blei entgegen.

Ueber den Einfluß organischer Stoffe bestehen verschiedene Ansichten. In einem Boden, der reichlich organische Stoffe enthält, werden Bleirohre weniger angegriffen, als in Sand, vielleicht weil hier der Sauerstoff zur Oxydation der organischen Stoffe benutzt wird und so nicht zur Oxydation des Bleis dienen kann. Geringe Mengen organischer Stoffe im Wasser scheinen nichts zu schaden, größere dagegen sollen, namentlich bei Gegenwart von Luft, schädlich wirken. — Uebrigens ist noch hervorzuheben, daß das Wasser durch Filtration fast stets bleifrei wird. Der Druck des Wassers ist ohne Einfluß, dagegen sind langsamerer Lauf und rauhe Oberfläche für den Angriff günstig. Endlich ist der stärkere Angriff stets bei neuen Bleirohren zu finden, während nach einiger Zeit der Benutzung ein Stillstand einzutreten scheint.

Daß bleihaltiges Wasser giftig ist, wurde durch zahlreiche thatsächliche Vergiftungsfälle erwiesen, daher auch der Nachweis des Bleis im Wasser sehr wichtig ist. Hier-

über hat M. T. Lecco¹⁾ interessante Mittheilungen veröffentlicht.

Bleioxyd und Bleihydroxyd. — Von technischen Darstellungsweisen des Bleioxyds²⁾ aus neuerer Zeit sind die folgenden zu nennen. G. Larron^y (D. R. P. 58035) hat einen besonderen, aber schwerlich sehr praktischen Ofen construirt, um metallisches Blei in gelbes oder rothes Bleioxyd zu verwandeln. Das Blei befindet sich auf Schiefefächern in einem mit Außendampf geheizten Raum, in den Luft eintritt; der Dampfmantel wird im Zuge eines direct geheizten Ofens aufgestellt und so ebenfalls von außen durch die Feuergase geheizt. — Das englische Patent von P. Bronner betrifft die Herstellung von Bleioxyd aus dem Bleisulfat der Zeugdruckereien oder dem Schlamme der Bleikammern. Ist Eisen oder Thonerde vorhanden, so wird das Sulfat erst mit wenig verd. Schwefelsäure erhitzt und dann durch Auswaschen von den gebildeten löslichen Sulfaten befreit. Das reine Bleisulfat wird dann mit Sodalösung digerirt: $PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4$, worauf man auswäscht und das Carbonat in einer Muffel brennt. Aehnlich verfährt auch W. S. Kilpatrick, der zuerst Bleiglanz in der Weise röstet, daß $PbO + PbSO_4$ entstehen, und das Gemisch dann mit Carbonaten (Na_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$ oder $ZnCO_3$) in einem Reverbirofen erhitzt. Das Reactionsproduct wird zerrieben, gewaschen und geschlämmt, wobei Bleioxyd hinterbleibt.

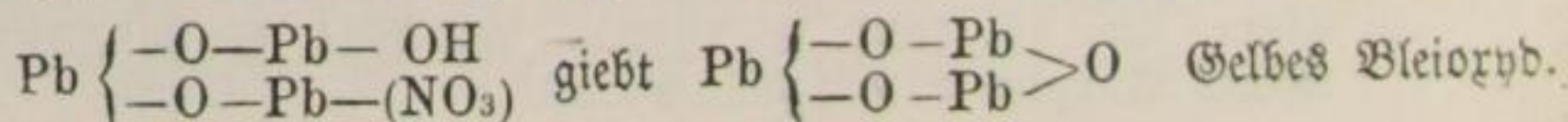
Ueber gelbes und rothes Bleioxyd hat A. Geuther Studien angestellt.³⁾ Bekanntlich erstarrt geschmolzenes Bleioxyd, je nachdem das Erkalten schnell oder langsam vor sich geht, zur gelben Silber- oder zur rothgelben Goldglätte. Das gelbe Bleioxyd entsteht stets, wenn man irgend ein Bleioxyd bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt, und ebenso bei Zersetzung von Bleicarbonat oder -Nitrat durch Hitze. Es ist stets amorph, wenn es nicht geschmolzen wurde; aus geschmolzenem Zustande erstarrt es aber krystallinischblättrig. Das gelbe Bleioxyd bildet sich aber auch auf nassem Wege, wenn man eine siedende Bleisalzlösung in schwach überschüssige, sehr

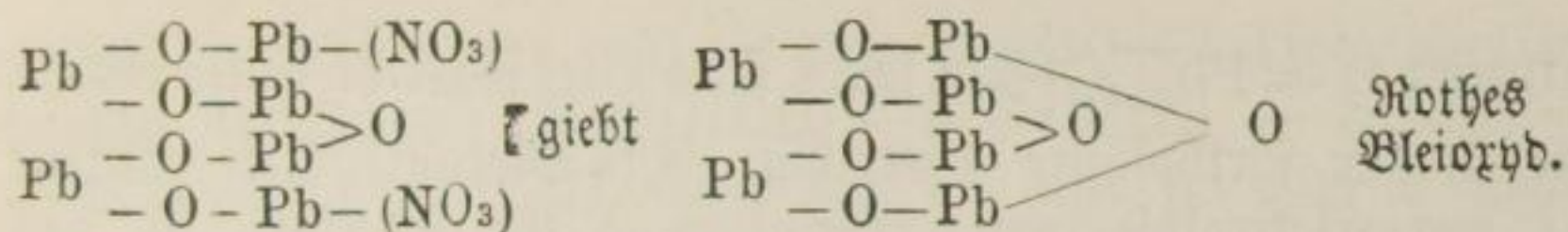
1) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 1431.

2) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 1470. — 18. 1894. S. 208, 727.

3) Liebig's Annalen 219. 1883. S. 56.

verdünnte Natronlauge eingießt und dabei das Sieden nicht unterbricht, auch noch einige Zeit fortsetzt; der Niederschlag ist krystallinisch. Wie Natronlauge (1:5) ist auch dünner Kalkbrei und nicht ganz so gut Ammoniak zu verwenden. Trägt man 1 Theil Bleihydroxyd in 21 Theile einer bei 110° siedenden Kalilauge (1:2) ein und erhitzt weiter, bis fast alles gelöst ist, so scheiden sich beim Erkalten bis auf 75° schöne, große durchsichtige Krystallblätter von starkem Glanze und reingelber Farbe aus. Die Dichte dieses ganz reinen Bleioxyds ist 9.29 bei +15°, und die Krystallform ist die rhombische. Durch anhaltendes Zerreiben wird das gelbe Bleioxyd gelbroth. Bei 280—300° wird es oberflächlich bräunlich, weil es in Superoxyd übergeht. Das rothe Bleioxyd entsteht durch längeres Erhitzen des Hydroxyds im bedeckten Tiegel auf 150° oder durch Brennen des Carbonats bei höherer Temperatur; in beiden Fällen resultirt ein gelbrothes Pulver. In großen granatrothen Krystallblättern erhält man es nach dem Auflösen von 1 Theil Hydroxyd in 5 Theilen schmelzendem Aetzkali beim langsamen und vorsichtigen Erkalten. Setzt man zu concentrirter siedender Natronlauge (1:2) überschüssiges Bleihydroxyd und erhält so lange im Sieden, bis kein gelbes Oxyd mehr vorhanden ist, so bekommt man ein dichtes grobkrystallinisches dunkelrothes Oxyd. Das reine rothe Oxyd hat $D = 8.74$ bei +14° und krystallisirt quadratisch. Bei 200° bleibt es unverändert, bei 280—300° wird es feuriger von Farbe. In Essigsäure oder Natronlauge ist es schwieriger löslich als das gelbe. Beim Schmelzen geht es in gelbes Bleioxyd über. — Uebrigens kann man beide Oxyde aus dem sog. sechsbasischen Bleinitrat erhalten. Dieses Salz entsteht, wenn man eine Bleinitratlösung langsam zu der doppelten äquivalenten Menge einer kalten Ammoniaklösung tropfen läßt und gut umschüttelt. Das Salz hat die Formel $Pb_3(OH)O_2NO_3$, geht aber bei 170° in die Verbindung $Pb_6O_5(NO_3)_2$ über. Wird ersteres Salz durch Natronlauge zersetzt, so entsteht gelbes, aus letzterem Salze bei gleicher Arbeit dagegen rothes Bleioxyd. Hieraus folgt die Constitution der beiden Bleioxyde in der durch folgende Formeln wiedergegebenen Weise:





Das gelbe Bleioxyd wäre darnach Pb_3O_3 und das rothe Pb_6O_6 , so daß Polymerie vorläge.

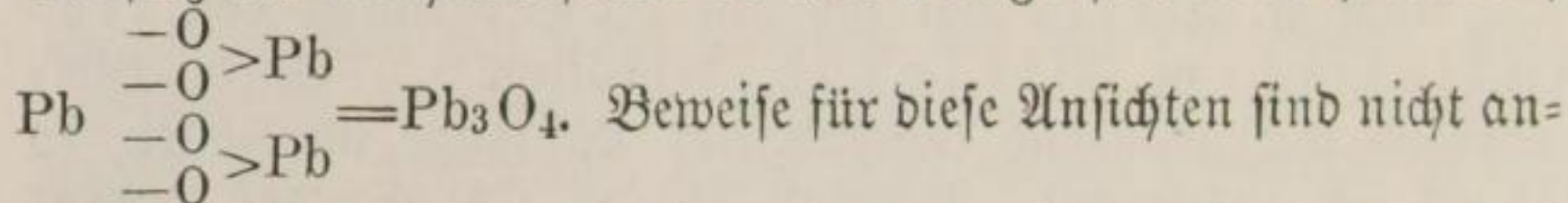
Auch A. Ditté hat sich mit der Herstellung von krystallisiertem Bleioxyd beschäftigt¹⁾. Wird Bleihydroxyd mit genügend concentrirter Kalilauge übergossen, so löst es sich zuerst auf. Alsdann scheidet sich aber das Hydrat $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ krystallinisch ab, welches sich von neuem auflöst. Giebt man noch mehr Alkali zu, so kann schließlich Bleioxyd ausfallen. Die Arbeit ist hierbei die, daß man Kalilauge in der Kälte mit dem Hydroxyd sättigt, dann erhitzt und schließlich noch warm abfiltrirt. Das Hydrat $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ (aus 100 bis 300 g K_2O und 1000 g H_2O sammt dem nöthigen $\text{Pb}(\text{OH})_2$) bildet kleine weiße hexagonale Prismen, die sich beim Abkühlen des Filtrats ausscheiden. Nimmt man 13 g K_2O auf 100 g H_2O und übersättigt mit Bleihydroxyd, so giebt das Filtrat kleine grünlich gelbe Täfelchen von Bleioxyd; bei concentrirter Kalilauge schwefelgelbe und bei 30 g K_2O auf 100 g H_2O bräunlich gelbe Kryställchen. Noch stärkere Lauge zersetzt das Hydrat erst nach einigen Tagen unter Abscheidung glänzender grünlichgrauer Blätter. Schmilzt man die verschieden gefärbten Bleioxyde, so gehen sie alle in gelbes Oxyd über und nehmen an Dichte erheblich zu. Besonders interessant ist aber noch eine letzte Modification des Bleioxyds: wenn man Bleihydroxyd in sehr wenig Wasser suspendirt und dann eine kaltgesättigte Lösung von Kali hinzufügt, so tritt Erwärmung ein, weil die Lauge das Hydratwasser an sich reißt, und kleine rosenrothe Bleioxydkrystalle hinterbleiben. Noch leichter gelingt diese Reaction, wenn man beim Siedepunkt der gesättigten Lauge arbeitet.

G. Raßner giebt der den Erddalkaliumplumbaten zu Grunde liegenden Orthobleisäure die Formel H_4PbO_4 .²⁾ Von ihr leitet sich die Metableisäure H_2PbO_3 ab, deren Con-

1) Ann. Chim. Phys. (5) 28. 1883. p. 122.

2) Chem. Centralbl. 61. 1890¹. S. 794.

stitution $O = Pb \begin{array}{c} -OH \\ -OH \end{array}$ sein soll. Das Blei wäre hier also ebenso wie in der Orthosäure 4werthig. Die Metableisäure entsteht bei der Elektrolyse von Bleisalzen. Ihr Bleisalz ist das Bleisessquiorxyd $O = Pb \begin{array}{c} -O \\ -O \end{array} > Pb = Pb_2O_3$, während das Bleisalz der Orthobleisäure die Mennige sein würde, nämlich



Beweise für diese Ansichten sind nicht angeführt. Auch E. Tuedeking hat sich mit den Hydroxyden des Bleis beschäftigt und insbesondere ein Hydrat $2PbO, H_2O$ in ausgezeichneten Krystallen dargestellt¹⁾, in der Hauptsache, indem er starke Kalilauge mit Bleioxyd siedend sättigte, von dem auskrystallisirenden Bleioxyd abfiltrirte und das Filtrat lange Zeit im offenen Glase stehen ließ. Das Alzkali geht in Carbonat über und genanntes Hydrat krystallisirt in quadratischen farblosen, stark glänzenden und das Licht stark brechenden Krystallen aus.

Mennige und Bleisuperoxyd. — Die technische Darstellung der Mennige geschieht nach W. Leyendecker in folgender Weise.²⁾ Blockblei wird geschmolzen und bei Luftzutritt gerührt, so daß Bleioxyd entsteht. Letzteres wird bei Seite geschoben und so fortgeföhren, bis genügende Mengen von ungeschmolzenem Bleioxyd (Massicot) entstanden sind. Dieses wird mit Wasser vermahlen und durch Schlämmen vom noch beigemischtem Blei befreit. Hierauf erhitzt man das Bleioxyd unter Luftzutritt auf $300-400^{\circ} C$, wobei es in Mennige Pb_3O_4 übergeht. Die Mennige wird dann noch im Desintegrator oder in Beuteln gesiebt. — Die Darstellung von Bleisuperoxyd geht gewöhnlich davon aus, daß Mennige als $2PbO, PbO_2$ aufzufassen ist und beim Kochen mit Salpetersäure PbO_2 hinterläßt. Besondere Verfahren gehen vom Bleioxyd, Bleichlorid, von Plumbaten u. s. w. aus. F. M. Lyte will Bleichlorid in heißer Chlorcalciumlösung auflösen und dann eine Mischung aus Kalkmilch und Chloralkauszug zu-

3) Chem. News. 63. 1891. p. 279.

2) Dtsch. Indztg. 25. 1884. S. 152.

gießen.¹⁾ Erhitzt man nun bis zum Sieden, so soll folgende Umsetzung stattfinden: $2\text{Ca}(\text{OH})\text{OCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PbCl}_2 = 3\text{CaCl}_2 + 2(\text{PbO}_2\text{H}_2\text{O})$, oder für die jetzt gewöhnlich angenommene Formel des Chlorkalks: $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{PbCl}_2 = 2\text{CaCl}_2 + (\text{PbO}_2, \text{H}_2\text{O})$. Es würde also Bleisuperoxydhydrat entstehen. Natürlich kann man auch Bleichlorid mit gelöschtem Kalk und Wasser mischen und Chlor einleiten. — P. Naef stellt zunächst ein Alkali- oder Erdalkaliumplumbat her und zerlegt dasselbe dann mit verdünnter Lauge oder mit verdünnter Säure. Ist das abgeschiedene Superoxyd zu dicht, so wird es durch Erhitzen mit hochconcentrirten Laugen in feine Vertheilung übergeführt. Ullmann geht vom bleisauern Kalk aus und zerlegt diesen mit Essigsäure. Dagegen empfiehlt W. Minor das Eintragen von Bleioxyd in geschmolzenes Natrium bei möglichst hoher Temperatur, worauf als Oxydationsmittel Natriumsalpeter zugegeben wird: $\text{PbO} + 2\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{PbO}_3$. Beim Auskochen mit Wasser zerfällt das Natriumplumbat: $\text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 2\text{NaOH}$. Das Superoxyd wird dann noch sorgfältig ausgewaschen und ist hierauf nahezu chemisch rein.²⁾

Nach J. Löwe³⁾ enthält die Mennige des Handels stets Bleioxyd, bei längerem Liegen in Luft auch Bleiweiß. Am besten kocht man sie mit einer Lösung von Bleinitrat, wobei Bleioxyd und Bleiweiß als basische Nitrate gelöst werden. Man nimmt Bleinitratlösung mit 10—12% Gehalt und davon 200—300 g auf 20 g Mennige, kocht sehr lange aus, filtrirt ab, wäscht aus und trocknet bei 120°. Kocht man die reine Mennige mit einer Salpetersäure, die keine niedrigeren Stickstoffoxyde enthält, so hinterbleibt reines Bleisuperoxyd. Da hierbei 25.4 bis 25.7% PbO_2 erhalten werden, so dürfte der Mennige die Formel Pb_4O_5 zukommen. Niedrigere Stickstoffoxyde verringern die Ausbeute, indem sie Mennige reduciren. Bei Bildung der Mennige kommen Temperatur und Dauer der Oxydation in Frage. So lange noch freies Bleioxyd vorhanden ist, entsteht vorwiegend Pb_4O_5 ; ist aber alles PbO verschwunden, so bilden sich die weniger feurig gefärbten

1) Chem. Ind. 6. 1883. S. 160.

2) Chemil. Ztg. 15. 1891. S. 47. — 17. 1893. S. 1791. — 18. 1894. Rep. S. 189.

3) Dingl. p. 3. 271. 1889. S. 472.

Verbindungen Pb_3O_4 und Pb_2O_3 . Dies erklärt, weshalb die Mennige des Handels noch Bleioxyd enthält. — R. Frühling und J. Schulz¹⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß sich Mennige in verdünnter Salpetersäure vollständig auflöst, wenn man Zucker, Alkohol oder Oxalsäure zusetzt und kocht. Die organischen Stoffe reduciren nämlich Pb_3O_4 zu $3PbO$. Alles, was Verunreinigung ist, hinterbleibt. Für pharmaceutische Zwecke darf dieser Rückstand etwa 1%, für technische 10% ausmachen. — Krystalle von Mennige erhält man nach L. Michel²⁾, wenn man amorphes Bleicarbonat bei 300° in geschmolzenen Kali- und Natronsalpeter einträgt. Die Krystalle sind klein und doppelbrechend. Krystallisiertes Bleisuperoxyd (künstlicher Plattnerit) entsteht beim Verschmelzen von Bleioxyd mit Pottasche in langen Prismen; die gleichfalls auftretenden quadratischen Tafeln rühren von Bleioxyd her. — Wird weinsaures Bleinatrium elektrolysiert, so scheidet sich nach J. Shields an der positiven Elektrode Bleisuperoxydhydrat $PbO_2 \cdot H_2O = H_2PbO_3$ ab. Dieses leitet, ebenso wie Bleisuperoxyd selbst, die Electricität wie ein Metall³⁾.

Bleisäure Salze oder Plumbate. — Hierzu vergleiche Jahrb. 26. 1890. S. 252. Die bleisäuren Salze leiten sich bekanntlich von $PbO, H_2O = H_2PbO_3$ oder $PbO_2, 2H_2O = H_4PbO_4$ ab. Nach A. Geuther erhält man beim Verschmelzen von Bleioxyd mit Alzkali unter Zufuhr von Sauerstoff eine Schmelze, die schon in der Hitze nahezu erstarrt und bei vorsichtigem Auswaschen mit möglichst wenig Wasser tombackfarbene und dunkler gefärbte Kryställchen hinterläßt.⁴⁾ Die helleren Kryställchen entsprechen einem Plumbat K_2PbO_3 , die dunkleren dagegen der Verbindung $2K_2O, 3PbO_2$. Die Kryställchen sind tafelförmig und gehören dem hexagonalen Systeme an. Wie schon früher erwähnt, stellt G. Raßner (D. R. P. 52459) die orthobleisäuren Salze der Erdalkalien her, indem er Carbonate, Hydroxyde oder Oxyde der Erdalkalimetalle, mit Bleioxyd, Bleicarbonat oder anderen in der Hitze Oxyd liefernden Bleiverbindungen gemischt, einer oxydirenden Erhitzung unter-

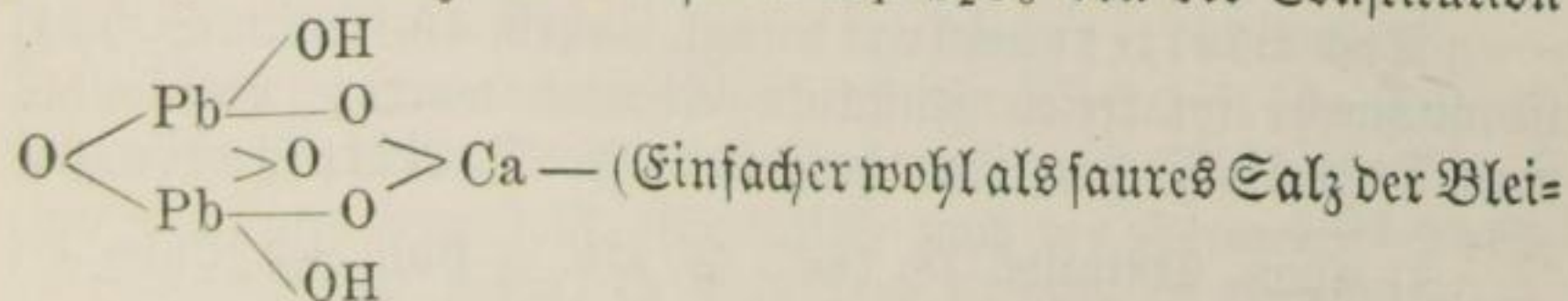
1) Ztschr. f. angew. Chemie 1889. S. 67.

2) Chem. Centtalbl. 61. 1890². S. 688.

3) Chem. News 65. 1892. p. 87.

4) Lieb. Ann. 219, 1883. S. 67.

wirft.¹⁾ Diese Salze können dann durch Kohlensäure, Bicarbonate, Ammoniaksalze oder Säuren zerlegt werden, wobei zu Oxydationszwecken geeignete bleisuperoxydhaltige Gemische entstehen. Kaffner empfiehlt übrigens den bleisäuren Kalk zur Verwendung für Zündrequisiten, da einerseits das Bleisuperoxyd in ihm wirksamer sein soll, als für sich allein, und andererseits der Kalk bei der Entzündung der Zündhölzer u. s. w. saure Dämpfe und Gase bindet, also die Rauchentwicklung vermindert. — J. Marx findet die gewöhnliche Darstellung der Plumbate deswegen unpraktisch, weil hierbei Gemische ge-
 glüht werden müssen, die schlechte Wärmeleiter sind, auch leicht in gesundheitschädlicher Weise zerstäuben. Deshalb empfiehlt er, metallisches Blei mit Erdalkali unter Luftzutritt zu glühen (D. R. P. 79454).²⁾ Welche Vortheile dies bieten soll, ist nicht recht einleuchtend. — H. Le Chatelier hebt hervor, daß die Zersetzung des Calciumplumbats bei 900° nach der Gleichung $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 = 2\text{CaO} + \text{PbO} + \text{O}$ sehr un-
 bequem ist, da man viel Brennmaterial braucht und die eisernen Retorten starke Abnutzung erleiden.³⁾ Andererseits ist ein Vorzug des Calciumplumbats der, daß bei seiner Herstellung weder Trocknung noch Beseitigung der Kohlensäure aus der Luft (wie etwa bei Herstellung von BaO_2) nöthig ist, auch das Bleioxyd leicht Sauerstoff aufnimmt. — G. Kaffner erhielt beim Anrühren des Calciumplumbats mit wenig Wasser äußerst kleine, farblose, durchsichtige Krystalle der Verbindung $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.⁴⁾ Wurde das Plumbat mit Wasser unter Druck erhitzt, so zerfiel es in $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$. Das Calciumhydroxyd ließ sich dem Gemisch mit verdünnter Essigsäure entziehen, worauf $\text{Ca}(\text{HPbO}_3)_2$ als gelbes Pulver hinterblieb. Dies ist ein Salz der Bleisäure $\text{H}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ von der Constitution



1) Chemik. Ztg. 14. 1890. S. 1004. — Chem. Ind. 13. 1890. S. 392.

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 459.

2) Compt. rend. 117. 1893. p. 109.

1) Chem. Centralbl. 65. 1894². S. 727.

säure $\text{PbO}_2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PbO}_3$ zu erklären). Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht daraus $\text{CaH}_2\text{Pb}_3\text{O}_8$, das Salz einer Tribleisäure, ein graubraunes Pulver. Bekanntlich werden die Polybleisäuren als Beweis für die Vierwerthigkeit des Bleis benutzt.

Halogenverbindungen des Bleis. — Ueber Löslichkeit des Bleichlorids haben J. Formánek und K. Engel Angaben veröffentlicht.¹⁾ Ersterer stellte fest, daß Bleichlorid in einer Sublimatlösung viel löslicher ist, als in Wasser, ohne daß an Bildung eines Doppelsalzes zu denken ist. Letzterer hat die Löslichkeit des Chlorbleis in Salzsäure untersucht und gefunden, daß geringe Mengen Salzsäure die Löslichkeit verringern, dagegen größere Salzsäuremengen die Löslichkeit begünstigen. — Wachhausen und H. Schmahl brachten das Chlorblei als Löthmittel in Vorschlag (D. R. P. 26239).²⁾ Die Löthbahn des erhitzten Kolbens wird mit dem Chlorblei in Berührung gebracht; wenn dieses geschmolzen ist, wird das Loth in bekannter Weise aufgenommen und auf die zu verbindenden Fugen übertragen. Die Methode soll vor den sonst gebräuchlichen verschiedene Vortheile haben. — A. Ditte hat ein aus weißen Nadeln bestehendes Drychlorid des Bleis von der Formel $\text{PbCl}_2, 2\text{PbO}$ hergestellt, welches durch starke Lauge allmählich in der Weise zersetzt wird, daß gelblichgraue Blättchen von Bleioxyd sich abscheiden. Ein anderes Drychlorid erhielt G. André, nämlich Nadeln von der Formel $\text{PbCl}_2, \text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$.³⁾ Wirkt Ammoniak auf Bleichlorid ein, so sollen sich nach J. Wood und J. L. Borden die beiden Drychloride $\text{PbCl}_2, \text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ und $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$ bilden.⁴⁾ Endlich erhielt G. André das Drychlorid $\text{PbCl}_2, 3\text{PbO}, 3\text{H}_2\text{O}$, allerdings auf anderem Wege.

Das Bleitetrahydrochlorid (vgl. Jahrb. 19. 1883. S. 374) ist nunmehr im freien Zustande erhalten worden; ebenso hat man Doppelsalze von ihm hergestellt.⁵⁾ J. Nikoljukin hat

1) Chem. Centralbl. 18. 1887. S. 270. — Bull. Soc. Chim. (3) 1. 1889. p. 694.

2) Dtsch. Ind. Ztg. 25. 1884. S. 187, 447.

3) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 40. 1882. p. 14.

4) Chem. Centralbl. (3) 16. 1885. S. 37.

5) Chem. Ztg. 14. 1890. Rep. S. 56. — Ztschr. anorg. Chemie 4. 1893. S. 100, 335. — Berl. Ber. 26. 1893. S. 1434.

schon 1885 ein Ammoniumbleitetetrachlorid dargestellt und studirt. Daraus will S. Friedrich das freie Tetrachlorid isolirt haben. Es soll eine tiefgelbe Flüssigkeit bilden, die wenige Grade über 0 in Bleichlorid und Chlor zerfällt. A. Classen und B. Zahorsky erhielten Doppelsalze des Bleitetetrachlorids aus eben dieser salzsauren Lösung von $PbCl_4$, die sie darstellten, indem sie 25 g $PbCl_2$ mit 200 cem rauchender Salzsäure übergossen, dann die Flasche in eine Kältemischung stellten und genügende Mengen von flüssigem Chlor hinzusetzten. Die Flasche wurde hermetisch verschlossen und 1 bis 2 Tage sich selbst überlassen. Es entstand eine gelbe, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit, aus der sich kein Tetrachlorid isoliren ließ. Läßt man die Lösung aber in eine Salmiaklösung einfließen, so scheidet sich ein citronengelbes krystallinisches Pulver ab, das etwas Salmiak beigemischt enthält, in der Hauptsache aber $5NH_4Cl + 2PbCl_4$ ist. Im trocknen Zustande ist das Doppelsalz beständig, durch Wasser oder bei 120° wird es zerlegt, wobei aber nur Verbindungen wie $PbCl_2$ oder $Pb(OH)_4$, aber nie $PbCl_4$ erhalten werden. — S. Friedrich giebt die Zusammensetzung des Ammoniumbleitetetrachlorids zu $2NH_4Cl + PbCl_4$ an. Wird das Salz in conc. gut gekühlte Schwefelsäure eingetragen, so entwickelt sich Salzsäure und an der Oberfläche treten gelbe Tröpfchen auf, die alsbald zu Boden fallen. Wird diese gelbe Flüssigkeit isolirt und mehrfach mit conc. Schwefelsäure ausgeschüttelt, so hinterbleibt reines Bleitetetrachlorid $PbCl_4$, eine klare gelbe Flüssigkeit mit $D = 3.18$ bei 0° , die bei -15° krystallinisch erstarrt. Mit wenig Wasser oder Salzsäure entstehen feste krystallinische Massen; viel Wasser zerlegt das Tetrachlorid in Superoxyd und Chlorwasserstoff, viel Salzsäure löst das Tetrachlorid auf. Beim Erwärmen tritt Zerfall in $PbCl_2 + Cl_2$ ein, unter Umständen explosionsartig. — S. L. Wells hat nach der Methode von Nikoljukin Doppelsalze des Bleitetetrachlorids mit Ammonium, Kalium, Rubidium und Caesium hergestellt, sämmtlich nach der Formel $R^I_2PbCl_6$ zusammengesetzte gelbe, in regulären Octaëdern krystallisirende Stoffe. Man löst Bleisuperoxyd in Salzsäure und setzt zu der entstandenen gelben Lösung das Alkalichlorid hinzu. Die Doppelsalze werden durch Wasser zerlegt: $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$. Je nach Verdünnung und Temperatur geht

Dann weiter die Reaction $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ mehr oder minder vollständig vor sich. Die Doppelsalze können mit chlorhaltiger Salzsäure ausgewaschen werden und sind im trocknen Zustande luftbeständig. Das Ammonsalz zerfällt bei 225° , das Kalisalz bei 190° und die beiden anderen Doppelsalze zerfallen bei 280° . — Wenn die Angaben von Friedrich sich bestätigen, so wäre ein neuer Beweis für die Vierwerthigkeit des Bleis geliefert, so daß wir die volle Analogie der Glieder der Kohlenstoffgruppe constatiren könnten:

Element zweierwerthig: CO , —, SnO , PbO , SnCl_2 , PbCl_2 u. s. w.
 Element vierwerthig: CO_2 , SiO_2 , SnO_2 , PbO_2 , SnCl_4 , PbCl_4 u. s. w.

Nach R. S. Norris wird Bleibromid PbBr_2 ähnlich wie Silber Salz im Lichte geschwärzt und zwar, wie es scheint, in Folge einer Ausscheidung von fein vertheiltem Blei. M. Gräger hat verschiedene Bleioxyjodide beschrieben, die bei Wechselwirkung zwischen Wasser und einer alkoholischen Lösung von Jod und Bleizucker entstehen: PbO , PbJ_2 , J_3 bräunlich violettroth; PbO , PbJ_2 chromgelb und $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbJ_2 gelblichweiß.¹⁾

Zahlreich sind die Arbeiten, welche sich mit der Darstellung und Beschreibung von Bleidoppelhalogeniden beschäftigen.²⁾ Sie können hier nur ganz kurz berührt werden. Berthelot erhielt beim Vermischen von Jodkaliumlösungen mit Bleijodid die Verbindungen: PbJ , 2KJ , $2\text{H}_2\text{O}$, blaßgelbe Krystalle, und 4KJ , 3PbJ_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, blaßgelbe Nadeln. F. A. H. Schreinemakers hat das Doppelsalz PbJ_2 , KJ , $2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. R. Otto und D. Drewes vermischten kochende Lösungen von Magnesiumhalogeniden mit den entsprechenden Bleihalogeniden und bekamen die Salze: PbCl_2 , $2\text{MgCl}_2 + 13\text{H}_2\text{O}$ in farblosen, PbBr_2 , $2\text{MgBr}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ in farblosen monoklinen und PbJ_2 , $2\text{MgJ}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ in honiggelben rhomboëdrischen Krystallen. Durch Wasser oder Schwefelwasserstoff werden die Salze zerlegt. G. André hat concentrirte Chlorcalciumlösungen

1) Chem. Ztg. 16. 1892. Rep. 258. — 19. 1895. Rep. S. 97.

2) Bull. Soc. Chim. (N. S.) 39. 1883. p. 28. — Ztschr. phys. Chemie 10. 1892. S. 467. — Chem. Centralbl. 61. 1890². S. 618. — 62. 1891¹. S. 50; 63. 1892¹. S. 276. — Compt. rend. 104. 1887. p. 359. — Ztschr. f. anorg. Chemie 3. 1893. S. 195, 346. — Chem. Ztg. 16. 1892. Rep. S. 141. — 17. 1893. S. 97.

mit überschüssiger Bleiglätte gekocht und auf diese Weise das Salz $\text{CaCl}_2, \text{CaO}, 2\text{PbO}, 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Auch ein auf analoge Weise gewonnenes, aber nicht analysirtes Barhumbleioxychlorid, und endlich die Verbindung $\text{SrCl}_2, 2\text{PbO}, 5\text{H}_2\text{O}$ werden beschrieben. Eine ganze Reihe von Cäsium- und Kaliumbleichloriden, -bromiden und -jodiden erhielt H. L. Wells beim Vermischen der heißen wässrigen Alkalihalogenidlösungen mit Bleihalogenid. Alle werden durch Wasser zerlegt. Erwähnt seien die Verbindungen: $3\text{KCl}, 3\text{PbCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KCl}, 2\text{PbCl}_2$; ferner $2\text{KCl}, \text{PbBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{KBr}, \text{PbBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{KBr}, \text{PbBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KBr}, 2\text{PbBr}_2$; endlich $\text{KJ}, \text{PbJ}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ch. S. Herty wiederholte die Versuche verschiedener Chemiker und kam zu dem Schlusse, daß in Wahrheit nur folgende Doppelhalogenverbindungen sicher nachgewiesen seien: $\text{KPbJ}_3 + \text{H}_2\text{O}$, das gut krystallisirende Salz $\text{KPbBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$, weiter das ebenfalls krystallisirende KPbCl_3 . Durch Wasser werden diese Salze alle zerlegt und können daher in Lösung nur existiren, wenn in derselben ein Ueberschuß von Alkalisalz vorhanden ist. Doch will H. L. Wells auch $3\text{KJ}, 2\text{PbJ}_2, \text{J}, + 4\text{H}_2\text{O}$ in glänzenden schwarzen Prismen und das analoge $3\text{KBr}, 2\text{PbBr}_2, \text{Br} + 4\text{H}_2\text{O}$ in dunkelbraunen Prismen erhalten haben. Die Constitution solcher Salze wäre freilich dunkel. Endlich hat E. Field durch Kochen der Alkalijodidlösungen mit den Halogensalzen des Bleis die Verbindungen $3\text{PbJ}_2, 4\text{KJ}$ und $3\text{PbJ}_2, 4\text{NH}_4\text{J}$, sowie PbJCl und $\text{PbJ}_2, 3\text{PbCl}_2$ und $\text{PbJ}_2, 5\text{PbCl}_2$, auch $\text{PbJ}_2, 2\text{PbBr}_2$ dargestellt.

Die übrigen Verbindungen des Bleis werden im nächsten Jahrgange Besprechung finden.

Organische Verbindungen.

Acetylen und Calciumcarbid.

Acetylen. — Das Acetylen wurde im Jahre 1836 von E. Davy entdeckt, und zwar entstand es durch Einwirkung von Wasser auf das durch Erhitzen aus verkohltem Weinstein und Kohle gebildete Reactionsproduct (Kohlenoxydkalium). Davy beschrieb das Gas als einen „neuen Doppelt-Kohlenwasserstoff“. Die Entdeckung kam in Vergessenheit und erst Berthelot erhielt den Kohlenwasserstoff im Jahre 1863

wieder, als er Aethylen durch eine rothglühende Röhre leitete, und nannte ihn Acetylen. Er fand das Acetylen auch im Leuchtgas und gab eine Reihe anderer Darstellungsweisen an, unter denen die wichtigste die Synthese des Acetylen's ist. Sie wurde ausgeführt, indem man eine elektrische Bogenlampe statt in Luft in einem Wasserstoffstrome in Thätigkeit setzte: $C_2 + H_2 = C_2H_2$. In der Folge wurden noch eine ganze Reihe neuer Darstellungsmethoden bekannt, von denen nur die neuesten hier angeführt werden sollen. Nach de Forcrand¹⁾ soll man durch Wechselwirkung zwischen Kaliumisobutylat und Aethylen dibromid Acetylen erhalten. 20—25 g Isobutylalkohol werden mit 2 g Kalium versetzt und in einer weiten Röhre im Strome von trockenem Wasserstoff bis 200° durch ein Delbad erhitzt. Ein Theil des Alkohols destillirt ab, während am Boden der Röhre festhaltend das krystallinische Kaliumisobutylat C_4H_9OK hinterbleibt. Man verschließt die Röhre und läßt sie erkalten, worauf man sie mit Quecksilber füllt und umgekehrt senkrecht in der Quecksilberwanne aufstellt. Nun führt man 0.5 cem Aethylen dibromid $C_2H_4Br_2$ in die Röhre ein. Die Flüssigkeit steigt auf und kommt mit dem Alkoholat in Berührung; die Reaction erfolgt sofort und das entstehende Gas treibt das Quecksilber aus der Röhre. Ist letztere nahezu gefüllt, so wird das Gas in ein größeres Gasometer überführt, in die Röhre aber von neuem Aethylenbromid gegeben, so lange die Reaction noch stattfindet. Man erhält im Ganzen 500—600 cem Gas, welches man erst mit Aethylalkohol, dann mit festem Aetzkali reinigt. Es hinterbleiben ungefähr 160 cem reines Acetylen. P. Cazeneuve²⁾ empfiehlt zur Darstellung von Acetylen die Einwirkung von trockenem pulverigen Silber auf Bromoform: $2CHBr_3 + 3Ag_2 = 6AgBr + C_2H_2$. Das Silber muß jedoch im Ueberschusse gehalten werden, z. B. 10 g Bromoform + 50 g Silber. Auch kann man eine regelmäßige Acetylenentwicklung erzielen, wenn man zu 20 g Bromoform 50 g Zinkstaub giebt und dann von einer zweiprocentigen Kupferchloridlösung nach Bedarf zuschießen läßt. Im letzteren Falle entsteht offenbar ein galvanisches Element aus

1) Compt. rend. 104. 1887. p. 696.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 7. 1892. p. 69.

Zink und Kupfer. — Weit einfacher als alle bisher angeführten Verfahren ist dasjenige von L. Maquenne¹⁾, welches auf Zersetzung von Bariumcarbid durch Wasser beruht: $BaC_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + C_2H_2$. Hierüber wurde bereits berichtet (Jahrb. 30. 1894. S. 271). Schon im Jahre 1862 hatte Wöhler darauf hingewiesen, daß Calciumcarbid beim Uebergießen mit Wasser Acetylen entwickelt: $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$. M. W. Travers hielt diese Reaction für besonders zur Acetylen Darstellung geeignet und suchte deshalb nach einer bequemeren Darstellung des Calciumcarbids.²⁾ Dieselbe wurde in folgender Weise erzielt. In eine tiefe eiserne Flasche giebt man 45 g Natrium und fügt dann ein vollständig getrocknetes inniges Gemisch von Gasohle und Chlorcalcium in geeigneter Menge hinzu. Nun wird der Deckel der Flasche aufgeschraubt und diese eine halbe Stunde lang auf helle Rothgluth erhitzt. Nach dieser Zeit kühlt man die Flasche mit Wasser ab. Sie enthält dann ein dunkelgraues Gemisch aus Chlornatrium, Kohle und Calciumcarbid, welches mit Wasser Acetylen entwickelt, und zwar für 1 g verarbeitetes Natrium 240 ccm Acetylen (statt theoretisch 487 ccm). Weit bequemer als diese Darstellung des Calciumcarbids ist aber die von H. Moissan zuerst durchgeführte Darstellung im elektrischen Ofen.³⁾ Man stellt ein inniges Gemisch aus 120 g Kalk und 70 g Zuckerkohle her und bringt dasselbe in den Tiegel des elektrischen Ofens, in welchem man 15 bis 20 Minuten mit einem Strome von 351 Amp. und 70 Volts erhitzt. Es muß dabei die Temperatur auf 3000° ungefähr steigen. Die stattfindende Reaction wird durch die Gleichung $CaO + 3C = CaC_2 + CO$ erläutert. Der Reaktionsrückstand wiegt 120 bis 150 g und bildet eine zusammengesetzte, gleichmäßig schwarze Masse, die mit Wasser stürmisch Acetylen entwickelt. — Die technische Darstellung des Calciumcarbids endlich rührt von Willson her, worüber weiter unten berichtet werden soll. Ehe wir jedoch hierzu sowie zur Besprechung der technischen Darstellung von Acetylen übergehen, wollen wir die Eigenschaften des Acetylens

1) Bull. Soc. Chim. (3) 7. 1892. p. 773.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 243.

3) Bull. Soc. Chim. (3) 11. 1894. p. 1002.

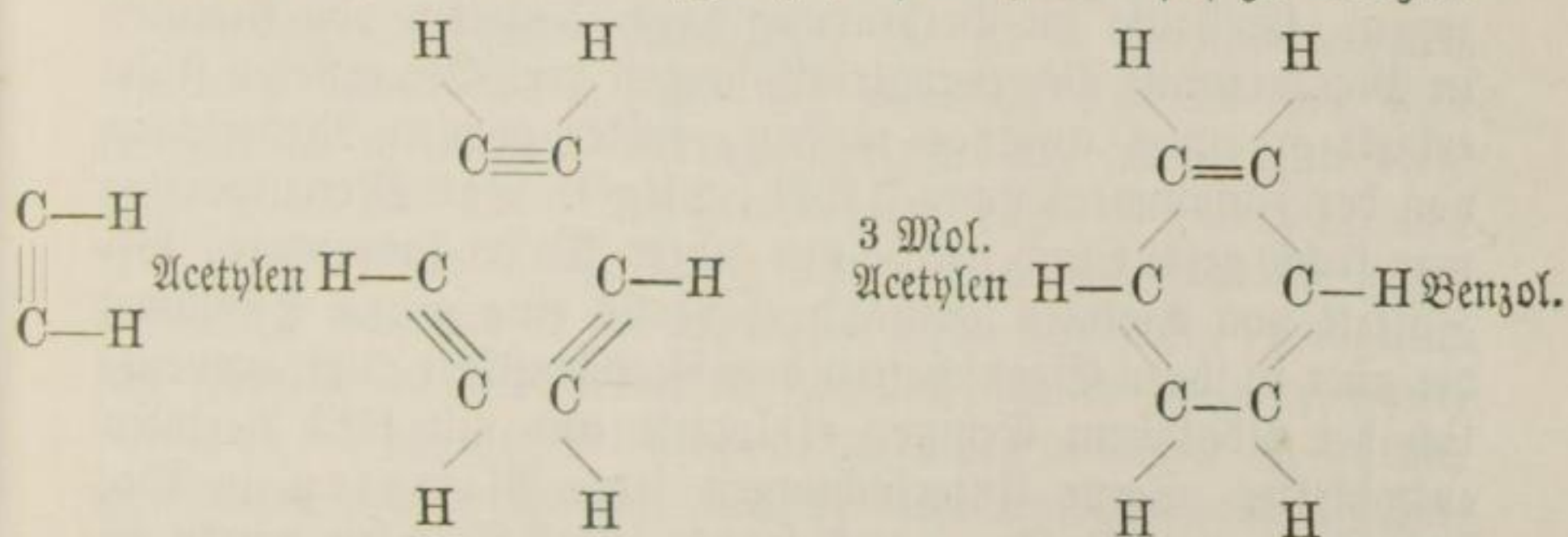
etwas näher betrachten. Acetylen ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, der an Knoblauch erinnert. Acetylen bildet sich bekanntlich auch bei unvollkommener Verbrennung von Leuchtgas, z. B. beim Zurückschlagen des Brenners. Der hierbei sich verbreitende Geruch ist aber nach *Lewes* durchaus verschieden von dem des reinen Acetylen. Letzteres besitzt die Dichte 0.91, so daß 1 Lit. Acetylen gas ungefähr 1.17 g wiegt (nach Angabe von *Lewes*; durch Berechnung aus der Formel findet man für $C = 11.97$ und die Dichte des H bez. auf Luft $= 0.06926$ und auf Wasser $= 0.00008958$ die Werthe; D des Acetylen bez. auf Luft $= 0.8983$, bez. auf Wasser $= 0.001161853$; 1 Lit. Acetylen gas $= 1.161853$ g; 1 g Acetylen $= 0.86069$ Lit.). Nach *Cailletet* wird Acetylen bei 0° und 48 Atm. Druck zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die hohen Refractionscoefficienten besitzt; nach *Ansdel*, dessen Angabe richtiger zu sein scheint, genügen jedoch schon 21.5 Atmosphären. Die Flüssigkeit hat bei 0° die Dichte 0.451. Läßt man das flüssige Acetylen aus einem Gefäße ausfließen, so daß plötzlich der Druck auf den der Atmosphäre sinkt, so findet eine äußerst lebhafteste Verdunstung der Flüssigkeit statt, und der Rückstand erstarrt zu einer festen weißen Masse. In Wasser und vielen anderen Flüssigkeiten ist Acetylen gas leicht löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt 1 Vol. Wasser 1.1 Vol. Acetylen, 1 Vol. Alkohol 6 Vol. und 1 Vol. flüssiges Paraffin 2.6 Vol. des Gases auf.

Wird Acetylen entzündet, so brennt es mit stark leuchtender und rußender Flamme. Verwendet man aber Brenner mit geeigneter Luftzuführung zur Flamme, so erhält man mit Acetylen eine vollständig ruhig brennende, weiße Flamme, in der der dunkle Kern der sonst üblichen Gasflammen fast vollständig fehlt und die ein außerordentlich großes Leuchtvermögen besitzt. Nach *B. B. Lewes*¹⁾ giebt ein derartiger Brenner mit 142 Lit. stündlichem Gasverbrauch ein Licht von 240 Normalkerzen Stärke. Die Verbrennungswärme des Acetylen beträgt rund 14000 Kalorien für 1 cbm.²⁾ Auch das feste Acetylen ist brennbar und verbrennt ohne Schmelzung. Mit

1) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 168.

2) Dingl. polyt. J. 296. 1895. S. 114.

Luft giebt Acetylen ein explosives Gemisch, und zwar schon von 1.25 Vol. Luft an (L. Mayer).¹⁾ Bei einem Mischungsverhältniß von 1 Vol. Acetylen zu 12 Vol. Luft ist die Explosibilität am stärksten und hört etwa bei 20 Vol. Luft auf. Aber auch das reine Acetylen zeigt Neigung zur Zersetzung unter Explosion. So zerfällt es bei der plötzlichen Erschütterung, welche die Explosion einer kleinen Menge von Knallquecksilber innerhalb des Gases bewirkt, unter heftiger Detonation. Nach Bistrow und Liebreich verbindet sich Acetylen mit dem Hämoglobin gerade so, wie Kohlenoxyd und wirkt daher, wie letzteres, beim Einathmen giftig. Doch hat F. Krüger Mäuse und Kaninchen über eine halbe Stunde in einer 4% Acetylen haltenden Atmosphäre belassen, ohne daß sich irgend welche schädliche Einwirkung bei den Thieren bemerklich gemacht hätte.²⁾ Mit Chlor verpufft das Acetylen schon im zerstreuten Tageslichte, während es mit Brom allmählich zwei Bromide $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$ liefert. Bei Rothgluth polymerisirt es sich zu Benzol:



Besonders interessant sind die Metallverbindungen des Acetylen's. Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung liefert das Acetylen einen gelblich weißen Niederschlag von Acetylen-silber $C_2H_2Ag_2O$, der im trockenen Zustande sehr explosiv ist. Dieser Niederschlag bräunt sich im Lichte und enthält gewöhnlich überschüssiges Silberoxyd, weshalb R. T. Plimpton das Acetylen in neutrale Lösung von Silberacetat einleitete und hierbei ein oxydfreies Acetylen-silber erhielt.³⁾ Die Niederschläge enthalten im getrockneten Zustande 86.6 bis

1) Berl. Ber. 27. 1894. S. 2764.

2) Chem. Ind. 18. 1895. S. 226.

3) Chemik. Ztg. 16. 1892. S. 820.

87.9% Silber und entsprechen der Formel $2 C_2 Ag_2 + H_2 O$ bis $3 C_2 Ag_2 + H_2 O$. Auch E. S. Reiser erklärt die für gewöhnlich angenommene Formel $C_2 H_2 Ag_2 O$ für falsch, da sie nur einem Silbergehalt von 83.71% entsprechen würde, während die von ihm dargestellte Verbindung (aus ammoniakalischer Silbernitratlösung) 89.3 bis 89.6% enthielt.¹⁾ Da ferner nachgewiesen wurde, daß die Verbindung wasserstoff- und sauerstofffrei war, formulirt er sie $C_2 Ag_2$. Das wäre also ein Acetylen, in welchem die Wasserstoffatome durch Silber substituirt sind. W. Loffen erhielt Acetylen Silber, welches er nach der älteren Ansicht formulirt, in der Weise, daß er zu einer heißen Lösung von acetylen-dicarbonsaurem Natrium allmählich eine heiße Silbernitratlösung zugab.²⁾ Es bildet sich hierbei zuerst acetylendicarbonsaures Silber, und dieses zerfällt unter Kohlensäureentwicklung in Acetylen Silber und Kohlensäure: $C_2(COOAg)_2 + H_2 O = C_2 H_2, Ag_2 O + 2 CO_2$. — Des Weiteren hat Plimpton auch das Acetylenquecksilber einer genaueren Untersuchung unterzogen. Er stellte die Verbindung durch Einleiten von Acetylen in Mercuri- und Mercurioacetatlösungen her. Im ersteren Falle erhielt er einen anfangs weißen, später grauen Niederschlag von der Zusammensetzung $3 C_2 H_2, 2 Hg O$. Das Mercurioacetat war frisch gefällt und wurde nur unter Wasser suspendirt. Bei Zutritt von Acetylen entstand ebenfalls eine graue Substanz, die aber in ihren Eigenschaften dem Acetylen Silber gleich, namentlich bei plötzlichem Erhitzen explodirte und mit HCl Acetylen entwickelte. Seine Untersuchungen setzte Plimpton in Gemeinschaft mit M. Travers fort.³⁾ Das Acetylen wurde in eine Lösung von Quecksilberoxyd mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak eingeleitet; die ausgeschiedene weiße Substanz besaß die Formel $3 C_2 Hg, H_2 O$ und war explosiv. Selbst nach langem Trocknen der Substanz bei 100° war sie nicht wasserfrei zu erhalten. Dagegen glaubt E. Reiser die wasserfreie Substanz $C_2 Hg$ durch Einleiten von Acetylen in eine alkalische Lösung von Kaliummercurijodid mit nachfolgendem Trocknen des Niederschlags bekommen zu haben.⁴⁾ Schon früher hatte Reiser auch

1) Chem. News 65. 1892. p. 169.

2) Lieb. Ann. 272. 1892. S. 139.

3) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 257.

4) Ebendas. 17. 1893 Rep. S. 315..

Das Acetylenkupfer untersucht, entstanden bei Einwirkung von Acetylen auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung als rothbrauner Niederschlag. Der Körper ist sehr schwer zu trocknen, soll aber in seiner Zusammensetzung ungefähr der Formel $2C_2Cu_2 + H_2O$ entsprechen, während man gewöhnlich die Formel C_2H_2, Cu_2O annimmt. Das Acetylenkupfer verwendet man oft zur Reinigung des Acetylens, indem man das unreine Gas durch die ammoniakalische Kupferchlorürlösung leitet und dann den feuchten Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Hierbei entweicht reines Acetylen. — Practisch folgt aus der Eigenschaft des Acetylens, die angeführten explosiblen Metallverbindungen zu bilden, die Regel, daß man dieses Gas nicht in dauernde Berührung mit Kupfer, Silber und Quecksilber bringen darf.

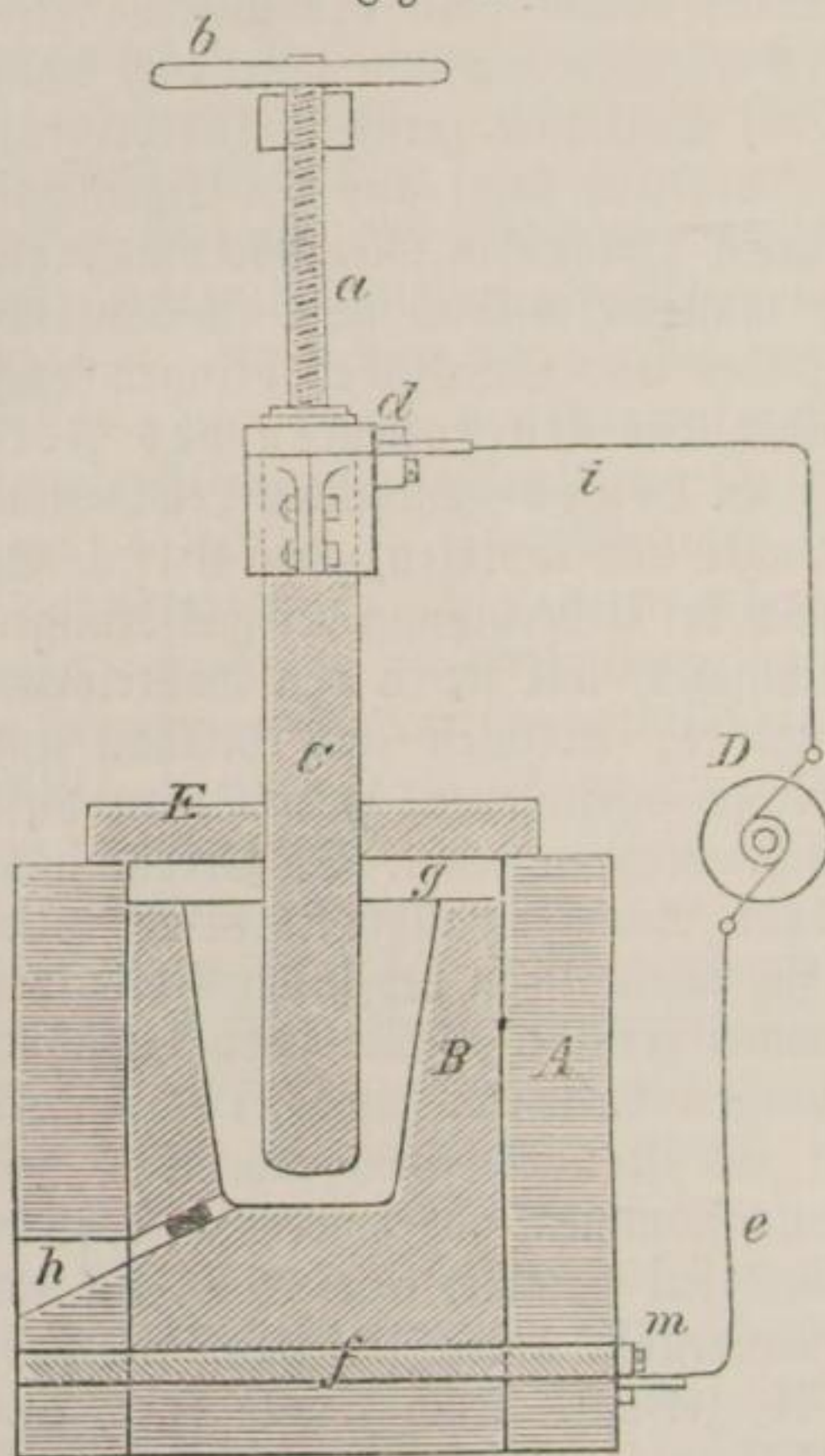
Noch ist ein Wort über das Vorkommen des Acetylens zu sagen. Nach B. B. Lewis¹⁾ enthalten Leucht- und Wassergas sehr geringe Mengen von Acetylen, etwa 0.1%. Es bildet sich allem Anschein nach bei Ueberhitzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases, wie sie in den Gasretorten eintreten kann. So gelingt es, Acetylen aus Methan und Aethan in merklichem Betrage darzustellen, wenn man diese Gase durch bis 1100° erhitzte Röhren leitet. In Verdünnung mit anderen Gasen ist dann Acetylen außerordentlich hitzebeständig, während es für sich allein schon bei heller Rothgluth fast gänzlich in seine Elemente zerfällt. (Wie schon erwähnt, würde es sich dagegen bei lange anhaltender schwacher Rothgluth zu Benzol polymerisiren.) Es ist nicht unwahrscheinlich, daß überhaupt aller in den Leuchtflammen abgeschiedener Kohlenstoff in letzter Linie aus Acetylen stammt, insofern die in der Flamme glühenden Kohlenwasserstoffe unter Zersetzung Acetylen geben und dieses in $C_2 + H_2$ zerfällt. Auch könnte durch unvollkommene Drydation ($C_2H_2 + O = C_2 + H_2O$) Kohlenstoffabscheidung herbeigeführt werden, welche Annahme indessen experimentell nicht gestützt erscheint.

Technische Darstellung und Verwendung von Calciumcarbid und Acetylen. — Von allen Darstellungsweisen des Acetylens ist, wie schon erwähnt, die durch Ueber-

1) Chem. Ztg. 16. 1892. S. 384. — Chem. News 71. 1895. p. 27. — Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 168.

gießen von Calciumcarbid mit Wasser die einfachste. Sollte sie technisch verwerthbar sein, so mußte man eine einfache Methode der Darstellung des Calciumcarbids finden. Zwar hatte Wöhler schon 1862 gezeigt, daß die von Caron zuerst dargestellte Calciumzinklegirung mit Kohlenstoff bei Weißgluth

Fig. 4.



ein Calciumcarbid enthaltendes Reactionsproduct liefert¹⁾; aber diese Darstellung ist umständlich. Auch das von Travers empfohlene Verfahren ist nicht bequem, und erst die von Moissan im Jahre 1894 durchgeführte Gewinnung des Carbids ließ eine Ausnutzung für technische Zwecke zu (siehe Seite 319). Die technische Ausführung der Methode rührt von T. L. Willson her²⁾, der auf dem Werke der Willson Aluminium Company in Spray (Ver. St.) Versuche anstellte, im elektrischen Ofen Calcium zu gewinnen, aber das Calciumcarbid erhielt und auf seine Darstellung

1888 und 1893 Patente nahm. Auch begründete er zur weiteren Ausnutzung des Carbids die Electric Gas Company. Für Deutschland besonders wichtig ist die Gewinnung des Calciumcarbids auf den Werken der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen am Rhein. Der elektrische Ofen

1) Lieb. Ann. 124. 1862. S. 220.

2) Industries and Iron 16. 1895. p. 6. 406. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 54. 1895. S. 78.

von Willson hat die in Fig. 4 wiedergegebene Einrichtung. Der Mantel A des Ofens ist aus feuerfestem Mauerwerk gebildet und umschließt den feuerfesten Kohlen- oder Graphittiegel B. Die Elektrode C besteht ebenfalls aus Kohle und ist mit Hülse des Handrads b und der Schraubenspindel a verstellbar angeordnet. D deutet die Dynamomaschine an, die den Strom durch Draht i und Hülse d nach C und durch Draht e und Hülse m in die Eisenplatte f sendet. Der Tiegel wird durch den Kohlendeckel E geschlossen, der in der Mitte die Elektrode C durchläßt und auf dem Mauerwerk A aufliegt. Zwischen E und B bleibt der isolirende Zwischenraum g. Der Abstichkanal h wird durch einen Pfropfen aus Thon oder Thonerde verschlossen. Die Beschickung des Tiegels besteht angeblich aus 544 kg Kohlenstaub und 907 kg gebranntem Kalk, die innig gemischt worden sind. Es wird mit einem Aufwande von 180 elektrischen Pferdekraften in der Stunde zur Verarbeitung des genannten Einsatzes 12 Stunden gearbeitet. Das Calciumcarbid schmilzt nieder und wird durch h abgelassen, während von oben neue Mischung in den Tiegel gebracht wird. Es ergeben sich angeblich 907 kg Calciumcarbid, deren Herstellungskosten sich auf 80 M. belaufen sollen. 1 kg dieses Carbids soll mit Wasser 3.6 cbm Acetylen liefern.

W. Borchers macht darauf aufmerksam, daß das Calciumcarbid bei der Darstellung von Moissan oder von Willson keineswegs ein Product der Elektrolyse ist.¹⁾ Vielmehr hat man es mit einer Reduction von Kalk durch hoch erhitzten Kohlenstoff zu thun, während der elektrische Strom nur zur Wärmeerzeugung dient und nicht durch einen Elektrolyten, sondern durch einen einfachen Leiter, den Kohlenstoff, geleitet wird. Das kohlenstoffhaltige Material wird als Widerstand in den Stromkreis von großer Stärke, aber niedriger Spannung eingeschaltet, was die Umsetzung der ganzen Elektrizitätsmenge in Wärme zur Folge hat. Die richtigen Reactionsgleichungen sind also die folgenden: (1) $\text{CaO} + \text{C} = \text{Ca} + \text{CO}$, (2) $\text{Ca} + \text{C}_2 = \text{CaC}_2$. Die Darstellung des Calciumcarbids nach Willson ist in Deutschland nicht patentsfähig; der Apparat von Willson ist nichts anderes, als ein Siemens'scher Schmelztiegel ver-

1) Stahl u. Eisen 15. 1895. S. 404.

größert nach dem Vorbild des *Heroult'schen* Ofens für Aluminiumfabrikation. Die Temperatur, welche im *Willson'schen* Ofen erzeugt wird, beträgt gegen 3000° .¹⁾ Man kann solche hohe Temperaturen durch den Lichtbogen oder durch Kurzschluß erreichen. *Moissan* benutzt den Lichtbogen, angeblich auch *Willson*. Verschiedene durch *Wyatt* bekannt gewordene Angaben lassen aber darauf schließen, daß in seinem Ofen ein Kurzschluß durch die glühenden Massen, vielleicht mit kleinen cascadenartigen Flammbögen innerhalb derselben, stattfindet. Es würde sich bei Temperaturen nicht über 3000° der Kurzschluß auch deshalb mehr empfehlen, weil der erhitzte Widerstand den ununterbrochenen Betrieb unmittelbar und einfacher ermöglicht. Freilich läßt die von *Willson* gegebene Beschreibung seines Verfahrens überhaupt nicht auf continuirlichen Betrieb schließen, zumal sie geradezu von Verhinderung des Schmelzens spricht. Aller Wahrscheinlichkeit nach arbeitet aber *Willson* gar nicht nach seinen Angaben, sondern vielmehr mit Kurzschluß und unter Schmelzung des Reactionsproductes.

Wir gehen nunmehr zu einer Beschreibung der Eigenschaften des *Calciumcarbid*s über. — Nach *S. Moissan*²⁾ bildet das *Calciumcarbid* eine gleichmäßige, schwarze Masse, die sich leicht spalten läßt und dann vollkommen krystallinischen Bruch zeigt. Einzelne Krystalle sind von glänzendem Ansehen und braunrother Farbe. Ihre Dichte beträgt 2.22 bei 18° . Sie sind in Schwefelkohlenstoff, Petroleum und Benzol unlöslich. Im Wasserstoffstrom wird *Calciumcarbid* weder in der Kälte noch in der Hitze verändert. Im Chlorgas fängt es bei 245° an zu glühen und giebt *Chlorcalcium* und Kohlenstoff. Joddampf wirkt bei 305 und Brom bei 350° ein. In Sauerstoff verbrennt das Carbid bei Rothgluth zu *Calciumcarbonat*, während beim Erhitzen in Schwefeldampf bis zu 500° *Schwefelcalcium* und Schwefelkohlenstoff entstehen. Stickstoff ist ohne Einwirkung; Phosphordampf giebt bei Rothgluth *Calciumphosphid* und Arsendampf unter Erglühen *Calciumarsenid*. Silicium und Bor sind noch bei Weißgluth ohne Einwirkung. Auch Metalle verändern das *Calciumcarbid* in der

1) Dingl. polyt. J. 296. 1895. S. 20.

2) Bull. Soc. Chim. (3) 11. 1894. p. 1003.

Regel nicht, doch entsteht mit hocherhitztem Eisen eine Legirung, und rothglühendes Antimon geht in eine krystallinische Calciumlegirung über. Mit Wasser entwickelt das Calciumcarbid, wie schon mehrfach erwähnt, Acetylen. Wasserdampf wirkt bei Rothgluth ähnlich, aber viel schwächer ein. Säuren, namentlich verdünnte, wirken wie Wasser; doch muß Salpetersäure sehr stark verdünnt werden, wenn sie das Carbid überhaupt angreifen soll. Gasförmiger Chlornwasserstoff läßt das Carbid bei Rothgluth lebhaft erglühen; das entwickelte Gas ist aber reich an Wasserstoff. Trägt man Calciumcarbid in geschmolzene Chromsäure ein, so wird unter Erglühen Kohlensäure entwickelt. Schmelzendes Kaliumchlorat und salpetersaures Kalium greifen das Carbid nicht an; erst bei Rothgluth oxydiren sie es zu Calciumcarbonat. Bleisuperoxyd wird über der dunklen Rothgluth reducirt, wobei das Blei sich mit etwas Calcium legirt. Erhitzt man das Carbid mit Alkohol in zugeschmolzener Röhre bis 180° , so findet die folgende Reaction statt: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CaC}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca}$. Wirft man Stücke von Calciumcarbid in gesättigtes Chlornwasser, so steigen sofort Acetylenblasen auf, die sich entzünden, und gleichzeitig verbreitet sich der Geruch nach Kohlenstoffchloriden. — Auch Willson giebt etwa dieselben Eigenschaften des Calciumcarbids an und fügt nur hinzu, daß Kieselsäure und Bor säure noch nicht bei Rothgluth, Soda und Magnesia nicht beim Schmelzpunkte des Glases einwirken. Lewes giebt die Dichte des Calciumcarbids zu 2.262 an. Für Handelszwecke wird das Carbid in Stangen oder Cylinder von 305 mm Länge und 32 mm Durchmesser gegossen. Nach F. P. Benable und T. Clarke¹⁾ enthält das von der Willson Aluminium Company hergestellte Calciumcarbid überschüssigen graphitischen Kohlenstoff. Trotzdem entwickelt es mit Wasser reines Acetylen. Beim Erhitzen im Strome trocknen Wasserstoffgases geht aus dem Carbid eine kleine Menge einer theerartigen Substanz über.

Wir kommen nun zur Darstellung von Acetylen aus Calciumcarbid für technische Zwecke. Die zu Grunde liegende Reactionsgleichung ist schon angeführt: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$. Calciumcarbid von der

1) Chem. Centralbl. 61. 1895¹. S. 947.

theoretischen Zusammensetzung CaC_2 würde bei vollständiger Umsetzung nach dieser Gleichung pro 1 kg verbrauchen 0.56257 kg Wasser und liefern 1.1563 kg gelöschten Kalk und 0.40627 kg oder 0.34967 cbm Acetylen. Nach Lewes ergibt nicht ganz frisches Carbid, welches mit der Luft in Berührung gewesen ist, höchstens 0.3 cbm Acetylen, welches aus 98% C_2H_2 und 2% Luft nebst Spuren von H_2S besteht. Der Schwefelwasserstoff entstammt dem Gypsgehalt des Kalks und dem Schwefelgehalt der Kohlen. Nach T. L. Willson und X. Morton liefert 1 Tonne Carbid 311 cbm Gas. F. Wyatt giebt an, 1 short ton Calciumcarbid ergebe ungefähr 10 500 cubic feet Acetylen, woraus sich als Ertrag aus 1 kg Carbid berechnen (1 short ton = 907.1853 kg) 0.327737 cbm. Endlich hat W. Wedding directe Versuche mit Calciumcarbid verschiedenen Ursprungs angestellt.¹⁾ Die Resultate schwanken zwischen 0.0645 und 0.2543 cbm Acetylen pro Kilogramm Carbid. Wie außerordentlich verschieden also die gefundenen Mengen sind, zeigt folgende Zusammenstellung:

	Liter C_2H_2 aus 1 kg Carbid
Theoretischer Werth	349.67
Nach Willson und Morton	311.00
Nach Lewes	300.00
Nach Wyatt	322.74
Nach Wedding aus Carbid von	
J. Pintsch	64.50 ohne Auswahl der Stücke
	115.70 aus ausgewählten Stücken
Aus Carbid der Neuhausener	
Fabrik	96.80 ohne Auswahl der Stücke
Aus selbstdargestelltem Carbid	254.30 = = = =

Es scheint also das im Handel befindliche Calciumcarbid von sehr verschiedener Beschaffenheit zu sein und sich jedenfalls in seiner Zusammensetzung oft recht weit von der theoretischen zu entfernen.

Ueber die Art, wie am bequemsten das Acetylen aus Calciumcarbid zu entwickeln sei, macht M. Hempel einige Mittheilungen.²⁾ Der Apparat würde nach dem Principe des bekannten Ripp'schen Apparats einzurichten sein. In einem cylindrischen Gefäße wird ein siebartig gelochter Zwischenboden

1) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 273.

2) Ebendas. S. 193.

angeordnet, auf welchen das Carbid zu liegen kommt. Darüber ist ein offenes Gefäß für das Wasser angeordnet, dessen Boden durch ein langes Hahnenrohr mit dem unter dem Siebe befindlichen Raume des Entwicklers in Verbindung steht. Das obere Gefäß des Entwicklers besitzt eine verschließbare Einfüllöffnung und einen Gasablaßhahn. Außerdem sind am Entwickler noch Wasserstandsglas, Manometer, Ausfüllöffnung u. s. w. vorhanden. Werden der Wasser- und Gasablaßhahn geöffnet, so strömt das Wasser in den unteren Raum des Entwicklers und steigt so lange, bis es das Carbid berührt. Jetzt beginnt die Gasentwicklung, die sofort unterbrochen wird, sobald man den Gasablaßhahn schließt, da dann der im oberen Theile des Apparats sich erhöhende Gasdruck das Wasser aus der Carbidsschicht in den unteren Raum und das Wassergefäß wegdrückt. Das Acetylen gas wird in ein Gasometer geleitet. — Acetylen wird übrigens für viele Zwecke mit Vortheil in flüssiger Form verkauft. Es befindet sich dann in schmiedeeisernen Birnen oder Bomben, die mit Reductionsventil versehen sind, um den Verbrauch zu regeln. Lewes schlägt vor, in Bomben aus Stahl von cylindrischer Form (405 mm hoch und 100 mm weit) eine Stange von Calciumcarbid (0.5 kg) einzulegen und Wasser zuzugeben. Die Bombe hat oben eine verschließbare Oeffnung, die zum Beschießen dient, und ein Reductionsventil, unten eine wasser- und gasdicht verschraubte Oeffnung zum Entleeren. Das in der Bombe sich entwickelnde Gas kommt bald unter starken Druck, den man bei Entnahme des Gases durch das Reductionsventil entsprechend regelt. Entnimmt man pro Stunde 15 Lit. Acetylen, so hat man für 10 Stunden ein Licht von 20 Kerzen Stärke. Der Cylinder muß während der Benutzung gekühlt und nach genanntem Zeitraum frisch beschickt werden.

Das Acetylen wird für verschiedene technische Zwecke empfohlen. Zunächst soll Acetylen als Leuchtgas Verwendung finden. Es ist eine Thatsache, daß es bei richtiger Behandlung ein außerordentlich glänzendes, rein weißes Licht fast ohne jeden dunklen Kern liefert. Dabei muß man es aus Flachbrennern mit sehr dünner Flamme brennen, um so von außen genug Luft heranzuführen. Es sind das Brenner, wie sie für schweres Delgas benutzt werden. Bei einfachen Schnittbrennern muß man das Acetylen vorher mit Luft mischen und zwar nach

Hempel im Verhältnisse von 2 Vol. Luft zu 3 Vol. Acetylen. Doch ist dabei zu bedenken, daß ein solches Gemisch explosibel ist und der Flamme ungefähr $1\frac{3}{5}$ Vol. Stickstoff aus Luft zuführt, der natürlich die Hitze der Flamme und ihre Leuchtkraft erniedrigt. Bei der Verbrennung von Acetylen kommt als besonders günstig in Rechnung, daß hierbei verhältnißmäßig wenig Hitze entwickelt und geringere Mengen von Kohlensäure abgegeben werden, als bei Verbrennung von Leuchtgas. Nach B. B. Lewis entwickelt 1 Grammmolekül Acetylen (d. h. ein Molekulargewicht Acetylen in Grammen, also 25.94 g) bei Verbrennen in Sauerstoff zu H_2O und CO_2 310.1 Calorien. Das giebt für 1 kg Acetylen 11930 oder für 1 cbm 14040 Calorien. Die Bildungswärme des Grammmoleküls beträgt —53.2 Calorien, d. h. bei der Bildung von 1 kg Acetylen werden 2046 oder von 1 cbm Acetylen aus H und C 2408 Calorien absorbiert. Nach A. Poliss¹⁾ verbraucht Acetylen bei seiner Bildung rund 48 Wärmeeinheiten, ist also eine endothermische Verbindung. Deshalb explodirt es auch durch den Stoß einer fremden Explosionswelle. Nach Lewis ist Acetylen, wie schon erwähnt, der vorzügliche Leuchtbestandtheil jeder Flamme. Jede Flamme erzeugt sich in der dunklen Zone ihr Acetylen selbst, indem sie die in ihr enthaltenen Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger vollständig in Acetylen überführt. Durch endothermische Zersetzung scheidet das Acetylen dann Kohlenstoff aus, der glühend wird. Reicht die Temperatur am Rande der dunklen Zone einer Flamme zur Zersetzung des Acetylens nicht aus, so leuchtet die Flamme trübe. Bei der Zersetzung des Acetylens werden natürlich die gebundenen 48 Calorien wieder frei; außerdem kommt die Wärme in Frage die bei der Verbrennung von Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie von Polymerisationsproducten des Acetylens entwickelt wird. Die Temperatur der Acetylenflamme ist verhältnißmäßig niedrig, da die Wärme sehr vollständig in Licht verwandelt wird:

	Temperatur in °C bei		
	Acetylen	Aethylen	Leuchtgas
in der nicht leuchtenden Zone	459	952	1023
im Anfang der leuchtenden Zone	1411	1340	1658
nahe dem Ende der Leuchtzone	1517	1865	2116

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 756. 1122.

Ferner entwickeln bei der Verbrennung:

100 Volumina	Vol. CO ₂	Vol. Wasser- dampf	Kerzen- stärke	Vol. Verbrennungs- producte für 1 Kerzenstärke
Londoner Steinkohlen- leuchtgas	50	140	16	12
Acetylen	200	100	240	1.25

Hempel macht darauf aufmerksam, daß man bei Steinkohlengas seines geringen specifischen Gewichts wegen wohl mit 30—40 mm Wasserdruck auskommt, bei Acetylen aber einen Druck von 60 mm braucht, um dem Gase die nöthige Geschwindigkeit der Zuströmung zu verleihen. Die Flamme verbraucht trotzdem bei gleicher Lichtstärke weniger Acetylen (pro Stundenkerze etwa $\frac{2}{3}$ Lit. Acetylen) als Leuchtgas. Man vergleiche die folgende Uebersicht:

Brennergattung	Gasverbrauch in Litern	Leuchtkraft in Kerzen	Liter Gas pro 1 Kerze
Hohlkopfbrenner	150	13	11.5
Gewöhnl. Argandbrenner	160	16	10
Siemens Lampe IV	200	33	6
= = 00	2400	650	3.7
Alter Auer Brenner	100	20	5
Neuer = =	120	45	2.7
Acetylen Schnittbrenner I	35	45	0.77
= = IV	82	138	0.59

Der Lichtwerth der Acetylen ist rund 19 mal so groß wie der vom Steinkohlengas im Hohlkopfbrenner bis herunter zu $4\frac{1}{2}$ mal so groß wie Steinkohlengas im Auer'schen Gasglühlichtbrenner. Nach Buch beträgt die Heizkraft eines Gemisches aus 3 Vol. Acetylen mit 2 Vol. Luft 8627 und des reinen Acetylen 14378 Wärmeeinheiten. Nach Hempel ist die theoretische Heizkraft des reinen Acetylen pro cbm nur mit 12000 bis 13000 Calorien anzusetzen. 1 cbm Kohlendgas liefert 1.9 und 1 cbm Acetylen 3 cbm Verbrennungsgase, was für Kohlendgas pro Stundenkerze 5.13 und für Acetylen 1.8 Lit. entspricht. Für Auerlicht sind pro Stundenkerze rund 16, für Acetylen 7.5 Lit. nöthig. Das Maximum der Explosionskraft zeigt ein Gemisch von 1 Thl. Acetylen mit 12 Thl. Luft oder von 1 Thl. Kohlendgas mit 6 Thl. Luft.

In zweiter Linie wird Acetylen zur Verbesserung schlecht leuchtenden Leuchtgases empfohlen, also zur Carburirung des Gases. Bisher ist hierzu, dem Vorschlage

von Bunte folgend, Benzoldampf benutzt worden. 4 bis 5 g Benzol auf 1 cbm Leuchtgas liefern Vermehrung der Lichtstärke um eine Normalkerze. Nun ist die procentische Zusammensetzung von Benzol C_6H_6 und Acetylen C_2H_2 dieselbe. Nach A. Frank¹⁾ sind 100 Lit. Acetylen = 116.5 g (genauer 116.2 g). Darnach liefert ein Gemisch aus 100 Lit. Acetylen und 900 Lit. nicht leuchtendem Gas ein Licht, welches dem von 1 cbm Leuchtgas von 22—25 Kerzen gleichkommt. Das Acetylen beginnt gerade bei solcher Helligkeit einen sehr vortheilhaften Carburationswerth zu zeigen, bei denen der Verwendung des Benzols und des Gasolins durch ihre Dampfspannungen eine obere Grenze gesetzt ist.²⁾ W. Wedding³⁾ bemerkt, daß sich pro Kerzenstärke im Schnittbrenner ein Verbrauch von 16 Lit. Leuchtgas, von 10 Lit. Leuchtgas mit 2% Acetylen, von 6 Lit. Gas bei 6 und von 3 Lit. Gas bei 21—22% Zumischung von Acetylen ergibt. Nach Lewes⁴⁾ hört das Leuchten des Acetylens bei einer Verdünnung mit 90% Wasserstoff auf. Für je 10% zugesetzten Wasserstoff müßte, um Zersetzung des Acetylens unter Kohlenstoffabscheidung und Weißgluth des Kohlenstoffs, also helles Leuchten, zu erzielen, die Flammentemperatur um 100° erhöht werden. Für Leuchtgas-Acetylenmischungen gelten bei 13kerzigem Leuchtgas z. B. die folgenden Zahlenwerthe:

% Leuchtgas	% Acetylen	Lichtstärke der Mischung	Aufbesserungswerth f. 1% in Normalkerzen
99.1	0.9	13.9	1.00
96.0	4.0	17.3	1.07
91.0	9.0	23.5	1.16
85.0	15.0	33.0	1.33
66.9	33.1	60.5	1.43
16.7	83.3	175.2	1.94

Die Zumischung des Acetylens zum Leuchtgase hätte direct nach dem Austritte des Gases aus dem Gasometer oder auch erst kurz vor der Brennermündung zu geschehen. Es ist natürlich viel leichter beimischbar als das flüssige Benzol. Andererseits ist der Carburationswerth des Acetylens ein wenig geringer

1) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 39. 1895. S. 258.

2) Dingl. polyt. J. 296. 1895. S. 114.

3) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1292.

4) Ebendaf. 19. 1895. S. 1122.

als der des Benzols bezogen auf gleiches Gewicht, sehr viel geringer als der des Benzols bezogen auf gleiches Volumen. Demnach käme Acetylen nur in Frage, wenn es (immer auf gleiche Mengen bezogen) billiger als Benzol hergestellt werden könnte.

Sehr wesentlich für die Verwendung des Acetylens ist natürlich der Preis, zu welchem Calciumcarbid und Acetylen hergestellt werden können. Hierüber liegen nun sehr verschiedenartige und zum Theil widersprechende Angaben vor. Nach Willson käme 1 Tonne Carbid auf 80 M. zu stehen und liefert 311 cbm Acetylen, die nach Rückrechnung des als Nebenproduct gewonnenen Kalks einen Werth von 71 M. repräsentirten. 1 cbm Acetylen kostete also 23 Pf. gegen 13 Pf. für 1 cbm Leuchtgas. Da aber der Lichtwerth von 1 cbm Acetylen gleich dem von 15 cbm Leuchtgas ist, so würde für gleichen Lichtwerth ein Aufwand von 23 Pf. für Acetylen und von rund 2 M. für Leuchtgas nöthig sein. Dem gegenüber macht Borchers geltend, daß die Kosten für den elektrischen Strom wie für die Rohmaterialien von den Amerikanern viel zu niedrig angenommen seien, und E. Weiß¹⁾ theilt die absolut beweiskräftige Thatsache mit, daß in Neuhausen 1 Tonne Calciumcarbid 500 M. kostet. Nimmt man an, daß 100 kg Carbid practisch nur 30 cbm Acetylen liefern, so stellte sich der Preis von 1 cbm Acetylen auf 1.66 M.! Ja Nau rechnet auf Grund der Angaben von Moissan die Herstellungskosten für 1 cbm Acetylen sogar auf 8.6 M. aus (1 kg = 7.4 M.), während 1 kg Benzol nur 0.25 M. kostet.²⁾ Besonders interessant und wohl am besten zutreffend ist die von F. Bredel gegebene Berechnung,³⁾ die zu dem Resultate kommt, daß 1 t Calciumcarbid am Herstellungsort einschließlich aller Unkosten auf 150 M. zu stehen kommt, wenn man dabei billigste Kraft, wie z. B. die des Niagara- oder des Rheinfalls, zum Betrieb der Maschinen annimmt. Nimmt man einen Ertrag von 300 cbm Acetylen aus 1 t Carbid an, so kostet 1 cbm Acetylen ohne Arbeitskosten und Rückrechnung des Kalks 53 Pf.

Selbstverständlich wird der Preis des Calciumcarbids und

1) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 251.

2) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 170.

3) Ebendas. 19. 1895. Rep. S. 149.

damit auch des hieraus dargestellten Acetylenes um so niedriger, je billigere Betriebskräfte man verwendet und je vollständiger die Ausnutzung der elektrischen Kraft ist. In letzter Beziehung glaubt A. Frank nur Günstiges berichten zu können.¹⁾ Der Tageseffect von 200 Pferdekraften wird nach ihm in nur einer Tonne Carbid condensirt und geht auch weiterhin nicht verloren, da bei Verarbeitung des Carbids auf Acetylen kein unbrauchbarer Abfall entsteht. Billige Betriebskraft liefern vor allem starke Wasserläufe mit gutem Gefälle. Nach Borchers sollen jedoch auch die Hochofenwerke zur Carbidfabrikation geeignet sein, soweit sie ihre Gicht- oder Kokereigase nicht schon zur Weiterverarbeitung ihrer Erzeugnisse verwenden. Auch würde, da Calciumcarbid die Berührung mit feuchter Luft nicht verträgt, richtiger Weise überhaupt nicht dieses, sondern nur das aus ihm dargestellte Acetylen im flüssigen Zustande in den Handel zu bringen sein.

Wie die Verhältnisse zur Zeit liegen, ist die Beleuchtung mit Acetylen oder die Carburirung des Leuchtgases mit Acetylen noch zu theuer. Das beweisen zunächst die Berechnungen von E. Schilling²⁾, wonach die Carburirung von 1000 cbm Leuchtgas durch Acetylen auf über 26, durch Benzol auf noch nicht 5 M. zu stehen käme. Bei reiner Acetylenbeleuchtung würden 1000 Stundenkerzen fast 94 Pf., bei Kohlenleuchtgas nur etwa gegen 33 Pf. kosten. Auch als Heizgas ist Acetylen zu theuer, da 1000 Calorien etwa 11 Pf., bei Leuchtgas dagegen nur 2 Pf. Kosten verursachen würden. In ähnlich ungünstiger Weise hat auch Sadler über die Verwendung des Acetylenes geurtheilt³⁾, namentlich im Vergleiche zu Benzol. Und W. Wedding giebt die Preise für 16 Normalkerzen wie folgt an: im Auerbrenner 0.5 Pf., in der Petroleumlampe 2 Pf., bei Acetylenbeleuchtung 5 Pf., bei elektrischem Glühlicht 3 Pf. und bei elektrischem Bogenlicht 0.4 Pf.⁴⁾ Gleichwohl darf man nicht verkennen, daß in gewisser Beziehung diese Urtheile doch wohl etwas zu hart ausgefallen sind; man muß namentlich an die im Calciumcarbid aufgespeicherte elektrische Energie denken, die dann an beliebigem

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1895. S. 282.

2) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 243.

3) Chem. Ztg. 19. 1895. Rep. 8. 159.

4) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 273.

Orte, fern von sonstigen Kraftquellen und von Kohlenlagern, wieder ausgenutzt werden kann, sei es, daß das durch Wasser entwickelte Acetylen zum directen Betriebe von Maschinen oder etwa zur Speisung von Gasmotoren verwendet oder auch als Leucht- und Heizmaterial benutzt wird.

Diese Vielseitigkeit der Erfindung geht besonders hervor aus der Möglichkeit einer ganzen Reihe anderer Verwendungen von Calciumcarbid und Acetylen. So würde sich nach Borchers das Calciumcarbid zur Desoxydation, Entphosphorung und Entschwefelung des Eisens empfehlen, wobei hauptsächlich das Calcium des Carbids zur chemischen Seltung gelangen wird. Witt schlägt es zur Carburirung von Flußeisen und anderen metallischen Processen vor. Frank weist auf die Vortheile der Verwendung des Calciumcarbids für tragbare Lampen und zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen hin. Besonders interessant ist weiter der Vorschlag, die Darstellung von Alkohol aus Acetylen durchzuführen. Hierbei soll Acetylen zunächst durch nasirenden Wasserstoff in Aethylen übergeführt und dieses in Aethylenschwefelsäure verwandelt werden. Letztere zerfällt bei Destillation mit Wasser in Schwefelsäure und Aethylenalkohol, bei Destillation mit Alkohol in Schwefelsäure und Aethyläther. Nach Frank liefert 1 ha etwa 16000 kg Kartoffeln mit 2880 kg Stärke. Letztere liefert 175500 Literprocente Alkohol. 1000 kg Calciumcarbid würden 718.1 kg absoluten Alkohol ergeben, so daß 2 Tonnen Carbid mehr Alkohol ergeben würden als 16 Tonnen beste Kartoffeln, als der Ertrag also von 1 ha Kartoffelacker. F. Krüger giebt an, daß 1000 kg Carbid 718 kg oder 900 Lit. absoluten Alkohol liefern und daß dabei, ausschließlich der Einrichtungs- und Betriebskosten, 1000 Literprocent Alkohol 81.70 M. kosten würden.¹⁾ 100 Literprocente sind übrigens gleich einem Liter absoluten Alkohols. Nach Krüger wie nach N. Caro²⁾ ist der gewöhnlich angeführte Weg der Alkoholdarstellung aus Acetylen practisch unbrauchbar. Caro empfiehlt dagegen die folgende Methode. Das Acetylen wird in concentrirte Jodwasserstoffsäure eingeleitet, wobei das bei 175° siedende Acetylendijodid CH_3CHJ_2 entsteht. Dieses wird durch

1) Chem. Centralbl. 66. 1895¹. S. 1105.

2) Chem. Ind. 18. 1895. S. 226.

Kalilauge oder durch feuchtes Silberoxyd zerlegt, wobei Aethylalkohol entsteht: $2\text{CH}_3\text{CH}_2 + 5\text{KOH} = 4\text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Als anderweite Nebenproducte sind Acetylen und Acetaldehyd zu nennen; der Alkohol fällt bei Verwendung von Kalilauge 40 und von Silberoxyd 90procentig aus. Erhitzt man dagegen äquivalente Mengen von Acetylen-dijodid und Zinkoxyd mit der zweifachen Menge Zinkstaub und der 10 bis 15fachen Menge Wasser im geschlossenen Rohre auf $130-150^\circ$, so erhält man bis 70procentigen Spiritus.

Anderweite für Acetylenverwendung etwa in Frage kommende Reactionen sind die folgenden. Mit alkalischer Kaliumhyper-manganatlösung giebt das Acetylen Oxalsäure und mit Chromsäure Essigsäure. Mischt man es mit Stickstoff und läßt den elektrischen Funken durchschlagen, so bildet sich Cyanwasserstoff. Endlich ist nicht unmöglich, daß das Acetylen bei der Synthese von Zucker, Stärke und Eiweiß gute Dienste zu leisten vermag. Witt hat also wohl recht, wenn er behauptet, daß an Vielseitigkeit sich kaum irgend eine chemische Erfindung der letzten Jahrzehnte mit der des Calciumcarbid's zu messen vermag. Uebrigens verwahrt sich die Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen gegen die Angaben Weddings, daß 1 kg Carbid nur 97 Liter Acetylen gebe; mindestens seien 250 Lit. daraus zu erhalten. Auch stelle sich der Preis für Bezug im Großen auf 34 bis 38 Pf. für 1 kg (Journ. f. Gasbel. 38. 1895 S. 425).

Gasglühlicht.

Das Leuchten der gewöhnlichen Leuchtflammen wird bekanntlich dadurch hervorgerufen, daß ein gewisser Theil des gas- oder dampfförmigen Beleuchtungsmaterials in der Flamme Zersetzung unter Abscheidung von Kohlenstoff erleidet. Dieser fein vertheilte Kohlenstoff, gewöhnlich Ruß genannt, wird dann in der Hitze der Flamme weißglühend und bewirkt so ihr Leuchten. In diesem Sinne gehören, wie W. Gentsch in seiner Arbeit über Geschichte, Wesen und Wirkung des Gasglühlichtes¹⁾ mit Recht bemerkt, alle Leuchtflammen zu den Glüh-

1) Dingl. polyt. J. 295. 1895. S. 193. 218. 241. 265.

lichtern. Doch hat man heute mit dem Worte Gasglühlicht den bestimmten Begriff verknüpft, daß ein geeigneter Glühkörper in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners zum Glühen gebracht wird. Auch wenn wir diese Einschränkung eintreten lassen, hat das Gasglühlicht doch schon eine Geschichte, aus der wir, der genannten Arbeit, theilweise auch Mittheilungen von *Glinzer*¹⁾ folgend, zunächst das Wichtigste mittheilen wollen.

Die älteste Gasglühlicht- oder Incandescenzbeleuchtung ist das Kalk-, Sideral- oder Hydroxyngaslicht von *Drummond* (1826 oder 1828), dessen Heizgas die bekannte Mischung aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, das Knallgas, war, während Kalk-, Magnesia- oder Zirkonstifte als Glühkörper dienten. *Tessié du Motay* setzte später Leuchtgas an Stelle des Wasserstoffes im Knallgas und machte so die Beschaffung des Heizgases bequemer und billiger (1867); *Popp* ersetzte dann auch den Sauerstoff durch Luft und benutzte einen Platinglühkörper (1882). Eine Ausnutzung eines der drei Verfahren für gewöhnliche Beleuchtungszwecke scheiterte theils an der Unzuverlässigkeit der Glühkörper und Schwierigkeit in der Beschaffung und Verwendung des Gasgemisches, theils an den ziemlich hohen Kosten. Doch findet z. B. das Kalklicht noch für optische Signale auf See und zur Beleuchtung von Projectionslaternen gelegentlich Anwendung. Zur Beleuchtung für wissenschaftliche Zwecke war der Knallgasbrenner von *Linnemann* (1886) und von *Rochs* (1889) bestimmt; beide haben Zirkon als Material für die Glühkörper, ersterer in Form einer Scheibe, letzterer als Cylinder, Kegel oder Kugel und zwar in poröser Beschaffenheit.

Im Jahre 1839 erhielt *A. Cruckshanks* ein Patent auf Erhitzung von „Kugeln aus Platin oder Netzwerk aus feinem Platindraht, mit Kalk oder anderen Erden überzogen“ durch Wassergas oder ein anderes nicht leuchtendes Gas. In diesem Patente ist wohl der Vorläufer zu der Platingasbeleuchtung von *Gillard* zu suchen, die 1846 patentirt und jahrelang zur Beleuchtung des bekannten *Christofle'schen* Werkes verwendet wurde. Anfangs wurde Wasserdampf durch glühenden Eisen-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1895 S. 185.

draht geleitet ($\text{Fe}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2$), um das Heizgas zu erhalten, später Wassergas verwendet. Den Glühkörper bildete ein forbartiges Netzwerk aus Platindraht. Narbonne (Languedoc) ist 1856—1865 nach diesem System erleuchtet worden; eine glänzende, aber kostspielige Beleuchtungsart, da das Platin leicht brüchig wird und der Leuchtkörper daher oft ausgewechselt werden mußte.

Die glänzendste Lichtwirkung erzielt in allen Fällen Knallgas, ähnlich auch noch ein Leuchtgas-sauerstoffgemisch. Will man aber, was erstrebenswerth erschien, den Sauerstoff durch Luft ersetzen, so muß man bedenken, daß in diesem Falle auch der Stickstoff der Luft in der Flamme mitgeheizt werden muß und daß dieses indifferente Gas ungefähr $\frac{4}{5}$ vom Volumen der Luft ausmacht. Soll hierdurch die Flammentemperatur nicht wesentlich sinken, so wird man die Luft vorwärmen müssen. In diesem Sinne hat zuerst Clamond im Anfange der sechziger Jahre an der Glühlampe geeignete Veränderungen angebracht. Es wird nämlich das Gas theils durch ein centrales Rohr nach dem Brenner, theils durch seitliche Röhre in eine ringförmige Kammer geführt, die den Raum des Luftzutrittes umgiebt, und hier angezündet. So wird die Luft geheizt und dann dem Leuchtgas zugemischt. Als Glühkörper dient ein Kalkstift oder Magnesiakorb. Andere Gasglühlampen mit Luftvorheizung haben Somzée, Chaimsonovitz, Popp u. A. vorgeschlagen; sie sind alle als unpraktisch erkannt worden.

Dagegen sei hier an die Beleuchtung mit Wassergas nach dem System Fahnehjelm erinnert, bei der Stäbchen von Magnesia durch Wassergas weißglühend gemacht werden (1883). Ueber dieses Wassergasglühlicht wurde bereits berichtet (Jahrb. 22. 1886. S. 288); es hat sich im allgemeinen bewährt. Doch ist Wassergas eben kein allgemein verwendbares Gas, und darum hat das auf seine Benutzung beschränkte Fahnehjelm'sche Glühlicht keine weitere Verbreitung gewinnen können. Eine solche hat sich erst das für gewöhnliches Leuchtgas und Luftzumischung berechnete Gasglühlicht von C. Auer von Welsbach erobern können (1885), über welches wir bereits kurz berichtet haben (Jahrb. 24. 1888. S. 339). Dasselbe hat sich die ihm schon damals vorausgesagte, freilich von mancher Seite bezweifelte Bedeutung siegreich errungen und

unterstützt heute die Leuchtgasindustrie im Kampfe gegen das elektrische Licht auf's kräftigste.

Die vor Auer zur Herstellung der Glühkörper für Gasglühlicht verwendeten Stoffe haben zwar alle ein erhebliches Lichtemissionsvermögen, aber sind alle nicht in genügender Weise feuerbeständig. Nun bietet die gewöhnliche rußhaltige Leuchtflamme eine sehr mangelhafte Ausnutzung der durch die Verbrennungswärme gebotenen Energie; nur ihr kleinster Theil wird in Licht umgewandelt. Man muß also unbedingt das Bestreben, andere Glühkörper anzuwenden, für richtig erklären. Auch ist kein Zweifel, daß als einziges geeignetes Heizmaterial für alle Fälle das Gemisch aus Leuchtgas und Luft bezeichnet werden muß, welches der Bunsenbrenner liefert. In der Beschaffung der Glühkörper lag also die einzige, aber auch große Schwierigkeit. Derselbe sollte ein starkes Lichtausstrahlungsvermögen besitzen, feuerbeständig sein, seine Gestalt nicht verändern, nicht sintern oder verdampfen u. s. w. Auer von Welsbach entdeckte nun die merkwürdige Eigenschaft der seltenen Erden, in gewissen Mischungen den angeführten Anforderungen an Glühkörpermaterial zu genügen. An und für sich strahlen die seltenen Erden, also die Oxide von Thorium, Lanthan, Yttrium, Zirkonium und Cerium, nur wenig Licht aus und sind auch keineswegs besonders feuerbeständig als Glühkörper. Mischt man sie jedoch unter sich oder mit Magnesia oder Zirkonoxid im „molekularen“ Zustande und glüht die Mischung sehr heftig, so erhält man stark lichtausstrahlende und widerstandsfähige Massen. Als geeignete Mischungsverhältnisse werden empfohlen: 60% Magnesia, 20% Lanthanoxid, 20% Yttriumoxid, oder 60% Zirkonoxid, 30% Lanthanoxid, 10% Yttriumoxid, oder 50% Zirkonoxid, 50% Lanthanoxid u. s. w. Yttriumoxid läßt sich durch ein Gemisch von Yttererden, Lanthanoxid durch ein solches aus didymfreien und cerarmen Cererden ersetzen. Je mehr Yttriumoxid das Gemisch enthält, desto gelber erscheint das Licht, jedoch nicht minder hell. Auch Neodymzirkon nuancirt nach Gelb, Erbinezirkon tönt dagegen nach Grün ab. Eine Mischung, in der Magnesia und Zirkon gleichzeitig auftreten, ist zur Herstellung von Glühkörpern ungeeignet. Den besten Farbenton hat das Licht des Glühkörpers, der mit Hilfe von $\frac{2}{3}$ Thorerde

und $\frac{1}{3}$ Yttererde hergestellt wird. Die höchste Intensität des Lichtes liefern dagegen Mischungen der Oxide von Thor, Zirkon und Lanthan. 0.1 g einer solchen Mischung giebt nach Auer bei 70 Lit. stündlichem Gasverbrauch 40 Kerzen (Hefner) und hält eine Glühzeit von mehreren hundert Stunden ohne merklichen Verlust an Leuchtkraft aus. Ueber die Mischungsverhältnisse der Oxide und die Farbe des Lichtes hat Maclean¹⁾ folgende Zusammenstellung gegeben:

100 Gewichtstheile. des Glühkörpers enthalten								Farbe des Lichtes	
Oxid in %:	Didym	Cer	Erbium	Lanthan	Niob	Thor	Yttrium		Zirkon
—	—	—	40	—	20	—	—	40	weiß
—	—	—	60	—	—	—	—	40	
—	—	—	—	—	80	20	—	—	
—	2	—	40	—	28	—	—	30	gelb
—	3	—	50	—	—	—	—	47	
3	—	—	40	—	30	—	—	27	orange
—	—	—	50	10	40	—	—	—	
—	—	30	20	—	50	—	—	—	grün

Die Rohmaterialien für die seltenen Erden sind zur Zeit im Preise ganz außerordentlich gestiegen. So kostete z. B. Orangit aus Norwegen, der kiesel-saure Thorerde enthält, im Jahre 1892 noch 220 M. für das Kilogramm, heute, sofern er überhaupt noch zu haben ist, etwa das Dreifache. Unangenehm bemerkbar macht sich dabei auch weiter der sehr wechselnde Gehalt der Rohstoffe an den werthvollen Erden, so daß man den verhältnißmäßig hohen Preis der Glühkörper als berechtigt anerkennen muß. Die großen Vorzüge der heute von Auer gelieferten Strümpfe gegenüber den alten ist seit 1886 durch die Mitverwendung der Thorerde erreicht worden, die den intensiv grünen Schein des alten Auerlichtes soweit mäßigt, daß er heute eigentlich nur gegenüber den meist röthlichen anderen Lichtquellen bemerkbar wird. Auch Uranoxyd ist neuerdings mit zur Verwendung gelangt und soll namentlich die Glühwiderstandsfähigkeit vermehren (D. R.-P. 74745).²⁾

Zur Herstellung der Glühkörper bedient man sich einer Lösung der salpetersauren Salze der seltenen Erden, die mit Ammoniumnitrat versetzt ist und etwa 30% gelöste Salze enthält. Mit dieser Lösung wird nun der „Strumpf“ getränkt.

1) Journ. f. Gasbel. 36. 1893. S. 41.

2) Chemik. Ztg. 18. 1894. S. 806.

Das ist ein feinmaschiges Baumwollgewebe, welches vorher mit Salzsäure ausgewaschen worden ist. Seine Fäden haben etwa 0.2 mm Dicke. Es empfiehlt sich, einzelne stärkere Fäden einzuwoben, die dem Ganzen nach der Veraschung einen größeren Halt verleihen sollen. Der getränkte Strumpf wird dann ausgepreßt und getrocknet, hierauf über einen glatten Holzcylinder gezogen und endlich an einem Platindraht befestigt und senkrecht schwebend aufgehängt. Die gefährlichen Stellen des Mantels wie die der Befestigung am Draht, bestreicht man nochmals mit der Lösung (oder auch mit einer Lösung von gleichen Theilen Magnesium- und Aluminiumnitrat unter Zusatz von Phosphorsäure, oder mit einer Lösung von Berylliumnitrat), um hier eine Verstärkung der beim Veraschen zurückbleibenden Oxidschicht herbeizuführen. Es wird nun der Strumpf von oben her abgebrannt, wobei sich die Nitate zersetzen und Oxide hinterlassen, während das Baumwollgewebe verascht. Der Strumpf ohne Tränkung wiegt etwa 2.2 g und die Asche 0.46 g. Dabei besitzt letztere etwa 25 qcm Oberfläche. Schließlich wird der Strumpf in Collodium getaucht oder mit einer verdünnten Lösung von Kautschuck imprägnirt, um transportfähiger zu werden; bei der ersten Benutzung brennt dieser schützende Ueberzug ab. Statt des Platindrahtes zum Halten des Strumpfes, der dann an einen seitlichen Halter aus Eisendraht befestigt wurde, bringt man jetzt eine Asbestfassung an und hängt den fertigen Strumpf mit einem Asbestfädchen genau axial auf einem Magnesiastift auf. Auch läßt man den Strumpf unten über den Brenner übergreifen, wodurch seine richtige Lage zum Brenner gesichert wird. Uebrigens sind verbrauchte oder zerstörte Strümpfe noch ein werthvolles Material und werden mit 60 M. für das Kilogramm bezahlt, weil man aus ihnen die seltenen Erden wieder gewinnt.

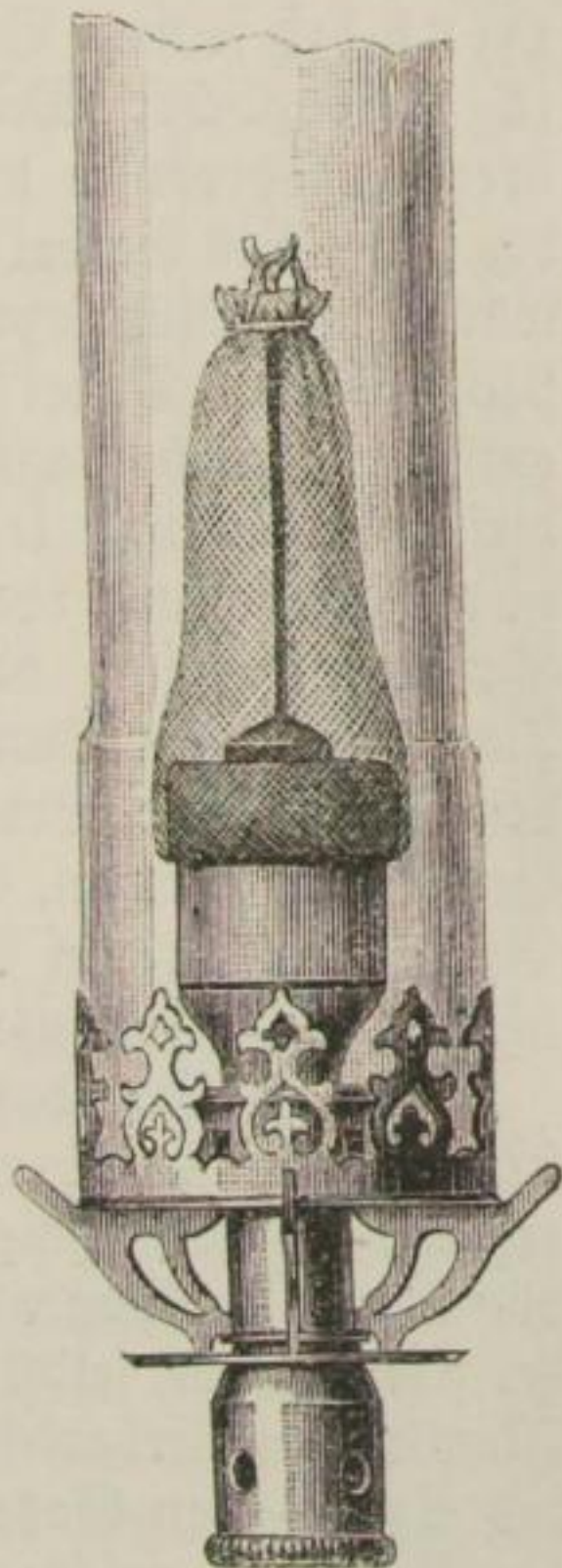
Nachträglich zu bemerken ist, daß das Abbrennen des Strumpfes in verschiedener Weise, zum Theil mit Hülfe besonderer Apparate geschieht, immer aber nur zu $\frac{2}{3}$ von oben aus gerechnet durch directe Flamme, während das untere Drittel von selbst weiter verglimmt. Auch wird dem einfachen Abbrennen wohl noch ein Nachglühen in einem besonders kräftigen Brenner angeschlossen. Da ferner bei dem bisher geschilderten Verfahren während des Abbrennens mittelst eines

Glasstäbchens der Strumpf geglättet und geformt werden muß, was sehr geschickte Hände erfordert, hat man neuerdings die Flamme selbst zum Formen benutzt. Man bringt nämlich den in gewöhnlicher Weise, aber ohne Nachhilfe bezüglich der Form, vorgebrannten Strumpf über einen Brenner, dessen Ausströmungsöffnungen auf einem gelochten Conus liegen, und führt den Strumpf vorsichtig über den Brenner nieder, wobei sich die erglühenden Theile weiten und glätten. Die Form des Strumpfes schmiegt sich derjenigen der Flamme des Bunsenbrenners sehr genau an. Der Strumpf wird fast in der ganzen Länge glühend. Da der Strumpf oben offen ist, können hier die verbrannten Gase austreten, während nur wenig Verbrennungsprodukte durch den Strumpf hindurch dringen; dies wäre auch ein Uebelstand, der einerseits den Strumpf bald zerstören, andererseits die Leuchtkraft abschwächen würde.

Ueber den Brenner sammt Glühkörper muß ein Cylinder gesetzt werden. Derselbe beschlägt — entgegen der verbreiteten Ansicht — bei dem Auer'schen Gasglühlicht weniger, als bei allen anderen Flammen. Wird der Strumpf an irgend einer Stelle zerrissen, so schmilzt allerdings ein gewöhnlicher Cylinder an dieser Stelle leicht durch. Glimmercylinder haben sich noch weniger bewährt. Dagegen stellt neuerdings das glastechnische Laboratorium in Jena Cylinder her, die nicht nur nicht schmelzen oder springen, sondern sogar ohne Verletzung bei völliger Erhitzung von außen mit Wasser besprengt werden können. Im Verlaufe der Brenndauer tritt ein Abnehmen der Helligkeit ein (ähnlich wie bei der elektrischen Glühlampe). Die Verbrennungsgase des Auerlichtes enthalten nicht (wie befürchtet wurde, — siehe unten) Kohlenoxyd; sie führen allerdings nur noch 5% Sauerstoff mit sich, und bei noch weiter gesteigerter Ausnutzung des Luftsaurestoffes würde eine Kohlenoxydbildung denkbar sein. Doch müßte dieser Fall als abnormal bezeichnet werden. Jedenfalls sollten die Brenner sorgfältig mit Rücksicht auf Zusammensetzung und Druck des zur Verfügung stehenden Leuchtgases regulirt werden. Als eine günstige Einwirkung der Erden des Strumpfes ist zu bezeichnen, daß sie die beim Verbrennen des Leuchtgases aus dessen Schwefelgehalt sich bildende schweflige und Schwefelsäure wenigstens theilweise chemisch binden und so nicht in die Zimmerluft gelangen lassen.

Der Brenner des Auer'schen Gasglühlichtes ist ein modificirter Bunsenbrenner. Der Glühkörper soll ein ruhiges gleichmäßiges Licht ausstrahlen, die Flamme kein Geräusch hören lassen. Beides läßt sich nur durch richtige Construction des Brenners erzielen. Die Weite und Lage der Gasausströmungsöffnungen und der Luftlöcher, die Größe der Saugkammer und der Mischrohre müssen so festgestellt sein, daß eine unveränderlich brennende Flamme entsteht. In die Mündung des Brenners wird ein Sieb eingesetzt, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern. In der Mitte des Siebes befindet sich ein Nagel, der dem Träger des Glühkörpers als Führung dient und gleichzeitig eine ringförmige Flamme verursacht. Eine solche besitzt bei gleichem Gasverbrauch einen größeren Mantel, als die volle Flamme, und kann infolge dessen einen weiteren Strumpf erhitzen. Weiter werden die Lufteinlässe durch einen Ringteller gegen die Flamme geschützt. Die Brennerwandungen bestehen aus gezogenen Messingrohren von geringer Wandstärke; eine Wärmeleitung vom Kopf zum Mischraum kann also kaum stattfinden. Die heute in Deutschland übliche Form des Auer'schen Gasglühlichtbrenners ist in Fig. 5 wiedergegeben (vergl. hierzu die Abbildung in Bd. 24 Seite 340 dieses Jahrbuchs). Der Glühkörper wird von einem central gestellten Eisenstab getragen, an dem er durch Asbestschnüre aufgehängt ist. Er sitzt ferner unten auf dem Brennerkopf auf, so daß er keinen Schwankungen ausgesetzt ist (Abb. nach Schilling, Nachtrag zum Handb. für Gasbel. 1892 S. 108). Das Einzige, was etwa gegenüber der alten Construction als Nachtheil empfunden werden könnte, ist die Unverstellbarkeit des Strumpfes. Es muß also Form und Größe der Flamme genau regulirt werden.

Fig. 5.



Zahlreich sind die Neuerungen in der Gasglühlichtindustrie; Verbesserungen gegen die Auer'sche Einrichtung liegen jedoch nicht vor. Der mehrfach gemachte Versuch, die Wärme der abziehenden Gase nach Art der Siemens'schen Regenerativbrenner (siehe Jahrb. 24. 1888 S. 332) auszunutzen, hat bei dem Auer'schen Brenner keine Aussicht auf Erfolg, da hier die Flammenhitze so vollständig in Licht umgesetzt wird, daß die abziehende Wärme keineswegs besondere Regenerativrichtungen verlohnt. Interessant ist, daß Siemens bei seinem Brenner den Versuch gemacht hat, über der in gewöhnlicher Weise brennenden Flamme die heißen Verbrennungsprodukte durch einen Glühkörper streichen zu lassen, der seinerseits hierbei glühend wird (Jahrb. 24. S. 334, Fig. 37, würde der Glühkörper etwa in die oberste Horizontale einzustellen sein). Dabei dürften aber verschiedenfarbige Lichtquellen entstehen; auch fragt sich, ob nicht die Wärmeregeneration bei dieser Einrichtung leidet. Eine weitere interessante Neuerung ist die Einrichtung von Gasglühlichtlampen für flüssige Brennstoffe; die Brennstoffe müssen allerdings meist in Dampfform dem Bunsenbrenner und Glühkörper zugeführt werden, was keine Bedenken hat. Als Brennstoffe sind bisher Petroleum, Benzin, Gasolin, auch Spiritus verwendet worden. Große Aussicht auf Erfolg dürften aber die in dieser Richtung laufenden Bestrebungen aus naheliegenden Gründen nicht haben.

Es ist klar, daß für jeden Glühkörper stets nur eine bestimmt geformte Flamme die höchste Leuchtkraft des Glühkörpers ergiebt. Daher ist die richtige Einstellung der Flamme von ganz hervorragender Wichtigkeit. Natürlich darf aber auch der Glühkörper selbst seine Form nicht über die Grenzen der Flammenregulirbarkeit hinaus ändern. Selbst der Strumpf des Auer'schen Gasglühlichtes, der sich immer noch am besten bewährt hat, erfährt mitunter nach Hunderten von Brennstunden im meist glühenden Zustande, in dem er plastisch wird, eine Ausweitung durch den Druck des Gases, so daß er dem heißen Flammenmantel entrückt wird und dann schwächer leuchtet. Doch kann man da durch Vergrößerung der Flamme meist nachhelfen. Das Gas entströmt beim Auerbrenner nicht aus einem einzigen Loche in das Mischrohr, sondern aus 4 kleinen Oeffnungen, die in einem dünnen Blech angebracht sind. Die

Weite dieser Löcher bestimmt, übrigens gleichbleibenden Druck vorausgesetzt, die Gasmenge, welche der Flamme zugeführt wird, und also die Größe der Flamme. An und für sich ist diese Lochweite aber unveränderlich. Sämmtliche Regulirvorrichtungen an Glühlampen bezwecken nun entweder diese Löcher doch in ihrer Weite veränderlich zu gestalten (z. B. durch Auflagerung einer drehbaren Platte mit correspondirenden Löchern) oder den Gaszulaß so zu gestalten, daß nach einmaliger richtiger Einstellung auch bei voller Hahnöffnung doch nur die gerade zutreffende Gasmenge einströmt, oder endlich Luft und Leuchtgas in einem richtigen Verhältniß zu mischen, so daß die Flamme weder rußt noch rauscht. Natürlich ist auch versucht worden, zwei oder drei dieser Absichten gleichzeitig durch eine Vorrichtung zu erfüllen.

Auf das Anzünden der Flamme des Gasglühlichtbrenners ist besondere Aufmerksamkeit zu richten, damit nicht der äußerst empfindliche Strumpf durch die eintretende Erschütterung zerstört wird oder die Flamme zurückschlägt. Gegen letztere Unannehmlichkeit hilft in der Regel die Anwendung eines Sicherheitssiebes genügend. Gegen die Erschütterung beim Entzünden hilft nur die nöthige Vorsicht beim Ueberhalten der Zündflamme über den Cylinder der Lampe oder die Anordnung eines stets brennenden Zündflämmchens von geringstem Gasverbrauch an der Basis der Flamme. Auf die verschiedenen Einrichtungen an Straßenlaternen können wir hier nicht eingehen.

Die Schutzcylinder des Gasglühlichtes sollen weniger luftsaugend wirken, als vielmehr äußere störende Einflüsse von dem Glühkörper abhalten. Leider springen sie in der Regel nach einiger Zeit ziemlich heftig, was auf hohe Spannung im Glase schließen läßt. Man verwendet deshalb jetzt gewöhnlich besonders gehärtete Cylinder, die sich bewährt haben. Das leichte Springen liegt wohl darin, daß der Cylinder zur Seite des Strumpfes heiß wird, dagegen oben kühl bleibt. Man kann dem entgegen wirken, wenn man im Cylinder über den Strumpf einen Regel mit der Spitze nach unten aufhängt. Hierdurch erreicht man Auswärmung des Cylinders auch im oberen Theile. Auch hat man den Cylinder aus 2 Theilen gebildet, aus dickwandigen prismatischen Glas-

röhren construirt, aus Glimmer gefertigt u. s. w., zum Theil mit gutem Erfolge. Ferner ist der Strumpf mit Schutzvorrichtungen umgeben worden, die seine Zerstörung durch Glas splitter verhindern sollten. Doch wird der Strumpf viel leichter beim einfachen Abnehmen des Cylinders durch Erschütterungen zerbrochen, daher man auch Vorrichtungen zum stoßfreien, genau senkrechten Heben des Cylinders vorgeschlagen hat.

Da das Gasglühlicht von kleiner Fläche aus außerordentlich viel Licht ausstrahlt, so wirkt es blendend. Wo dies also in unangenehmer oder schädlicher Weise zur Geltung kommen würde, muß für Glocken, Augenschützer u. s. w. gesorgt werden. Hierdurch wird allerdings ein erheblicher Helligkeitsverlust herbeigeführt, der indessen auch bei anderen Lichtquellen bei gleichen Schutzvorrichtungen eintritt und da der geringeren Helligkeit der Lichtquelle wegen weit mehr in's Gewicht fällt. Auch kann man bei Gasglühlicht ohne erheblichen Lichtverlust die indirecte Beleuchtung anwenden, d. h. das nach unten fallende Licht mit undurchsichtigen Reflectoren abfangen und nach der hellen Decke werfen, von wo es dann nach unten zerstreut wird. — Soll das Auerlicht in Laternen gebrannt werden, so müssen dieselben sturmsicher sein. Sie werden mit geschlossenem Kasten und Lufteintritt durch den Hut construirt, wobei mit wachsendem Außendruck der Widerstand im Inneren zunehmen und also der Lufteintritt in den Kasten unter gleicher Geschwindigkeit erfolgen soll. Vortheilhaft ist die Anordnung des Brennerhahnes im Inneren der Laterne, jedoch mit einer Vorrichtung, die das Oeffnen und Schließen des Hahnes von außen ermöglicht. Auch muß in der Laterne ein Reflector angebracht sein, der die nicht nach unten fallenden Lichtstrahlen auffängt und nach unten zurückwirft. Für die Straßenbeleuchtung ist dann weiter ein kräftiger Glühkörper erforderlich, wie man ihn durch Behandlung mit Preßgas und nachträgliches Eintränken des Kopfes mit einer hierfür geeigneten Lösung erhält. Die Brenndauer eines solchen Glühkörpers soll im Durchschnitt 550 Stunden erreichen. Nach Schilling¹⁾ werden am besten in eine Laterne 3 Auerbrenner combinirt und solche Laternen mit 25 m Abstand aufgestellt. In der

1) Journ. f. Gasbel. 36. 1893. S. 608.

Mitte zwischen beiden Laternen herrscht dann immer noch 0·8 Meterkerzen Helligkeit (Meterkerze = Helligkeit, welche eine Normalkerze auf einer 1 m entfernten weißen Fläche hervorruft). Nach Muchall¹⁾ müssen die Luftzuführungsöffnungen der Brenner mit einem feinmaschigen Drahtnetz umgeben werden, um das Eindringen kleiner Insekten zu vermeiden. Die Straßenglühlichtbeleuchtung wird um so billiger, je größer die Brennstundenzahl der Abendlaternen ist, je mehr Nachtlaternen im Verhältnisse zu den Abendlaternen vorhanden sind, je größer der Gasconsum des durch einen Glühlichtbrenner zu ersetzenden Schnittbrenners ist und je höher sich der Selbstkostenpreis des Gases stellt. In Wiesbaden, wo umfassende Versuche mit Beleuchtung der Straßen durch Gasglühlicht angestellt worden sind, haben sich die Selbstkosten der Beleuchtung für je 1000 Brennstunden wie folgt herausgestellt:

	Gasglühlicht	Gewöhnliche Gasbeleuchtung
Gasverbrauch	10·00	18·00
Bedienung u. Unterhaltung d. Einrichtgn.	7·00	7·00
Ersatz der Cylinder und Glühkörper	4 32	—
Verzinsung, Tilgung der Anlagekosten, Abschreibungen	1·04	—
	22·36 M.	25·00 M.

Nach M. Kubner²⁾ besitzen die in Berlin verwendeten Auerbrenner 59 Kerzen Helligkeit. 16 Kerzen Auerlicht kosten einschließlich aller Unterhaltungskosten stündlich 1 Pf., also jedenfalls nicht mehr als dieselbe Lichtmenge bei Petroleumlampen.

Was die Leuchtkraftdauer der Glühkörper anlangt, so kommt hierbei viel weniger die Abnahme der Leuchtkraft, als vielmehr die geringe Haltbarkeit der Glühkörper in Frage. Als Normaldurchschnitt kann man, wie schon angeführt, 550 Brennstunden ansehen; doch sind Fälle von 2400 bis 4000 Brennstunden bekannt. Die Abnahme der Leuchtkraft beruht sowohl auf der durch den Flammendruck bewirkten Deformation des Leuchtkörpers, wie auf dem Eindringen von Staubtheilchen, dagegen nicht auf Gewichtsabnahme des Strumpfes selbst. Aber

1) Journ. f. Gasbel. 37. 1894. S. 273; 38. 1895. S. 130.

2) Chem. Centralbl. 66. 1895. 1. S. 861.

elektrische Glühlichter sind sowohl nach Brenndauer wie nach Abnahme der Leuchtkraft im Durchschnitt ungünstiger gestellt als Gasglühlicht. In gesundheitlicher Beziehung kommen die etwaige Bildung von Kohlenoxyd, die Wärmeabgabe und die Blendwirkung in Frage. Nach R. Gréhan¹⁾ war ursprünglich die Annahme verstärkter Kohlenoxydbildung bei Auerlicht gegenüber den gewöhnlichen Flammen wahrscheinlich gemacht worden; er nahm jedoch diese Behauptung später selbst zurück und Kenf²⁾ wies ausführlich nach, daß überhaupt keine bestimmbar Mengen von Kohlenoxyd bei dem Auerlicht erzeugt werden. Ebenso ist die Kohlen säuremenge, welche ein Auerbrenner gegenüber anderen Brennern liefert, schon wegen des geringeren Gasverbrauches für gleiche Helligkeit eine geringere. Aus gleichem Grunde und wegen der besseren Umsetzung der Wärme in Licht ist die Wärmeabgabe beim Glühlichtbrenner geringer als bei anderen Flammen. Schon bei 50 bis 70 cm Abstand von der Flamme des Auerbrenners ist eine Temperaturerhöhung durch Strahlung nicht mehr bemerkbar. Eine 16 kerzige elektrische Glühlampe giebt in der Stunde nur 46 Calorien, eine 16 kerzige Gasflamme etwa 920 und eine gleichhelle Auerlampe 161 Calorien. Was die Blendwirkung anlangt, so ist dieselbe nur $\frac{1}{8}$ von derjenigen einer gleichhellen elektrischen Glühlampe; doch ist in dieser Hinsicht, wie schon besprochen, allerdings eine schützende Vorrichtung in vielen Fällen angezeigt. Doch soll dieselbe nicht aus dem das Licht stark schwächenden Milchglas, sondern aus Mattglas gefertigt werden, falls man nicht indirect beleuchten will. Daß endlich auch im Kostenpunkt das Gasglühlicht anderen Beleuchtungsarten überlegen ist, ist vielfach nachgerechnet worden. So stellt sich z. B. elektrisches Glühlicht für gleiche Helligkeit 4 bis 6 mal theurer als Auer'sches Gasglühlicht. Die elektrische Bogenlampe dürfte dagegen billiger sein, als Auerlicht.

Ergänzungen zu vorstehenden Mittheilungen bringen Vorträge von Fähdrich und von W. von Dechelhäuser³⁾ sowie eine umfangliche Arbeit von E. Glinzer⁴⁾. Der letz-

1) Compt. rend. 119. 1894. p. 148. 350.

2) Gesundheits-Ingenieur 17. 1894. S. 309. 324.

3) Ztschr. d. Ver. dtshr. Ing. 37. 1893. S. 310.

4) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 295. 310.

teren entnehmen wir zunächst Angaben über die für den Strumpf des Auerlichtes verwendeten seltenen Erden. Bei seinen Untersuchungen über Trennung, Reindarstellung und Eigenschaften der seltenen Erden, bei denen Auer von Welsbach das Didym als zusammengesetzten Körper erkannte (bestehend aus Neodym und Praseodym), war er auch auf die merkwürdige Eigenschaft der seltenen Erden aufmerksam geworden, in gewisser molekularer Mischung die ihnen zugeführte Wärme außerordentlich vollständig in helles Licht umzusetzen und dabei sehr lange Zeit unverändert zu bleiben. Die in Frage kommenden Erden waren Yttererde Y_2O_3 , Cererde Ce_2O_3 , Lanthanerde La_2O_3 , Didymerde Di_2O_3 , Erbierde Er_2O_3 , Zirkonerde ZrO_2 , Thorerde ThO_2 , Nioberde Nb_2O_5 . Diese Erden werden hauptsächlich aus norwegischen Mineralien gewonnen, die am Langesundsjord zwischen Arendal und Christiania gefunden werden. Am wichtigsten sind Thorit und Drangit, beide im Wesentlichen Thorsilikat, Cerit mit den Silikaten von Cer, Didym und Lanthan, Euxenit mit Niobaten und Titanaten von Yttrium, Cer und Erbium, Aeschynit mit Niobaten von Cer und Aluminium (auch in Schlefien gefunden) Yttrorit mit den Titanaten von Yttrium und Cer. Der Monazit, aus Phosphaten von Cer, Lanthan und Thor bestehend, findet sich außer in Norwegen auch im Ural, in den Vereinigten Staaten und in Brasilien. Der Gadolinit mit Silikaten des Yttriums kommt bei Ytterby in Schweden und in großen Mengen in Texas vor. Orthit, ein Silikat von Cer, Didym und Lanthan, und Zirkon, ein Zirkonsilikat, sind ziemlich verbreitet. Die Preise dieser Mineralien sind zur Zeit sehr gestiegen; so kostete in Hamburg je 1 kg

Drangit 1895	M. 500	Cerit 1894	M. 5
Thorit =	= 400	Gadolinit 1894	= 60 bis 70
Monazit 1894	= 28 bis 30	Orthit 1893	= 2.5
Monazitsand 1893	= 3.5 bis 6.8	Yttrorit 1893	= 2
Euxenit 1894	= 40	Zirkon 1893	= 6 bis 12
Aeschynit =	= 50		

Ueber die Zusammensetzung der von Gangart befreiten Mineralien (50—70% der Gesamtmenge an reinem Mineral) giebt folgende Uebersicht Auskunft:

	Orangit D=5.19	Thorit D=4.38	Monazit D=5.3	Cerit	Euxenit D=4.67	Gado- linit	Orthit D=3.39	Zirkon
Alkalien	0.47	—	—	—	—	0.38	—	—
Beryllerde BeO .	—	—	—	—	—	6.96	—	—
Bleioxyd PbO .	0.88	1.67	—	—	—	—	—	—
Cererde Ce ₂ O ₃ .	—	1.39	16.30	60.99	2.26	2.86	8.08	—
Didymerde Di ₂ O ₃	—	—	24.40	3.51	—	11.59	3.95	—
Eisenoxyd Fe ₂ O ₃	0.59	7.60	0.90	—	—	4.73	6.76	0.90
Eisenoxydul FeO	—	—	—	1.46	3.49	9.76	12.51	—
Erbinerde Er ₂ O ₃	—	—	—	—	9.06	—	—	—
Kalk CaO	1.59	1.99	—	1.65	—	0.98	7.49	—
Kieselsäure SiO ₂	17.52	17.04	2.70	21.35	—	22.61	30.54	33.61
Kohlensäure CO ₂	—	—	—	0.83	—	—	—	—
Lanthanerde La ₂ O ₃	—	—	10.30	3.90	—	—	8.10	—
Magnesia MgO .	Spur	0.28	—	—	—	—	—	—
Niobsäure Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	34.59	—	—	—
Phosphorsäure P ₂ O ₅	—	0.86	24.04	—	—	—	—	—
Thonerde Al ₂ O ₃	0.17	—	0.04	—	—	—	14.13?	—
Thorerde ThO ₂	71.65	50.06	18.60	—	—	—	2.49	—
Titanerde TiO ₂	—	—	—	—	23.49	—	—	—
Urandioxyd UO ₂	—	—	—	—	8.55	—	—	—
Uransäure U ₂ O ₃	1.13	9.78	—	—	—	—	—	—
Wasser H ₂ O . .	6.14	9.46	—	6.31	3.47	1.93	0.46	—
Yttererde Y ₂ O ₃ .	—	—	1.10	—	16.63	34.64	1.92	—
Zirkonerde ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	64.40

Was die Darstellung der Glühkörper anlangt, so ist darüber bereits S. 340 alles Nöthige gesagt. Bemerkte sei nur noch, daß in den Strümpfen Eisenoxyd und Magnesia gänzlich fehlen müssen, da sie die Leuchtkraft und Haltbarkeit des Glühkörpers erheblich abschwächen. Was die Lichtstärke der einzelnen Erden anlangt, so liegen folgende Untersuchungsergebnisse vor:

	Lichtstärke in Hefnerlicht	Lichtfarbe
Thorerde	31.56	bläulich weiß
Lanthanerde	28.32	weiß
Yttererde	22.96	gelblich weiß
Zirkonerde	15.36	weiß
Cererde	5.02	röthlich.

Was Angaben über die Lichtstärke des Auerlichtes betrifft, so ist ganz nothwendig stets der Druck des Gases mit anzuführen, da die Leuchtkraft mit erhöhtem Gasdrucke sehr wesentlich wächst (für je 1 mm Druckzunahme um

rund 1 Kerze). Auf die Farbe des Auerlichtes hat nach J. Krüger die Art des Gases einen großen Einfluß; bei sehr gut gereinigtem Gase ist sie rein weiß. Wie W. Wedding festgestellt hat¹⁾, sind übrigens alle dem Auer'schen von anderer Seite nachgebildeten Glühlichter sehr minderwerthig und büßen namentlich sehr schnell an Lichtintensität ein, was sich daraus erklärt, daß die Verwendung der seltenen Erden nur Gegenstand des Auer'schen Patents ist, daher andere Fabrikanten vorwiegend auf Verwendung von Magnesia und Zirkonerde angewiesen sind. Doch muß anerkannt werden, daß neuere Glühkörper, auch wenn sie nicht nach den Auer'schen Patenten hergestellt sind (39162 von 1885, 41945 von 1886 und 44016 von 1887), zum Theil doch recht werthvolle Eigenschaften besitzen und in Lichtintensität und Dauerhaftigkeit den Auer'schen Glühkörpern immer näher kommen.

Anthracen, Anthrachinon und Alizarin.

Das Anthracen $C_{14}H_{10}$ wurde 1832 von Dumas und Laurent in den hochsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers entdeckt, aus denen es sich in der Kälte krystallinisch ausscheidet. Es wird durch Abpressen und Extraction mit Benzin gewonnen und gereinigt und meist mit etwa 60% Reingehalt weiter auf Alizarin verarbeitet. Das reine Anthracen bildet weiße monokline Tafeln mit blauer Fluorescenz, die bei 213° schmelzen und bei 351° sieden. Es ist am leichtesten in Benzol, schwerer in Aether und schwer in Alkohol löslich. Durch Oxydation mit Chromsäure geht Anthracen in Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ über, welches in glänzenden gelben rhombischen Nadeln oder Prismen krystallisirt und sublimirt, bei 285° schmilzt und bei 382° siedet. Es ist in Benzol ziemlich löslich, dagegen nur sehr wenig in Alkohol oder Aether. Durch kunstgerechte Behandlung mit rauchender Schwefelsäure geht es in der Hauptsache in β -Anthrachinonmonosulfosäure $C_{14}H_7O_2, HSO_3$ über, deren schwer lösliches Natronsalz durch Schmelzen mit Natrium und chlorsaurem Kalium in Alizarinnatron umgewandelt wird. Wird der wässrige Auszug der Schmelze mit Säure

1) Journ. f. Gasbel. 38. 1895. S. 49.

versezt, so scheidet sich das Alizarin $C_{26}H_{28}O_{14}$ aus. Es ist dies der aus der Krappwurzel zu erhaltende Farbstoff, der 1868 von Graebe und Liebermann in der erwähnten Weise synthetisch dargestellt wurde. Das Alizarin bildet orange-rothe glänzende Prismen oder Nadeln, die bei $289-290^{\circ}$ schmelzen und sublimirbar sind. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich dagegen leicht in Schwefelsäure, Alkohol oder Aether. Es ist das Ausgangsmaterial für die durch Echtheit und Schönheit ausgezeichneten Alizarinfarben.

Dieser kurze Ueberblick soll nun durch Mittheilung neuerer Arbeiten über die drei wichtigen organischen Verbindungen ergänzt und erweitert werden.

Anthracen. — Das Anthracen kommt in der letzten Fraction von der Destillation des Steinkohlentheers vor, insbesondere in den zuletzt übergehenden dickflüssigen Antheilen. Man erzeugt es auch durch bis zur Verkokung getriebene Destillation des harten Theerpeches. Das durch Abpressen der kalten Destillate erhaltene Rohanthracen enthält in der Regel nur $20-30\%$ des Kohlenwasserstoffes. Man preßt es nochmals in der Wärme aus und extrahirt es hierauf mit Petroleumnaphta, wodurch man es etwa 60 procentig erhält. Andere Reinigungsmethoden für Rohanthracen sind die folgenden. Remy und Erhart wollen 100 kg Rohanthracen in 150 kg Delsäure, die eine Temperatur von $110-120^{\circ}C$ besitzt, eintragen und so lange rühren, bis fast alles gelöst ist. Beim Erkalten soll fast reines Anthracen auskrystallisiren und durch Abpressen, Centrifugiren u. s. w. von der Lösung geschieden werden. Die noch anhaftende Delsäure muß durch Extraction mit Petroleum oder durch Kochen mit Natronlauge beseitigt werden (D. R.=P. 38417).¹⁾ Diese Methode erscheint ziemlich umständlich und wenig brauchbar. Dagegen haben die folgenden Verfahrensweisen praktische Anwendungen gefunden. Die chemische Fabriksgesellschaft in Hamburg wendet zum Auswaschen des Rohanthracens die Theerbasen an, die aus den leichten Steinkohlentheerölen gewonnen und gewöhnlich Pyridinbasen genannt werden. Diese lösen sämtliche Begleiter des Anthracens, namentlich auch das Carbazol $C_{12}H_9N$, sehr

1) Chem. Ztg. 11. 1888. S. 196.

vollständig auf. Will man die höher siedenden Anilin- und Chinolinbasen verwenden, so vermischt man sie am besten mit der gleichen Menge Benzol. 33 procentiges Rohanthracen wird so auf 80—82% gebracht (D. R.=P. 42053).¹⁾ Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld wollen flüssiges Schwefeldioxyd zur Reinigung von Anthracen oder Anthrachinon verwerthen. Das Auswaschen geschieht am besten in geschlossenen Gefäßen; 30 proc. Rohanthracen soll mit der vierfachen Menge an Schwefeldioxyd gewaschen ein 70—80 procentiges Reinprodukt liefern (D. R.=P. 68474). In einem weiteren Patente (D. R.=P. 78861) empfiehlt dagegen dieselbe Fabrik die Benutzung der sehr billigen Acetonöle (wesentlicher Bestandtheil: Aceton CH_3COCH_3), die in hervorragender Weise die Verunreinigungen des rohen Anthracens, aber nicht dieses selbst lösen sollen.²⁾

Auch eine Reihe von neuen Gewinnungsmethoden für Anthracen sind in Vorschlag gekommen. Zunächst sei auf die von A. S. Elliot³⁾ festgestellte Thatsache hingewiesen, daß der bei Fabrikation vom Wassergas sich ergebende Theer ziemlich reich an Anthracen ist, nämlich 2.63% davon enthält. Ferner ist auf die Bemerkung von H. Köhler hinzuweisen, daß bei der Destillation von über 205° siedenden Antheilen der rohen Carbonsäure dicke weiße Dämpfe sich bildeten, die sich zu einer Masse mit einem Gehalte von 35% Anthracen verdichteten. Das Anthracen sei jedenfalls hier aus Phenolen gebildet worden.⁴⁾ — Synthesen von Anthracen sind mehrfach ausgeführt worden. So hat D. Henzold bei Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzyläthyläther zarte glänzende Blättchen von Anthracen erhalten.⁵⁾ Vermuthlich entsteht zuerst Aethylen und Benzyliden; letzteres lagert sich zu dem isomeren Stilben um und dieses scheint durch Phosphorpentoxyd weiter zu Anthracen verwandelt zu werden, indem Wasser als Nebenprodukt entsteht: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$.

Stilben.

Anthracen.

1) Chem. Ztg. 12. 1888. S. 155.

2) Ebendaf. 17. 1893. S. 884. — 19. 1895. S. 143.

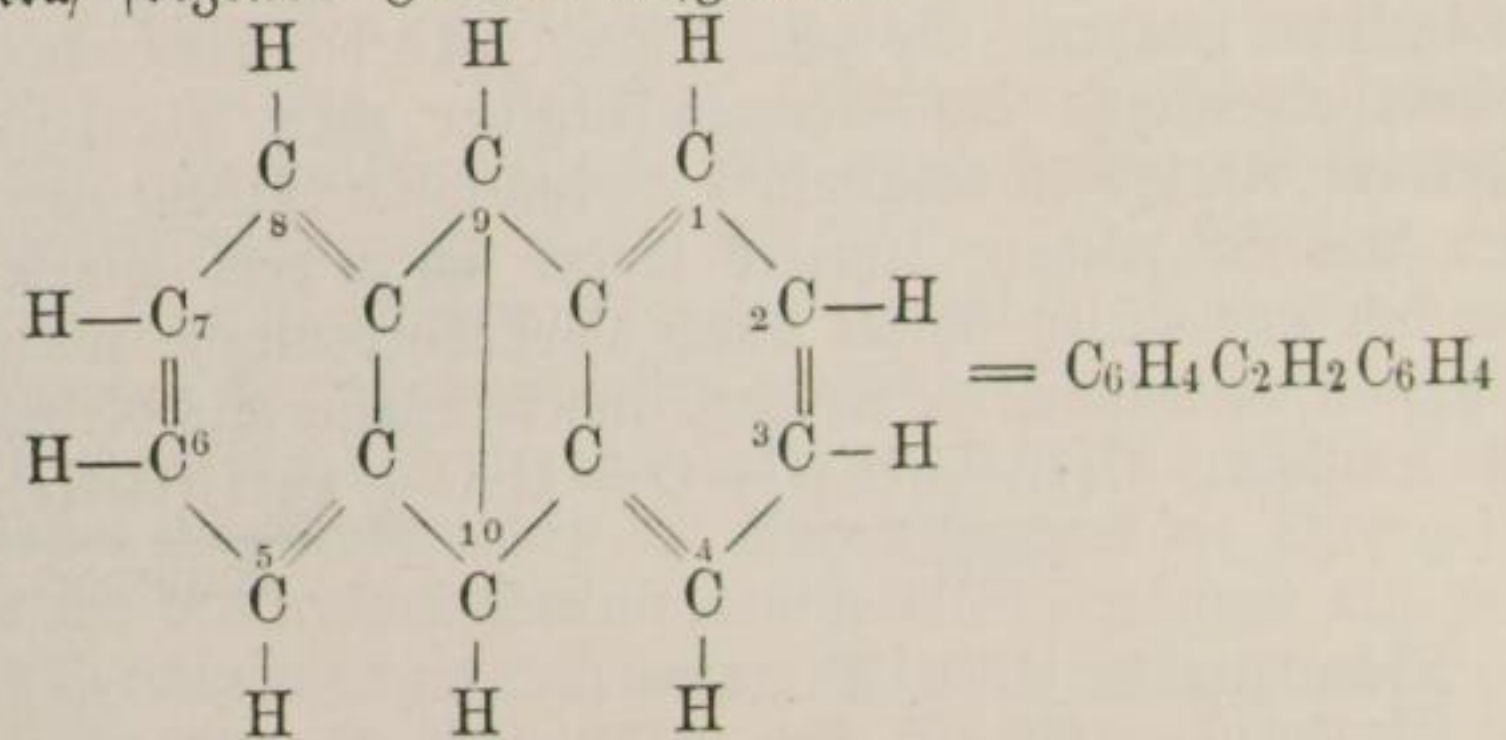
3) Chem. News 51. 1885. p. 44.

4) Berl. Ber. 18. 1885. S. 859.

5) Journ. f. prakt. Chem. 27. 1883. S. 518.

R. Anschütz und F. Elzbacher erhielten das Anthracen bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf in Benzol gelöstes Tetrabromäthan: $2 C_6H_6 + C_2H_2Br_4 = 4 HBr + C_{14}H_{10}$.¹⁾ Sehr interessant ist die Darstellung von Anthracen aus Styrolderivaten, welche G. Kraemer und A. Spilker gefunden haben.²⁾ In den Waschwässern des Rohbenzols finden sich verschiedene Styrolverbindungen, namentlich aber Xylolstyrol. Leitet man letzteres durch ein rothglühendes Rohr, so entsteht Monomethylanthracen: $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_4CH_3 = C_6H_4C_2H_2C_6H_3CH_3 + H_2 + CH_4$. Das Monomethylanthracen ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Toluolstyrol gab bei gleicher Behandlung Anthracen. Ferner ist der Synthese des Anthracens zu gedenken, welche J. Schramm durchführte.³⁾ Er ließ Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide aromatischer Kohlenwasserstoffe einwirken. So z. B. entstand aus *a-o*-Dibromäthylbenzol und Brombenzol unter Mitwirkung von $AlCl_3$ Anthracen: $C_6H_5CHBrCH_2Br + C_6H_5Br = 3 HBr + C_{14}H_{10}$. Die neueste Anthracensynthese rührt von Delacreher.⁴⁾ Derselbe ließ auf eine Mischung von trichloressigsäurem Benzyl und Benzol Aluminiumchlorid einwirken und destillirte hierauf ab. Es trat Kohlensäureentwicklung auf, und in der Vorlage verdichtete sich Anthracen, welches nach einmaligem Umkrystallisiren rein war. 20 g des Benzylesters ergaben 9 g Anthracen. Der Chemismus des Vorgangs ist noch nicht klar.

Die Constitution des Anthracens wird am besten durch folgende Formel aufgeklärt:



1) Berl. Ber. 16. 1883. S. 623. 2) Ebendas. 23. 1890. S. 3169.

3) Ebendas. 26. 1893. S. 1706.

4) Compt. rend. 120. 1895. p. 155.

Wird die kaltgesättigte Lösung von Anthracen in Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheiden sich kleine prismatische Nadeln des Paraanthracens aus. Dasselbe ist nach R. Elbs als ein Polymeres des Anthracens aufzufassen, und zwar wahrscheinlich als $(C_{14}H_{10})_2$ ¹⁾. Diese Polymerisation denkt man sich nach E. E. Vinebarger am wahrscheinlichsten so ermöglicht, daß man zwei Anthracenmoleküle mit den Kohlenstoffatomen 9:9 und 10:10 zusammentreten läßt, während die Bindung 9:10 im Anthracenmolekül aufgehoben ist.²⁾ Uebrigens ist die Umwandlung keine vollkommene, auch dann nicht, wenn statt Benzol andere Lösungsmittel angewendet werden. In Aethylenbromid und in Schwefelkohlenstoff findet überhaupt keine Polymerisation statt.

Wird Natrium in eine siedende Lösung von Anthracen in Amylalkohol eingetragen, so entsteht ein Anthracendihydrür $C_{14}H_{12}$. Dabei treten nach E. Bamberger und M. Ritschelt nach Sprengung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 9 und 10 die beiden Wasserstoffatome an diese.³⁾ Das Dihydrür bildet übrigens Tafeln, die bei 106 bis 108° schmelzen und bei 313° verdampfen. Bereits früher hat L. Lucas zwei Dekahydrüre $C_{14}H_{20}$ und ein Perhydrür $C_{14}H_{24}$ dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff auf das Anthracen.⁴⁾ Das Perhydroanthracen $C_{14}H_{24}$ bildet farblose bei 80° schmelzende Blättchen, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 270°; sie zeichnet sich durch Beständigkeit gegen Brom, sowie dadurch aus, daß sie von Chromsäure vollständig verbrannt wird.

Nach A. G. Perkin erhält man Nitroderivate des Anthracens, wenn man bei der Wechselwirkung zwischen Anthracen und Salpetersäure sorgfältig für Beseitigung jeder Spur von salpetriger Säure sorgt.⁵⁾ Es wurde so ein Mononitroanthracen $C_{14}H_9NO_2$ in kleinen gelben Nadeln und

1) Journ. f. prakt. Chem. 44. 1891. S. 467.

2) Chemif. Ztg. 17. 1893. Rep. S. 30.

3) Berl. Ber. 23. 1890. S. 1561.

4) Ebendas. 21. 1888. S. 2510.

5) Chem. Ztg. 13. 1889. S. 230. — 15. 1891. Rep. S. 238.

ein Dinitroanthracen $C_{14}H_8(NO_2)_2$ in langen glänzenden, gelben Nadeln erhalten. Letztere sind schwer löslich und werden durch längeres Erhitzen quantitativ in Anthrachinon übergeführt. Durch Natriumsulfid in alkoholischer Lösung wird das Dinitroanthracen in Diamidoanthracen $C_{14}H_8(NH_2)_2$ umgewandelt, welches seidenglänzende orangene Nadeln bildet, bei 146° schmilzt, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist und mit Chromsäure Anthrachinon liefert. — Läßt man auf Lösungen von Anthracen in Nitrobenzol rauchende Salpetersäure einwirken, so entsteht hauptsächlich Nitrosodinitroanthron $C_{14}H_8N_2O_4$, eine schöne gelbe Substanz, die bei 292° schmilzt; daneben auch Nitrosoanthron $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CHNO \end{matrix} > C_6H_4$ und Anthrachinon. Löst man dagegen das Anthracen in einer Mischung aus Nitrobenzol und Aethylalkohol, so liefert Salpetersäure ein Anthracenäthylnitrat $C_{14}H_{10}C_2H_5NO_3$, welches farblose Krystalle bildet und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Aethyljodid und Anthracendihydriir zerfällt.

Die Société anonyme des Matières colorantes de St. Denis in Paris will Anthracenmonosulfosäure $C_{14}H_9HSO_3$ erhalten, indem sie Anthracen mit einer Schwefelsäure, die schwächer als 66 grädig ist, auf Temperaturen über 100° erhitzt. Aus der Schmelze stellt man einen wässrigen Auszug her und scheidet aus diesem die Monosulfosäure in Form ihres in kaltem Wasser fast unlöslichen Natriumsalzes ab (D. R.=P. 72226). Neben der Monosulfosäure entstehen auch Anthracendisulfosäuren $C_{14}H_8(HSO_3)_2$, von denen besonders eine bisher noch nicht bekannte Säure größeres Interesse bietet, die bei der Drydation Anthrachinon- β -disulfosäure liefert. Die beiden Säuren können durch die verschiedenen Eigenschaften ihrer Baryumsalze getrennt werden (D. R.=P. 73961.) Man kann die neu β -Disulfosäure als Hauptprodukt erhalten, wenn man bei der Sulfonirung des Anthracens die 4—5 fache Menge an verdünnter Schwefelsäure anwendet (D. R.=P. 76280). Auch erhielt man ein Gemisch beider Disulfosäuren beim Erhitzen eines innigen Gemisches aus Anthracen und Alkalibisulfaten auf $140—150^\circ$ (D. R.=P. 77311)¹⁾.

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 74. 613. 1247. 1742.

Anthrachinon. — Die Darstellung des Anthrachinons beruht auf der Oxydation des technischen Anthracens, welches durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf möglichst fein zertheilt wurde, durch Kochen mit 5—10 procentiger Alkalibichromatlösung unter allmählichem Zufluß der nöthigen verdünnten Schwefelsäure: $C_{14}H_{10} + 2CrO_3 = Cr_2O_3 + H_2O + C_{14}H_8O_2$. Das Reactionsprodukt wird mit conc. Schwefelsäure bei 100—110° gereinigt und dann in viel kochendes Wasser eingegossen. Eine andere technisch angewendete Reinigungsmethode für Anthrachinon rührt von J. Brönnner her (D. R.-P. 21681)¹⁾. Darnach wird das Anthrachinon mit 1—2% calc. Soda vermischt auf das Filter des oberen Theiles eines Extractionsapparates gelegt. Das Filter befindet sich in einem cylindrischen Raume, dessen Deckel gut gekühlt ist, so daß an ihm Verdichtung der aus dem unteren Theile des Apparates aufsteigenden Dämpfe des Extractionsmittels stattfindet. Dieser untere Theil ist ein etwas weiterer Cylinder mit Mantel für Dampfsheizung; er wird mit der nöthigen Menge Benzol, Naphta oder dgl. m. beschickt. Im Uebrigen ist die Arbeit genau dieselbe wie bei jedem Extractionsapparat. Die löslichen Stoffe werden weggelöst, das schwer lösliche Anthrachinon krystallisirt beim Erkalten aus. — Von neueren Synthesen und Bildungsweisen des Anthrachinons sind die folgenden erwähnenswerth. W. Panatovits gewann ziemliche Mengen von Anthrachinon bei der trockenen Destillation von phtalsaurem Calcium; es ist diese Darstellung als Stütze für die Auffassung des Anthrachinons als Diketon $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ anzusehen.²⁾ A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl erhitzten Anthracen mit einer Ferrisulfatlösung 3 Tage lang auf 120—150° und bläsen gleichzeitig comprimirt Luft ein. Letztere bewirkt eine Oxydation des Anthracens zu Anthrachinon, während das Ferrisulfat nur ähnlich einer Contactsubstanz wirkt. Beim Abfiltriren hinterbleibt Anthrachinon.³⁾ W. S. Perkin löst Oxihobenzoylbenzoësäure in Schwefelsäure und erhitzt die Lösung eine halbe Stunde lang auf 100°. Gießt man die Mischung

1) Chem. Ztg. 7. 1883. S. 665.

2) Berl. Ber. 17. 1884. S. 312.

3) Chem. Ztg. 12. 1888. S. 1428.

dann in Wasser, so scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der in der Hauptsache aus Anthrachinon besteht. Die Reaction beruht auf einer Wasserabspaltung: $C_6H_5COC_6H_4COOH = C_6H_4(CO)_2C_6H_4 + H_2O$.¹⁾ S. Cassirer geht vom Orthocyanbenzylchlorid $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CH_2Cl \\ CN \end{array} \right\rangle$ aus und läßt auf dasselbe Benzol und Aluminiumchlorid einwirken. Es tritt Condensation zu Orthocyanodiphenylmethan $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CN_2C_6H_5 \\ CN \end{array} \right\rangle$ ein. Diese Verbindung wird mit Schwefelsäure erwärmt. Die Cyangruppe geht in das Carboxyl über, so daß Diphenylmethancarbonsäure $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CH_2C_6H_5 \\ COOH \end{array} \right\rangle$ entsteht, die Wasser verliert und so Anthranol $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CH \\ | \\ C-OH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ liefert. Endlich wirkt, wie die Entwicklung von Schwefeldioxyd beweist, die Schwefelsäure oxydirend ein, so daß Anthrachinon $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} CO \\ > \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$ sich bildet.²⁾

Ueber die Constitution des Antrachinons sind verschiedene Meinungen zum Ausdruck gekommen. E. v. Meyer weist auf die Bildung des Antrachinons aus Phthalylchlorid und Benzol durch Zinkstaub bei 200°, wie auf seine Darstellung aus Phthalsäureanhydrid hin, die es wahrscheinlich machen, daß

Antrachinon ein Orthophenylenphthalid $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} C=O \\ >O \\ C=C_6H_4 \end{array} \right\rangle$ sei.

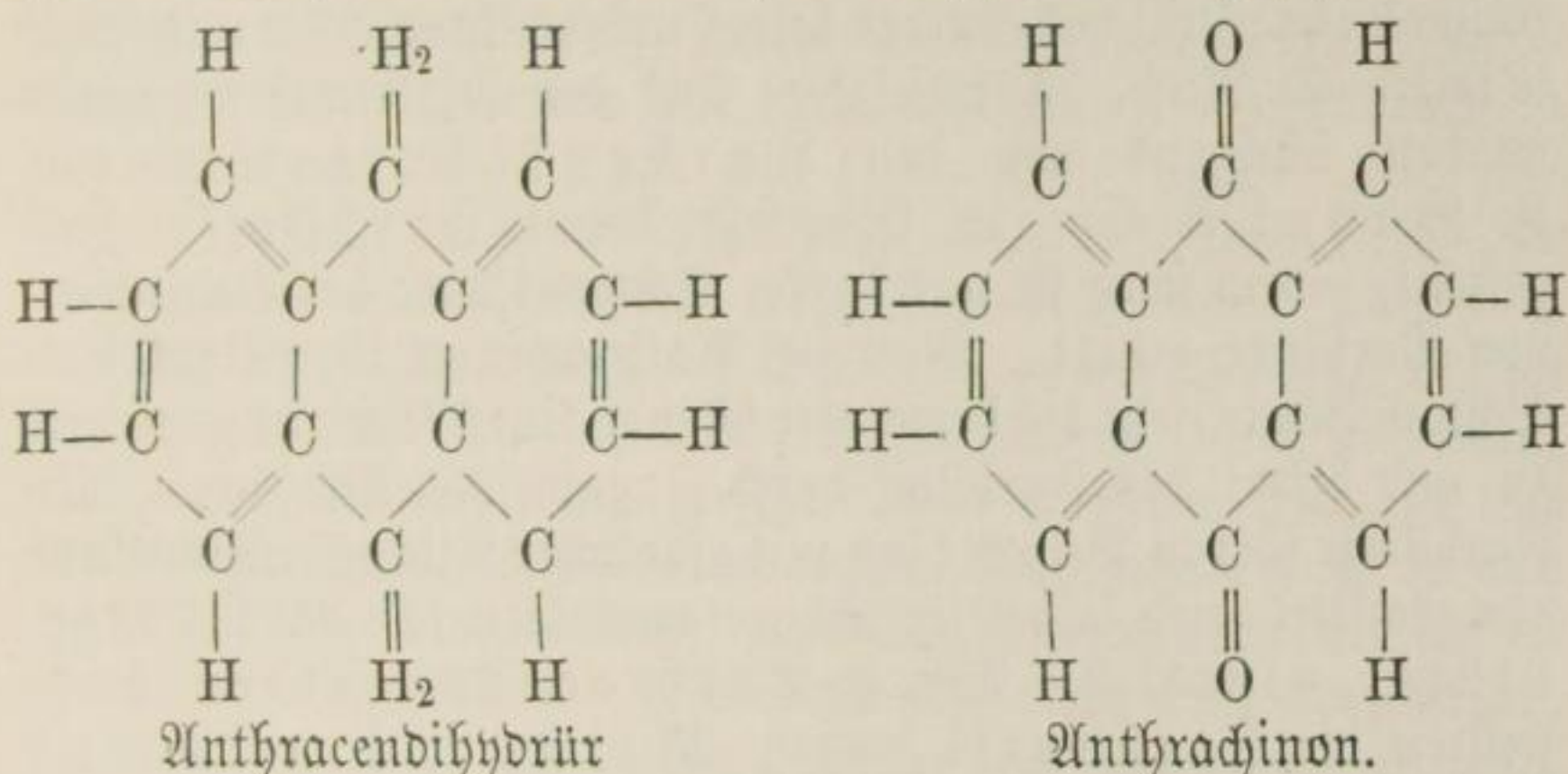
Dafür spreche auch, daß bei Umwandlungen des Antrachinons sowohl die beiden Sauerstoffatome, wie auch die Phenylene ungleichartige Functionen zu besitzen scheinen. B. Meyer weist indessen darauf hin, daß Antrachinon kein Lacton sein könne, da es sich mit Hydroxylamin zu $C_{14}H_9O_2N$ verbinde, was kein Lacton thun könne.³⁾ Auch die schon erwähnten Untersuchungen von Panatovits sprechen für die Diketonnatur des Anthra-

1) Chem. Ztg. 15. 1891. Rep. S. 353.

2) Berl. Ber. 25. 1892. S. 3018.

3) Journ. f. prakt. Chemie 29. 1894. S. 139. 494. — Berl. Ber. 17. 1884. S. 817.

chinons. Es wird denn auch heute allgemein das Anthrachinon als ein Mesoderivat des Anthracendihydrs angesehen:



Bemerkt sei, daß R. Lagodzinski ein β -Anthrachinon gewonnen hat, welches bei 180° schmilzt und orange-gelbe, in Wasser fast unlösliche Nadeln bildet.¹⁾

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Dxyanthrachinonen hat E. Nölting angegeben.²⁾ Erhitzt man gleiche Moleküle Metaoxybenzoesäure und Benzoesäure mit dem zehnfachen Gewicht an Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch der beiden Monoxyanthrachinone: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Schmelzen mit Natrium, auch bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, entsteht hieraus Alizarin. Die Synthese ist insofern interessant, als bei ihr die Benutzung von Anthracen umgangen ist, hat aber technisch keine Bedeutung, weil als Nebenproduct zu viel Anthraflavon entsteht. E. Zurcher weist darauf hin, daß Anthrachinon leicht oxydirt wird, wenn man es in 66grädiger Schwefelsäure löst und dann Ammoniumpersulfat einträgt und erhitzt. Es entsteht entweder nur Monoxyanthrachinon oder daneben auch Alizarin.³⁾ — Bei Einwirkung eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure auf Anthrachinon bildet sich Nitroanthrachinon. Wässrige Alkalien greifen Dinitroanthrachinon fast gar nicht an; dagegen wird es nach den Farbwerken

1) Berl. Ber. 27. 1894. S. 1438. — 28. 1895. S. 1422.

2) Chem. Ztg. 10. 1886. S. 584.

3) Bull. Soc. Ind. de Mulhouse 1895. p. 170.

vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. durch alkoholische Lauge in ein Nitrooxyanthrachinon verwandelt, welches ein röthliches Pulver bildet und zwischen 165 und 170° schmilzt (D. R.=P. 73860).¹⁾ — Aus den Nitroanthrachinonen werden übrigens von den Farbfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld direct Farbstoffe dargestellt, indem man sie mit starker Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure erhitzt. Man löst Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure, setzt die berechnete Menge eines Nitrirungsmittels zu und bildet den Farbstoff durch Zugabe von Borsäure. Die Farbstoffe färben Weizen blau mit röthlicher Nuance. Als Nitrirungsmittel wird salpetrige Säure empfohlen (D. R.=P. 79768, 81244, 81245).²⁾ Die β -Anthrachinoncarbonsäure stellten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning dar, indem sie die Paratoluyloxybenzoesäure zu Terephthaloyloxybenzoesäure oxydirten und diese mit concentrirter Schwefelsäure auf 150—180° erhitzten. Die Säure schmilzt bei 294°. (D. R.=P. 80407).³⁾

Alizarin. — Wie bekannt, kommt in der Krappwurzel ein Glykosid $C_{26}H_{28}O_{14}$ vor, welches durch Gährung, unter dem Einflusse von Säuren, auch schon beim Liegen an Luft in Zucker und Alizarin zerfällt. Nach den Untersuchungen von A. G. Perkin und J. J. Hummel findet sich Alizarin auch in der Chaywurzel (von *Oldenlandia umbellata*), die an den Küsten von Malabar und Coromandel zum Türkischrothfärben von Baumwolle verwendet wird.⁴⁾ Aber die alte Krappfärberei ist mehr und mehr verdrängt durch die Benutzung des künstlichen Alizarins, welches Graebe und Liebermann 1868 durch Verschmelzen von Dibromanthrachinon mit Alkali darstellten (vergl. Jahrb. 6. 1870. S. 407. — 23. 1887. S. 384). Am 11. Jan. 1869 machten die Genannten von ihrer hochbedeutenden Entdeckung der deutschen chemischen Gesellschaft zuerst Mittheilung und am 28. Juni 1869 berichteten sie ausführlich über ihr Verfahren. Man stellt heute das Alizarin

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 613.

2) Ebendas. 19. 1895. S. 655. 1149. 1150.

3) Ebendas. S. 862.

4) Jahrb. d. Chemie 3. 1893. S. 499.

im Großen nach einem von Caro, Graebe und Liebermann am 25. Juni 1869 in England zum Patente angemeldeten Verfahren her¹⁾, indem man anthrachinonsulfosaures Natrium mit Natrium und Kaliumchlorat in eisernen Kesseln mit Rührwerk 2—3 Tage auf 160—170° erhitzt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{Na} + 9\text{NaOH} + 2\text{KClO}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{ONa})_2$. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgezogen und die tief violettblaue Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Das Alizarin fällt aus und kommt gewöhnlich als 20procentiger, hellbrauner Teig in den Handel. Neuerdings bemüht man sich, dasselbe auch in trockener Form, ohne daß dabei die Färbekraft geschwächt wird, herzustellen. L. Hefster will zu diesem Zwecke das halbfeuchte Alizarin mit so viel Alkali versetzen, daß es in Alizarinnatron übergeführt wird, und dann Essigsäure bis zur Gelbfärbung des Präparates, sowie 2—8% Alkalichlorid oder Kaliumsulfat hinzufügen. Der Teig wird dann bei nicht über 70° C getrocknet und soll nun eine poröse, leichte bröcklige Masse bilden, die mit Wasser einen Brei von unveränderter Färbekraft bilden soll (D. R.=P. 36289).²⁾ C. Leverkus und Söhne mischen zu 100 kg der 20procentigen Alizarinpaste 4 kg Glycerin in 12 kg warmen Wasser und trocknen hierauf das Gemisch vorsichtig in Dampfschränken. Darnach läßt es sich in ein trockenes Pulver verwandeln, welches mit Wasser einen tadellos färbenden Brei geben soll (D. R.=P. 38454).³⁾ H. N. F. Schäffer will das Handelsalizarin mit Borax oder anderen Boraten erhitzen und die Verbindung darauf trocknen. Dieselbe soll auch beim Ausfärben vor Alizarin en pâte gewisse Vorzüge haben.⁴⁾ Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning vermischen Alizarinpaste mit fein geschlammter Stärke, pressen dann in Kuchenform und lassen die Kuchen bei niederer Temperatur trocknen. Die Stärke soll beim Färben durchaus nicht stören (D. R.=P. 81230).⁵⁾

1) Chem. Ztg. 18. 1894. S. 31.

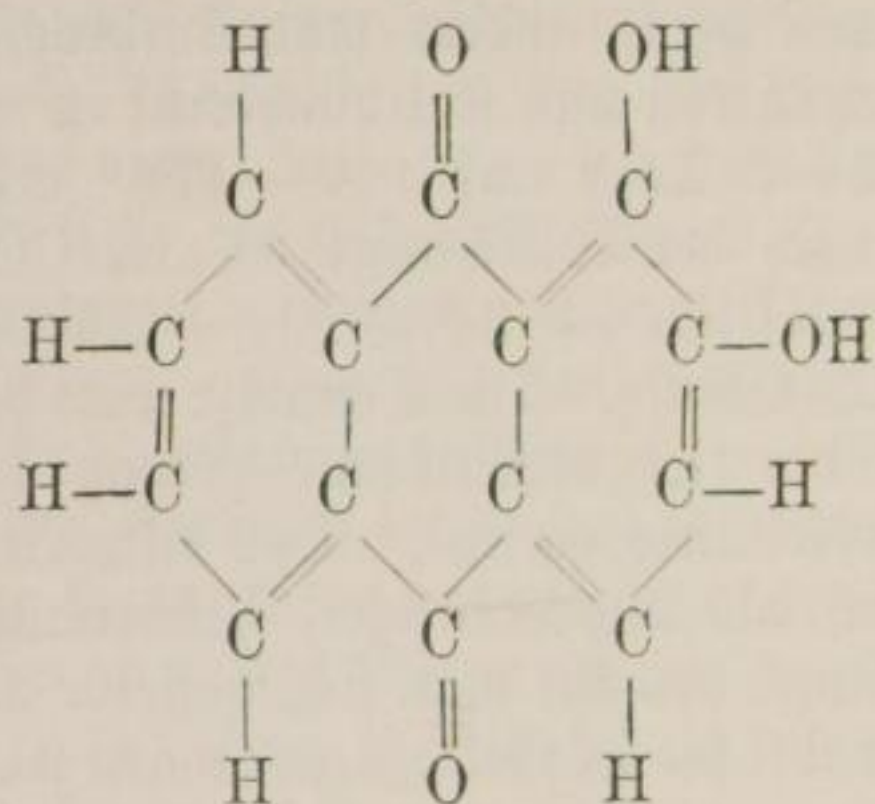
2) Ebendas. 10. 1886. S. 1002.

3) Ebendas. 11. 1887. S. 447.

4) Ebendas. 16. 1892. Rep. S. 86.

5) Ebendas. 19. 1895. S. 1150.

Was die Constitution des Alizarins anlangt, so ist dasselbe ein 1 : 2 Dioxyanthrachinon, besitzt also die Formel:



Im Ganzen sind 10 Dioxyanthrachinone möglich, deren Structurformeln H. Dörfmann in seiner Abhandlung zur Geschichte des Anthracens¹⁾ zusammenstellt. Auf die zahlreichen interessanten Mittheilungen dieser umfangreichen Arbeit kann hier nicht eingegangen werden.

Alizarinsulfosäuren haben die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld dargestellt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarin sind bis jetzt nur zwei Monosulfosäuren erhalten worden, nämlich die als Alizarinwollfarbstoff in den Handel kommende und die sog. Alizarinpurpursulfosäuren von von Berger. Läßt man aber rauchende Schwefelsäure auf Alizarin einwirken, so entstehen andere Derivate. Aus 1 Mol. Alizarin und 5 bis 10 Mol. Schwefelsäure (Oleum von 20—40%) erhält man bei 130—170° den Schwefelsäureäther einer Alizarindisulfosäure, dessen alkalische Lösung kaum gefärbt und sehr beständig ist, während die Säure beim Kochen sofort Alizarindisulfosäure liefert. Diese ist in Wasser mit rothgelber, in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich. Uebrigens ist sie ein Gemenge zweier isomerer Disulfosäuren. Erhitzt man die Disulfosäure mit Wasser auf 200° oder mit Schwefelsäure von 60°B auf 180°, so entsteht Alizarinmonosulfosäure (D. R. = P. 56951, 56952).²⁾ — Durch Kochen von β -Amidoalizarin mit Ameisensäure haben

1) Lieb. Ann. 280. 1894. S. 1.

2) Chem. Ztg. 15. 1891. S. 673.

Brud'homme und E. Rabaut ein 3:2:1 Alizarin-formamid $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 NHCHO$ dargestellt.¹⁾ Das gelbe Pulver löst sich in Lauge mit blauvioletter und in Ammoniak mit rothvioletter Farbe. Beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure geht es in Alizarinblau über. Das α -Amidoalizarin liefert ein 4:2:1 Alizarin-formamid von braungelber Farbe, dessen alkalische Lösungen roth mit violetter Nuance sind. — Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning erhielten durch Erhitzen von α -Amidoalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol oder α -Nitroalizarin ein Alizarinchinolin, welches in Wasser unlöslich ist, mit Chrombeizen auf Baumwolle und Wolle aber eine grüne Farbe liefert (D. R.-P. 67470).²⁾

Die Alizarinfarben werden in sehr verschiedener Weise aus dem Anthrachinon und Alizarin gewonnen. Die Alkalisalze des Alizarins lösen sich in Wasser mit violetter Farbe, und aus diesen Lösungen scheiden Metallsalze unlösliche Farblake ab, blau, roth oder violett von Farbe. Salpetrige Säure liefert aus Alizarin die Alizarinorange, die beim Erwärmen mit Glycerin und Schwefelsäure in Alizarinblau übergeht. Auch Alizarinbordeaux ist eine neuerdings viel verwendete Farbe; es fehlt überhaupt fast keine Farbengattung unter den Alizarinderivaten. Näher auf diese interessanten Verbindungen einzugehen, verbietet uns aber diesmal der zur Verfügung stehende Raum.

Ueber Constitution der Farbstoffe.

Die Zahl der bekannten Farbstoffe ist sehr groß. Die meisten sind mit Bezug auf ihre Constitution sehr genau untersucht, und so sollte man meinen, ihre Einordnung in ein natürliches System müsse möglich sein. Dem ist jedoch nicht so, denn die von D. Witt versuchte Einordnung der künstlichen Farbstoffe in 14 Classen bedeutet nur ein künstliches System, dem auch die Sammelklasse nicht fehlt, welche Farbstoffe mit noch unbekannter Constitution umfaßt. Ebenso ist man noch nicht genügend darüber aufgeklärt, welche Gruppierung der Atome

1) Bull. Soc. Chim. (3) 9. 1893. p. 131.

2) Chem. Ztg. 17. 1893. S. 657.

oder gewisser Atome den Molekülen der Farbstoffe die Eigenschaft verleiht, einen Theil der Lichtstrahlen zu absorbiren, einen anderen zu reflectiren. Immerhin sind einige wichtige Gesichtspunkte über diese Frage gefunden, und wir berichten über das in solcher Beziehung Bekannte an der Hand einer Zusammenstellung von A. Haller.¹⁾

Fast alle organischen Farbstoffe enthalten einen geschlossenen Kern, ein Radical aus der Reihe der aromatischen Verbindungen. Fast alle organischen Farbstoffe werden durch Reducionsmittel entfärbt, indem sich Wasserstoff substituirt (bei den Nitro- und Nitrosoverbindungen) oder addirt (bei Azokörpern). Diese beiden Thatsachen sind von ihren Entdeckern, Graebe und Liebermann²⁾, wie folgt, zur Erklärung der inneren Anordnung der Atome im Molekül des Farbstoffes verwendet worden:

In den genannten Körpern hängt die Eigenschaft, färbend zu wirken, von der Art der Bindung zwischen den Sauerstoffatomen der Chinone, der Stickstoffatome der Azoverbindungen, zwischen Stickstoff und Sauerstoff der Nitro- und Nitrosokörper ab.

Die Umwandlung der Gruppe $R \begin{array}{l} \diagup C-O \\ | \\ \diagdown C-O \end{array}$ der Chinone

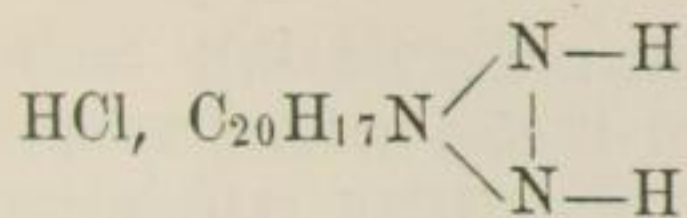
in $R \begin{array}{l} \diagup C-OH \\ | \\ \diagdown C-OH \end{array}$ ist ebenso wie die Umlagerung von $R-N=$

$N-R$ der Azoverbindungen in $R-N \begin{array}{c} | \\ H \end{array} - N \begin{array}{c} | \\ H \end{array} - R$ der Hydrazo-

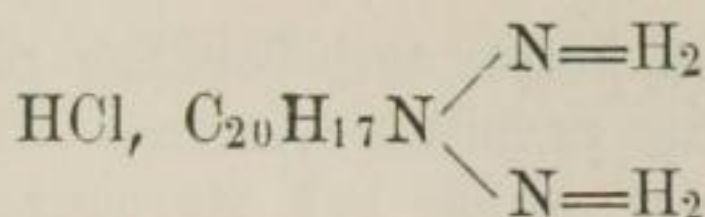
verbindungen die Ursache des Wechsels in den färbenden Eigenschaften der Körper. In gleicher Weise wirken die Reduction der Nitro- und Nitrosogruppen zu Amidogruppen. Im Rosanilinchlorhydrat sind z. B. zwei Stickstoffatome so unter einander verbunden, daß zwei Amidgruppen entstehen; bei der Reduction gehen diese in Amidogruppen über:

1) L'Industrie chimique, Paris 1895. p. 256—308.

2) Berl. Ber. 1. 1868. S. 106.



Rosanilinchlorhydrat



Leukanilinchlorhydrat.

Zu bemerken ist, daß man heute die Chinonformel, wie die des Rosanilins anders schreibt, als oben angeführt; aber die Beobachtung des Ueberganges der meisten Farbstoffe durch Reductionsmittel in ungefärbte Leucoverbindungen bildet auch heute noch eine wichtige Grundlage aller wissenschaftlichen Erwägung über die färbenden Gruppen in den Farbstoffen.

D. Witt¹⁾ hat eine allgemeine Theorie über den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution der Körper und ihrer Farbstoffeigenschaft gegeben. Alle organischen Farbstoffe, die größtentheils der aromatischen Reihe angehören, können auf ungefärbte Kohlenwasserstoffe zurückbezogen, auch wohl in sie übergeführt werden. Allerdings sind nicht alle Kohlenwasserstoffe ungefärbt²⁾; doch gilt dies als Regel für die große Mehrzahl. Soll nun ein Kohlenwasserstoff in einen Farbstoff verwandelt werden, so müssen wenigstens zwei seiner Wasserstoffatome durch zwei unter sich verschiedene Seitenketten substituirt werden. Unter diesen Seitenketten sind bestimmte Gruppen Träger der Färbung oder Chromophore; dieselben sind theils ein-, theils mehrwerthig, und man kennt gegenwärtig 17 solche Chromophore. Diese Gruppen machen jedoch den Körper in der Regel noch nicht selbst zum Farbstoff, denn er besitzt gewöhnlich noch nicht die Fähigkeit, sich in Lösung auf geheizten pflanzlichen Geweben oder thierischer Faser zu fixiren. Aber er kann leicht zum Farbstoff werden und heißt deshalb Farbstoffezeuger oder Chromogen (z. B. Nitrobenzol, Chinon, Azobenzol). Zum Farbstoff wird ein Chromogen erst durch Einführung einer weiteren Atomgruppe, des Auxochroms (von Griechisch auxanein, vermehren), die für sich allgemein nicht im Stande sein würde, einen Kohlenwasserstoff in eine Farbe umzuwandeln. Das Auxochrom hebt die Neutralität des Chromogens auf und verwandelt es in

1) Berl. Ber. 9. 1876. S. 522.

2) C. Gräbe fand das rothe Dibiphenylenäthen $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$: Berl. Ber. 25. 1892. S. 3146 und D. Hesse weist auf das rothe Carotin $\text{C}_{26}\text{H}_{38}$ hin: Lieb. Ann. 271. 1892. S. 229.

einen Körper mit basischen oder sauren Eigenschaften, der also Salze zu bilden vermag. Indessen ist die farbstoff erzeugende Kraft, welche das Auxochrom dem Chromogen verleiht, nicht proportional zur Stärke der salzbildenden Gruppen. So verlieren basische oder saure Farbstoffe ihre färbende Wirkung, wenn man die salzbildende Gruppe verändert, z. B. das Amid acetyliert oder das Phenol ätherificirt. Das stärkste Auxochrom ist NH_2 mit seinen substituirten Formen NHR und NR_2 , worin R ein Kohlenwasserstoffradical bedeutet. Dann folgt OH, der Wasserrest. Viel schwächer wirken NH_3OH , HSO_3 und COOH . Diese Regel ist allerdings nicht ohne verschiedene Ausnahmen. So werden keineswegs alle Chromogene durch Einführung von Auxochromen Farbstoffe, die sich auf der Faser fixiren lassen, wie z. B. verschiedene Isomere des Alizarins beweisen.

Die Erkenntniß dieser Ausnahmen von der Witt'schen Theorie veranlaßten Liebermann und von Kostanecki, seit 1887 Studien über die beizenziehenden Farbstoffe anzustellen, die zur Auffindung gewisser Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der Fixirbarkeit der Farbstoffe durch Basen führten. Kostanecki¹⁾ stellte infolge dessen folgende Grundsätze auf, die für die Fixirung beizenziehender Farbstoffe durch Basen oder Oxide gelten.

Nitrosophenole lassen sich durch Beizen fixiren, wenn sie Orthochinonoxime enthalten. α -Naphthol liefert z. B. mit salpetriger Säure ebensowohl das Para- wie das Orthochinonoxim; aber nur die Orthoverbindung zieht auf Beizen. Das Monoxim des Anthrachinons und das Oxim des Phenantrenchinons sind isomere Körper von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}(\text{NOH})$. Ersteres ist ein Paranitrosophenol, das zweite ein Orthonitrosophenol; nur das letztere zieht auf Beizen.

Phenolartige Verbindungen färben die gebeizten Stoffe nur, wenn zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung vorhanden sind. Dieses Gesetz gilt für eine große Anzahl von Körpern (Oxyketone, Oxyanthrachinone, Phtaleine, Azofarben, Erythrodole u. s. w.) So färben z. B. die beiden Nitroxypro-

1) Lieb. Ann. 240. 1887. S. 245. — Berl. Ber. 20. 1887. S. 3146. — 21. 1888. S. 1342. 1347. — 24. 1891. S. 150. 156.

katechine und das Nitropyrogallol mit Thonerdebeizen gelb; überhaupt gehören hierher fast alle in der Färberei verwendeten Phenolfarben.

Chinondioxyime lassen sich durch Beizen fixiren, wenn sie der Orthoreihe angehören. So färbt Naphtachinondioxyim $C_{10}H_6(NO_2)_2$ als Orthoverbindung bei Anwendung von Eisen- oder Kobaltsalzen braun, die Paraverbindung dagegen gebeizte Baumwolle nicht.

Orthoxyoxyime geben mit den als Mordants angewendeten Metalloxyden ebenfalls Lache, so z. B. Dioxychinondioxyim $C_6H_2(OH)_2(NO_2)_2$ und Monoxynaphtochinonoxim $C_{10}H_5(OH)O(NO_2)$.

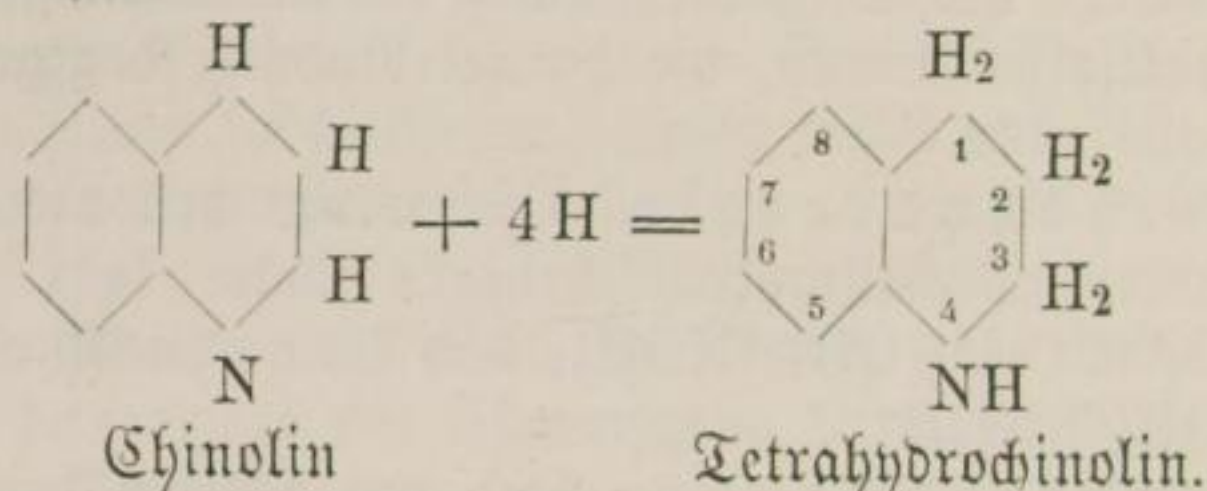
Orthoxychine sind nur schwach beizenziehende Farbstoffe. Das Oxynaphtochinon $C_{10}H_5(OH)O_2$ färbt z. B. auf gebeizten Zeugen nur schwach, das isomere Juglon (die α -Verbindung, während oben die β -Verbindung gemeint ist) gar nicht. Die Färbekraft wächst in dieser Gruppe von Körpern, wenn die Gruppe $\begin{cases} O(1) \\ OH(2) \end{cases}$ zweimal vorhanden ist. So ziehen Dioxychinon $C_6H_2(OH)_2O_2$, Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$ und Rhodizonsäure $C_6O_2(OH)_2O_2$ sehr gut Beizen.

Orthoxychinoline bilden ebenfalls mit Metalloxyden Lache. So färbt Orthoxychinolin C_9H_6OHN Thonerdebeizen gelb, Paraoxychinolin dagegen nicht. Auch Orthoisonitrosochinoline sind beizenfärbende Farbstoffe, so z. B. Chinolindioxyim (1:4) $C_9H_5(NO_2)_2N$.

Unter Tinktogen versteht v. Kostanecki die Atomgruppe, welche den Farbstoffen die Fähigkeit verleiht, mit den als Beizen verwendeten Metalloxyden Lache zu bilden. Diese Tinktogene sind also nach unseren jetzigen Kenntnissen $(OH)_2$, $OH(NO_2)$, $(NO_2)_2$, $O(OH)$, $O(NO_2)$, $N(OH)$ und $N(NO_2)$, sowie $OH(COOH)$, sämmtlich in Stellung 1:2. Die letzte Gruppe ist hinzugesügt, da alle Farbstoffe, die von der Salicylsäure abstammen, auf Beizen gut ausfärben. In den beiden Gruppen (NO_2) und $N(NO_2)$ gehört das isolirte Stickstoffatom zu einem Pyridinfern.

Auf die Eintheilung der Farbstoffe nach Witt werden wir ein anderes Mal zurückkommen. Jetzt haben wir zu dem

Gesagten noch einige Zusätze zu machen. Zunächst sei auf eine von E. Bamberger entdeckte Thatsache hingewiesen.¹⁾ Wird Chinolin mit nasgirendem Wasserstoff (aus siedendem Amylalkohol + Natrium) in Wechselwirkung gebracht, so werden 4 Wasserstoffatome aufgenommen, und zwar lagern sie sich dem Pyridinkern an:



Dadurch aber erscheint das Tetrahydrochinolin mit den Eigenschaften eines Anilins, welches am Stickstoff alkyliert worden ist, liefert auch mit Diazokörpern Paraazofarbstoffe, indem sich an 7 die Gruppe $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ anlagert. Der geschlossene Pyridinring des Chinolins erscheint jetzt als Alkoholradical mit offener Kette; die Hydrirung hat hier zur Farbstoffbildung Veranlassung gegeben. — Weiter hat M. Schütze in einer Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Verbindungen²⁾, die schon mehrfach beobachtete Thatsache zusammenfassend dargelegt, daß auf die Absorptionsstreifen im Spectrum gefärbter Verbindungen in letzteren ausgeführte Substitutionen einen sehr merklichen Einfluß ausüben. Er unterscheidet zwei Gruppen von substituierenden Atomgruppen. Zur bathochromen Gruppe, welche eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Roth bewirkt, gehören Wasserrest, Aethyl, Carboxyl, Phenyl, Dimethyl und die Halogene. Die hypsochrome Gruppe, welche Verschiebung nach dem Violett veranlaßt, umfaßt den addirten Wasserstoff, die Nitro- und die Amidogruppe. Farblose Substanzen, die Absorptionsbanden im Ultraviolett besitzen, werden nach und nach Grün, Gelb und Roth, dann Violett, Blau und Grün gefärbt werden, wenn man bathochrome Gruppen einführt, was einer Erhöhung des Farbtones gleichkommt, während umgekehrt hypsochrome

1) Lieb. Ann. 257. 1890. S. 1.

2) Zschr. f. phys. Chemie 6. 1892. S. 109.

Gruppen zur Vertiefung führen müssen. Freilich liegen die Verhältnisse selten ganz einfach. Immerhin kann, da hypsochrome Gruppen Ausnahmefälle bilden, die Regel aufgestellt werden, daß die einfachsten Farbstoffe grünlichgelb bis gelb sind und mit zunehmendem Molekulargewicht sich in Orange, Roth, Violett, Blau und Grün umändern. Die farbenändernde Wirkung von Elementen derselben Mendelejeff'schen Gruppe wächst mit dem Atomgewicht. Die Einwirkung substituierender Gruppen ist ferner um so größer, je näher dem Chromophor sie stattfindet. Alle diese Regeln gelten nur für monochromophore und für solche dichromophore Verbindungen, deren Chromophore an sich und im Verhältnisse ihrer Stellung zu den Nachbaratomen gleich sind. — Endlich sei auf einige Bemerkungen hingewiesen, die von E. Vogel herrühren und sich mit dem Zusammenhange zwischen Constitution und Lichtempfindlichkeit gewisser Farbstoffe beschäftigen.¹⁾ Es wurden Cosinfarbstoffe auf den Einfluß substituierender Halogenatome geprüft, wobei sich ergab, daß die Lichtempfindlichkeit mit dem Eintritt des Halogens wächst, und zwar stärker, wenn derselbe im Resorcinrest erfolgt, als wenn das Halogen im Phthalsäurerest substituiert. Jod macht empfindlicher als Brom.

Ist auch über den Zusammenhang zwischen der Constitution einer organischen Verbindung und ihrer Eigenschaft, als Farbstoff zu wirken, eine vollständige Erkenntniß noch nicht gewonnen, so geht doch schon so viel aus den angeführten Untersuchungen hervor, daß ein solcher Zusammenhang besteht. Und selbst das Wenige, was wir in dieser Hinsicht sicher erkannt haben, ist keineswegs bloß theoretisch, sondern in hervorragendem Sinne praktisch bedeutsam, indem es dem Farbenchemiker die Wege zeigt, auf denen er zu Farbstoffen muthmaßlich gelangen kann, ihn aber von aussichtslosen Arbeiten abhalten wird.

Nachtrag zu „Argon und Helium.“

(Vgl. S. 245 bis 261.)

Argon. — Im Steinsalz von Tees bei Middleborough sind Gase eingeschlossen, deren Zusammensetzung schon früher zu 2.05 Vol. % Methan und 97.95 Vol. % Stickstoff ermittelt

1) Ann. Phys. Chem. 43. 1891. S. 449.

worden waren. P. P. Bedford und S. Shaw haben den Stickstoff dieses Gasgemisches näher untersucht und gefunden, daß in ihm Argon enthalten ist (1.24% vom Gesamtgas).¹⁾ H. Kayser wies in den Gasen der Quellen von Wildbad im Schwarzwald, die nach früherer Untersuchung 96% N enthalten sollten, Argon wie Helium nach. Es muß hier also Helium in die Luft gelangen, und in der That hat Kayser im Spectrum von Argon aus Luft die Linie D₃ aufgefunden, wenn sie auch nur schwach zu sehen war.²⁾

E. Dorn und H. Erdmann haben sich mit dem Fluorescenzspectrum des Argons beschäftigt.³⁾ Die von Berthelot (siehe S. 253) im Spectrum des Fluorescenzlichtes, welches in einem Gemisch aus Argon und Benzoldampf durch die stille elektrische Entladung hervorgerufen wird, bemerkten 4 Linien rühren nach ihnen größtentheils von Quecksilberdampf, zum Theil von Stickstoff her. Bei hohem Druck genügt eine geringe Menge von Stickstoff, um das Argonspectrum fast unsichtbar werden zu lassen. — Für aus Luftstickstoff (durch Einwirkung von Elektrizität nach Beimischung von Sauerstoff gewonnenes) Argon bestimmte Lord Rayleigh⁴⁾ die Refraction $\mu - 1$ und fand $\mu = 1.000281$ (wenn μ für Luft = 1.0002923). Die Dichtebestimmung, ausgeführt mit 2 Litern Argon, ergab für Argon 19.94, wenn O₂ = 16.

Berthelot fand, daß Argon und Schwefelkohlenstoff leichter in chemische Wechselwirkung treten, als Argon und Benzol⁵⁾; aber da man Argon wie Schwefelkohlenstoff über Quecksilber abgesperrt der Einwirkung der elektrischen Entladung aussetzen muß, so gelangt auch Quecksilber in die entstehende Verbindung. Es sprach übrigens alles dafür, daß nach und nach alles Argon in die Umsetzung würde eingegangen sein, wenn der Versuch sich bis zu Ende hätte durchführen lassen. Aus der Verbindung ließ sich Argon durch Hitze mit allen feinen Eigenschaften regeneriren. — A. Gorbow hat die Ansicht ausgesprochen, das Argon werde wohl größere che-

1) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 1373.

2) Ebendaf. S. 1549.

3) Lieb. Ann. 287. 1895. S. 230.

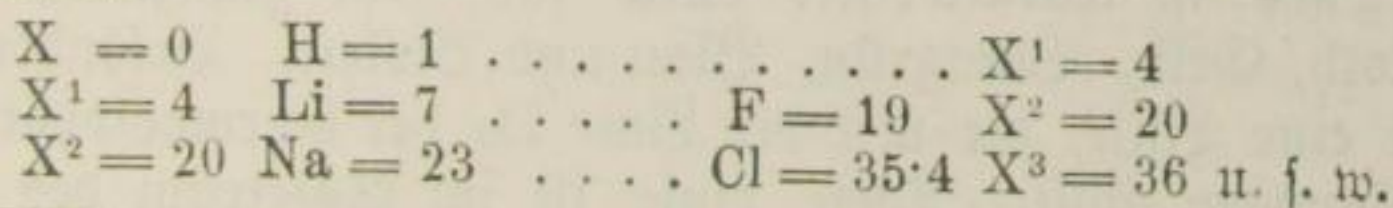
4) Nature 52. 1895. p. 293.

5) Compt. rend. 120. 1895. p. 1316.

mische Activität zeigen, wenn man es minder sorgfältig (meist wird P_2O_5 verwendet) trockne als bisher.¹⁾ Gleichzeitig hält er nicht für ausgeschlossen, daß Argon doch eine Stickstoffverbindung sei, vielleicht ein Silicid.

Ob Argon ein Element ist, steht allerdings noch nicht fest. Lord Rayleigh ist nach seiner eigenen Aussage²⁾ erst durch die Untersuchungen über die spezifische Wärme des Argons zu dieser Annahme gelangt, ohne sie für mehr, als nur wahrscheinlich richtig zu halten. Auf Grund mathematisch-physikalischer Betrachtungen weist C. E. Balsevi die Annahme zurück, daß Argon einatomig sein müsse³⁾, während andererseits H. Schild die Schwierigkeit hervorhebt, die sich ergiebt, wenn man Argon als N_3 auffassen wollte.⁴⁾ In chemischen Verbindungen können nämlich die Elemente nur als einfache Atome existiren. Nun hat aber Ramsay aus Cleveit durch Schwefelsäure Argon frei gemacht, andererseits Berthelot Verbindungen desselben mit Benzol und Schwefelkohlenstoff erzielt, von denen die letztere das Argon beim Erhitzen wieder abgab. Man könnte, falls Argon N_3 wäre, in allen Fällen nur an molekulare Anlagerung denken; denn nachgewiesenermaßen läßt sich aus Verbindungen des Stickstoffs nicht Argon, sondern nur Stickstoff darstellen.

Was die Stellung des Argons zu den übrigen Elementen (das Argon selbst als Element angenommen) betrifft, so macht J. Thomsen auf die muthmaßliche Existenz einer Gruppe inactiver Elemente aufmerksam.⁵⁾ Der Uebergang von einer Reihe des natürlichen Systems zur anderen ist meist mit einem Umschlag von Elektronegativ zu Elektropositiv verbunden. Dieser starke Gegensatz soll dafür sprechen, daß zwischen Ende und Anfang zweier Reihen ein Element von elektrischer Indifferenz und der Valenz 0 liegt. Die Reihen wären sodann:



1) Chem. News 72. 1895. p. 14.

2) Ebendas. 71. 1895. p. 312.

3) Nature 52. 1895. p. 222.

4) Chem. Ztg. 19. 1895. S. 854.

5) Zschr. f. anorg. Chemie 9. 1895. S. 283.

Es würde dann X^1 das Helium und X^2 das Argon sein. Auch E. A. Hill ist der Ansicht, das Atomgewicht des Argons müsse 20 und könne nicht 40 sein.¹⁾ Trotzdem meint er, spreche das Verhältniß der specifischen Wärmen (1.66) keineswegs für die Einatomigkeit des Moleküls. Man müsse nur mit Maxwell annehmen, daß die Moleküle durch eine Repulsivkraft vor directer Berührung geschützt seien.

Endlich sei erwähnt, daß W. R. Dinan unter der Annahme, Argon sei einatomig, dasselbe zur Füllung von Gas-thermometern empfiehlt, da zweiatomige Moleküle durch Dissociation bei höheren Temperaturen Störungen hervorbringen könnten.

Helium. — Neuere Mittheilungen über Helium sind von J. N. Lockyer und von W. Ramsay, J. N. Collie und M. Travers gemacht worden.²⁾ Aus verschiedenen uranhaltigen, doch auch aus solchen Mineralien, die Yttrium und Thor als wesentliche Bestandtheile enthalten, ist das Helium dargestellt worden, und zwar wurde es mit Sicherheit aus Cleveit, Uranit und Bröggerit erhalten. Das hierbei angewendete Verfahren ist folgendes: 2—5 g des feinstgepulverten Minerals bringt man in ein enges Verbrennungsrohr, das einseitig geschlossen ist, und evacuirt das Rohr sorgfältig. Hierauf erhitzt man es bis zum Erweichen des Glases. Die Luftpumpe saugt das entwickelte Gas nach einem Eudiometer, in dem man Sauerstoff beimischt. Durch den elektrischen Funken bringt man den Wasserstoff des Gasgemisches zur Vereinigung mit dem Sauerstoff, nimmt dann den Sauerstoffüberschuß durch alkalische Pyrogallussäurelösung weg und füllt das nun reine Gas mit Hülfe einer besonderen (näher beschriebenen) Vorrichtung in eine Vacuumröhre um, in der das Spectrum durch elektrische Entladung erzeugt werden kann. Das Spectrum des Heliums ist charakterisirt durch fünf sehr glänzende Linien in Roth, Gelb, Blaugrün, Blau und Violett. Besonders wichtig ist eine Linie, die mit der Linie D_3 der Chromosphäre nahezu zusammen fällt. Diese Linie ist im Spectrum des Heliums doppelt (vergl. S. 261). Bei Neuuntersuchungen der Linie D_3

1) Chem. Centralbl. 66. 1895². S. 11.

2) Chem. News 71. 1895. p. 295. — 72. 1895. p. 4. — Nature 52. 1895. p. 306, 327, 331.

im Sonnenspectrum durch Lockyer, Writting, Hale, Huggins u. A. ist nun festgestellt worden, daß auch D_3 des Sonnenspectrumes aus einer stärker brechbaren helleren und einer schwächer brechbaren, minder hellen Linie besteht. Damit fallen die von Runge und Paschen gemachten Einwendungen in der Hauptsache. Doch ist noch zweifelhaft, ob Helium ein einfacher Körper oder ein Gemisch mehrerer Gase ist. Einige Linien des Heliums fallen mit Linien des Argonspectrumes zusammen, so daß vielleicht beide einen gemeinsamen Bestandtheil enthalten. Auch die spectralanalytischen Untersuchungen, welche H. Deslandres mit dem Helium aus Cleveit anstellte¹⁾, führen zu der Vermuthung, daß das Helium als Gemisch zweier Gase oder als Verbindung aufzufassen sei. Die Dichte des Heliums wurde für $O=16$ zu 2.218 (von Ramsay bekanntlich zu 3.88 für $H=1$; vergl. S. 259) gefunden. Das Verhältniß der specifischen Wärmen für constantes Volumen und constanten Druck ist gleich nahezu 1.66, so daß ein einatomiges Gas vorliegen würde. In Wasser ist Helium bei 18° zu 0.007 Thl. löslich, in Alkohol und Benzol unlöslich. Von chemischen Eigenschaften des Heliums ist nur bekannt, daß es von O beim Durchschlagen des Funkens, von Magnesium oder Kupferoxyd bei Rothgluth nicht angegriffen wird. Das Auftreten von Helium in den Gasen der Wildbader Quellen wurde bereits erwähnt.

1) Compt. rend. 120. 1895. p. 1112.

Nekrolog

für das Jahr 1894.

August Frhr. v. Babo, bekannter Oenolog und früherer Director der k. k. Weinbauschule in Klosterneuburg, starb in Meidling bei Wien am 18. October, 67 Jahr alt.

Dr. C. M. v. Bauernfeind, königl. bayerischer Geheimrath, früher ord. Professor der Geodäsie und Ingenieurwissenschaften und Director der Technischen Hochschule in München, Mitglied der bayer. Akademie der Wissenschaften und lange Zeit auch der permanenten Commission der europäischen Gradmessung, Autorität auf geodätischem Gebiete, 1818 zu Arzberg in Oberfranken geboren, starb am 2. August.

Dr. Karl W. Baur, Professor, lange Jahre Lehrer an der Technischen Hochschule zu Stuttgart, namhafter Mathematiker, starb daselbst am 3. Mai, 74 Jahr alt.

Henri Beyaert, hervorragender belgischer Baumeister, Schöpfer bedeutender Bauwerke in Brüssel, Antwerpen u. s. w., starb zu Brüssel am 23. Januar, 71 Jahr alt.

Dr. Emil Böhme, Professor, Dirigent der Prüfungsstation für Baumaterialien an der Technischen Hochschule in Berlin, starb in Charlottenburg am 29. October im 56. Lebensjahre.

Prinz Baldasare Boncompagni-Ludovisi, namhafter Mathematiker, starb in Rom am 13. April, 73 Jahr alt.

Ludwig Böttger, Regierungs- und Baurath, hervorragender Architect, starb in Berlin am 4. Juni, 49 Jahr alt.

Guido Breitsfeld, Commerzienrath und Großindustrieller zu Erla bei Schwarzenberg im Erzgebirge, Besitzer bedeutender Eisenwerke, starb in Erla am 13. April im 63. Lebensjahre.

Edwin Clark, englischer Ingenieur, ein Schüler Robert Stephenson's und der Erfinder des Block-Signalsystems, starb in London Anfang October, 80 Jahr alt.

Karl Wilhelm Claus, Gewerbeschuldirektor in Dresden, langjähriger Secretär und Vorstand des dortigen Gewerbevereins, starb daselbst in der Nacht zum 5. November.

César Daly, namhafter französischer Architect, Kunstgelehrter und Alterthumsforscher, starb in Wissous bei Paris am 11. Januar, 84 Jahr alt.

Dr. med. Wilhelm Delffs, emeritirter ord. Professor der Chemie an der Universität Heidelberg, Verfasser zahlreicher chemischer Arbeiten, 1812 in Kiel geboren, starb in Heidelberg am 18. März.

P. Denza, Director des vaticanischen Observatoriums, starb in Rom am 13. December.

Joseph v. Denziger, fgl. bayerischer Oberbaurath a. D., berühmter Architect, 1828 in Lüttich geboren, starb in Nürnberg am 14. Februar.

Dr. Dienger, früher Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule in Karlsruhe, starb daselbst in der letzten Novemberwoche, 76 Jahr alt.

Ignaz Dreher, Fabrikbesitzer in Gerresheim, der vor 40 Jahren die Drahtstiftfabrikation aus Frankreich einführte, starb am 13. Juli.

Dunker, Geh. Bergrath, bis in die letzten Tage seines Lebens mit wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigt, starb in Halle a. S. am 6. September über 80 Jahr alt.

Nicolaus Fabricius, Geh. Bergrath, stellvertretender Vorsitzender des Naturhistorischen Vereins von Rheinland und Westfalen, starb in Bonn am 22. November, 63 Jahr alt.

Guillaume Louis Figuier, durch zahlreiche Werke weitbekannter populär-wissenschaftlicher Schriftsteller, starb in Paris am 8. November, 75 Jahr alt.

Fink, Großherzogl. hessischer Geheimrath, langjähriger früherer Chef des hessischen Bauwesens, als Präsident der Centralstelle für Gewerbe in weiten Kreisen bekannt geworden, starb in Darmstadt am 25. September.

Dr. A. Fischer, Professor, Sectionschef im königl. Geodätischen Institut und Centralbureau der internationalen Erdmessung, starb in Potsdam am 17. Mai im 58. Lebensjahre.

Dr. P. A. Flückiger, früher Professor der Pharmakologie an der Universität Straßburg, starb in Bonn am 13. December, 66 Jahr alt.

Wilh. Ihno Ad. v. Freeden, der verdiente Begründer der deutschen Seewarte in Hamburg und Leiter der Anstalt, bis diese 1874 an das Reich überging, Herausgeber der Zeitschrift „Hansa“, 1822 zu Norden geboren, starb in Bonn am 11. Januar.

Edmund Frémy, bekannter Chemiker, bis vor Kurzem Director des Museums des Jardin des Plantes in Paris, starb daselbst in der Nacht zum 3. Februar.

August Freytag, Oberbergrath, viele Jahre hindurch Director des Bades Deynhausen und der Saline Neusalzwerk, starb in Deynhausen am 14. April.

Henry Göbel, der eigentliche Erfinder der elektrischen Glühlampen, Hannoveraner von Geburt, starb Ende 1893 in Tappan bei Newyork, 75 Jahr alt.

Otto Göze, Architect in Hannover, hervorragend betheiligte an dem baulichen Aufschwunge dieser Stadt, starb daselbst am 4. Mai, 62 Jahr alt.

Karl Grawinkel, Geh. Postrath, vortragender Rath im Reichs-

postamt zu Berlin, Leiter der Reichspost- und Telegraphenschule, starb in Berlin am 8. Juli, 49 Jahr alt.

Karl Frhr. v. Hasenauer, k. k. Oberbaurath und Rector der Akademie der bildenden Künste in Wien, hervorragender Architect, Erbauer des neuen Hofburgtheaters, des Neubaus der Hofburg u. s. w., starb zu Wien am 4. Januar, 61 Jahr alt.

Hermann v. Helmholtz, Wirkl. Geheimrath und Präsident der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bei Berlin, wohl der bedeutendste Physiker der Gegenwart, bahnbrechend und grundlegend u. A. durch seine Schriften über die Erhaltung der Kraft, über Akustik und Optik, am 21. August 1821 zu Potsdam geboren, starb in Charlottenburg am 8. September.

Heinrich Hertz, Professor der Physik an der Universität Bonn, berühmt durch seine Forschungen auf dem Gebiete der Electricität, 1857 zu Hamburg geboren, starb in Bonn am 1. Januar.

Dr. Karl Heumann, Professor der Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich, durch seine Untersuchungen über Ultramarinverbindungen und auf dem Gebiete der Chemie des Indigos bekannt, starb in Zürich am 5. August, 43 Jahr alt.

Hilf, Geh. Regierungsrath, bis 1891 Director des Eisenbahnbetriebsamtes in Wiesbaden, Erfinder des nach ihm benannten eisernen Oberbausystems, starb in Wiesbaden am 16. October, 74 Jahr alt.

Alfred v. Hocheder, Generaldirector der königl. bayerischen Verkehrsanstalten, 1821 zu Aschaffenburg geboren, starb in München am 16. Januar.

Eduard Holzhey, Regierungsrath und Professor a. D., bedeutender Mathematiker, starb in Koburg am 15. Mai, 62 Jahr alt.

Eduard Hösch, Commerzienrath, Großindustrieller in Düren, starb daselbst in der Nacht zum 10. August.

Karl Erdmann Kircheis, Fabrikbesitzer in Klösterlein bei Aue in Sachsen, bahnbrechend auf dem Gebiete der Blechindustrie durch Einführung seiner Blechbearbeitungsmaschinen, am 24. April 1830 in Aue geboren, starb am 21. August in Klösterlein.

Dr. August Klipstein, früher Professor an der Universität Gießen, namhafter Mineralog, starb in Gießen am 16. April, 93 Jahr alt.

Adolf Knop, Professor der Mineralogie und Geologie an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe und Vorstand des Großherzoglichen Naturaliencabinetts, Großherzoggl. badischer Hofrath, geboren 1827 zu Altenau im Harz, starb in Karlsruhe am 27. December 1893.

Hugo Köhler, Generalmajor z. D., in wissenschaftlichen Kreisen als tüchtiger Mathematiker bekannt, starb in Blasewitz bei Dresden, am 12. September, 82 Jahr alt.

Dr. August Kundt, Geh. Regierungsrath, ord. Professor der Physik und Director des Physikalischen Instituts der Universität zu Berlin, Mitglied der Akademie der Wissenschaften, hervorragender Physiker, am 18. April 1839 zu Berlin geboren, starb in Israelsdorf bei Lübeck am 21. Mai.

Dr. Julius Lahmann, Professor, früher Director des chemisch-landwirthschaftlichen Instituts der Technischen Hochschule zu München, starb in Dresden am 12. Januar.

Dr. Karl Theodor Liebe, Hofrath, als Geolog und Ornitholog in weiten Kreisen bekannt, bis 31. März 1894 Professor der Mathematik und Naturwissenschaften am Gymnasium in Gera, Leiter der geologischen Aufnahme von Ostthüringen, starb in Gera am 5. Juni, 66 Jahr alt.

Johann Wilhelm Konstantin Lipsius, fgl. sächs. Baurath, Professor der Baukunst an der fgl. Kunstakademie zu Dresden, Erbauer des Neubaus der Akademie, starb in Dresden in der Nacht zum 11. April, 62 Jahr alt.

Karl Johann Luedeke, Geh. Baurath in Breslau, Mitglied der Akademie des Bauwesens, früher Director der Breslauer Kunstschule, starb in Breslau am 21. Januar, 68 Jahr alt.

Jean Charles Galissard de Marignac, früher Professor der Chemie an der Universität Genf, durch Arbeiten über das Ozon bekannt, 1817 zu Genf geboren, starb daselbst am 16. April.

Martin, Ingenieur, der Erfinder der Westinghouse-Bremse, starb in Rouen im September.

Johann Mielberg, Staatsrath, Director des Physikalischen Observatoriums zu Tiflis, starb daselbst im Mai.

Julius Möhler, Färbereibesitzer in Glauchau, bekannter sächsischer Industrieller, verdient als Leiter der mittelerzgebirg. Gewerbevereine, starb in Glauchau am 21. April.

William Pengelly, englischer Geolog, in Gemeinschaft mit Dr. Heer in Zürich Verfasser einer Monographie über die „Lignitformation von Bovey Tracey in Devonshire“, starb in Torquay am 16 März, 82 Jahr alt.

Dr. E. F. W. Peters, Professor der Astronomie und Director der Sternwarte in Königsberg, starb daselbst am 2. December, 50 Jahr alt.

Gustav Pfähler, königl. Bergwerksdirector und Geh. Bergrath a. D., starb in Wiesbaden, 73 Jahr alt, am 28. Februar.

Adolf M. Pleischl, Erfinder der Blech-Emailgeschirrfabrikation, starb in Wien Ende der ersten Aprilwoche.

Joseph Riedl, böhmischer Großindustrieller, Besitzer bedeutender Glasfabriken in Böhmen, der Seilerwaarenfabrik in Mardorf und der Baumwollenspinnerei in Wurzdorf, starb in Polaun am 24. April im 78 Lebensjahre.

Dr. Nicolaus Heinrich Schilling, Begründer des „Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung“ und Verfasser des „Handbuchs der Steinkohlengasbeleuchtung“, starb in München in der ersten Juliwoche.

Julius Schlichting, Professor für Wasserbau an der Technischen Hochschule zu Berlin, lange Jahre Vorsitzender des Centralvereins für Hebung der deutschen Fluß- und Kanalschiffahrt, 1835 zu Smünd geboren, starb in Berlin am 18. November.

Franz Schmitz, Dombaumeister in Straßburg, früher Dom-

Baumeister in Köln, daselbst 1832 geboren, starb in Baden-Baden am 9. August.

Bernhard Schreiber, Architect, Ehrenmitglied der Akademie der bildenden Künste in Dresden, starb daselbst am 5. März.

Emil Schüler, Generaldirector der Eisen- und Stahlwerke in Neunkirchen, starb daselbst am 24. Juni im 73. Lebensjahre.

Dr. Ludwig Schwarz, Professor der Astronomie an der Universität Dorpat, starb daselbst Anfang October, 72 Jahr alt.

Johann Wilhelm Schwedler, Wirkl. Geh. Oberbaurath, Mitglied der Akademie des Bauwesens, ausgezeichnete Ingenieur, der für die Verwendung des Eisens im Hochbau bahnbrechend wirkte, am 23. Juni 1823 zu Berlin geboren, starb daselbst am 9. Juni.

Wilhelm Simon, Commerzienrath, Vorsitzender der Handelskammer in Hildburghausen, Besitzer einer der ersten thüringer Spielwaarenfabriken, starb daselbst am 15. November, 70 Jahr alt.

Alfred Solvay, belgischer Großindustrieller, Mitbegründer und Miteigenthümer der großen chemischen Fabriken in Couillet, starb in Nizza am 24. Januar.

Oskar Sommer, Professor der Architectur am Städel'schen Institut in Frankfurt a. M., Erbauer des Gebäudes dieses Instituts, des braunschweiger Museums u. s. w., 1840 zu Wolfenbüttel geboren, starb in Frankfurt a. M. am 13. Februar.

Wilhelm Stahl, Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg-Berlin, starb in Charlottenburg am 19. April, 49 Jahr alt.

Dr. Moritz Stern, Professor der Mathematik an der Universität Göttingen, seit 1884 beurlaubt, starb in Zürich am 30. Januar, 87 Jahr alt.

G. Phil. Thaulow, ehemals Director der Seemannsschule in Hamburg, starb in Wiesbaden am 22. Februar.

C. A. Thomsen, Professor am Polytechnikum in Kopenhagen, Herausgeber der „Tidskrift for Physik og Chemie“, starb daselbst am 25. September.

Dr. Moritz Traube, verdienter Chemiker, Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, starb daselbst am 28. Juni, 68 Jahr alt.

Pasjuntj Lwowitsch Tschebyschew, bedeutender russischer Mathematiker, Mitglied der Akademien von St. Petersburg, Berlin, Paris u. s. w., starb in Petersburg Anfang December.

Fr. Ulrich, Professor der Mineralogie und Geologie an der Technischen Hochschule in Hannover, starb daselbst am 25. Januar, 64 Jahr alt.

Gustav Wagenmann, österreichischer Großindustrieller und Commercialrath, der Nestor der österreichischen Petroleum-Industriellen, geborner Württemberger, starb in Wien am 4. November.

Rudolf Weber, Professor, früher langjähriger Docent für Technologie und Leiter des Technologischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule in Berlin, starb daselbst in der ersten Hälfte des Juli, 76 Jahr alt.

Dr. Weiser, bekannter Zuckechemiker, der das erste Laborato-

rium für Rohzuckeranalysen in Böhmen einrichtete, starb in Prag am 12. Januar.

Dr. Emil Weyr, Professor der Mathematik an der Universität zu Wien, Mitglied der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1848 in Prag geboren, starb in Dresden Mitte Januar.

Nathaniel Wheeler, Präsident der Wheeler and Wilson Manufacturing Company, dem die weltbekannte Nähmaschinenfabrik gehörte, starb in Newyork am 31. December 1893, 73 Jahr alt.

Ernst Wiese, herzogl. Baumeister in Braunschweig, bekannt als Wiederhersteller bedeutender mittelalterlicher Baudenkmäler des Herzogthums, starb in Reichenhall am 1. August.

Dr. Theodor Ludwig Wittstein, Professor, Mathematiker von Ruf, früher Director der hannov. Lebensversicherungsanstalt, starb in Hannover am 28. Februar, 78 Jahr alt.

Verlag von Quandt & Händel in Leipzig.
Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Anleitung zur Spectralanalyse.

Von

Dr. C. Gänge,

Docent an der Universität zu Genua.

Mit 30 Textfiguren und 2 Tabellen.

Preis 2 M.

Inhalt: Wesen und Zweck der Spectralanalyse. 1. Eigenschaften des Lichtes. 2. Das Sonnenspectrum. 3. Emissionspectra. 4. Absorptionsspectra. 5. Die Spectra der Himmelskörper. — Technik der Spectralanalyse. 6. Die Spectralapparate und ihre Verwendung. — Tabelle I. Emissionspectra. Tabelle II. Absorptionsspectra.

„Da die Spectralanalyse für Viele ein interessantes, für Manche ein wichtiges Gebiet ist, muß vorliegendes Werkchen, das in verständlicher, knapp gehaltener Form in dieses Gebiet einführt, als zeitgemäß begrüßt werden.“
Naturforscher 1894. Nr. 13.

Die Polarisation des Lichtes.

Kurze

Darstellung ihrer Lehre und Anwendungen.

Von

Dr. C. Gänge,

Docent an der Universität zu Genua.

Mit 29 Textfiguren. — Preis 1 M. 80 Pf.

Inhalt: 1. Das Licht. — 2. Polarisiertes Licht. — 3. Geradlinige Polarisation. — 4. Die Krystallsysteme. — 5. Interferenzfarben. — 6. Interferenzfiguren. — 7. Polarisationsinstrumente. — 8. Circulare Polarisation. — 9. Saccharimetrie. — 10. Polarisationsapparate für circulare Polarisation. — Bezugsquellen von Apparaten.

„Das vorliegende Büchlein stellt eine treffliche Arbeit dar, welche in leicht faßlicher Weise das Kapitel der Polarisation des Lichtes behandelt und zugleich eine kurze Anleitung für die Ausführung wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen mit Hilfe des polarisierten Lichtes giebt.“
Elektrochem. Zeitung I. 4.

Verlag von **Quandt & Händel** in Leipzig.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Analytische Chemie.

Für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium.
Von **N. Menschutkin**, Professor an der Universität in St. Petersburg.
Deutsche Ausgabe, unter Mitwirkung des Verfassers
übersetzt von **Dr. D. Bach**. 3. verbesserte Auflage.

Preis 7 Mk. 50 Pf.; geb. 9 Mk.

„Der Verfasser dieses Lehrbuches ist, abweichend von bisher befolgten Anlageplänen chem.-analyt. Werke, von dem Gedanken ausgegangen, daß er, mit den allgemein chemischen Thatsachen beginnend, durch das Studium der Eigenschaften der Elemente, ihrer Verbindungen und der Beziehungen zu anderen Verbindungen, sich die Methode der Analyse, sowohl der qualitativen, als auch der quantitativen, als Folgerung des Gelernten selbst entwickeln läßt. Mehr als es bisher geschehen, will der Verfasser die analytische Chemie vom Schematismus befreien und den Studirenden veranlassen, sich nicht auf Vorschriften und Recepte zu stützen, sondern aus dem Studium der allgemeinen Eigenschaften der Körper und namentlich der analytisch werthvollen derselben, die Fähigkeit zu erwerben, die Bedingungen für das Eintreten der Reactionen unter den verschiedensten Verhältnissen selbst abzuleiten. Es ist zweifellos, daß eine solche Art des Studiums den mit den erforderlichen allgemein chemischen Kenntnissen Ausgerüsteten ganz besondere Vortheile bieten muß, und namentlich deshalb verdient das in Rede stehende Werk rückhaltlose Anerkennung und Empfehlung.“

Chemiker-Zeitung.

„In der Literatur über analytische Chemie nimmt das Werk Menschutkin's unstreitig einen hervorragenden Platz ein. Auf verhältnißmäßig kleinem Raume enthält es eine Fülle von Stoff, der sonst meist getheilt und in Specialwerken behandelt wird. Die qualitative und quantitative Bestimmung und Trennung der Körper (einschließlich der Maaßanalyse und der Elementaranalyse organischer Körper) findet eingehende Behandlung; der Gebrauch des Löthrohrs, die Bunsen'schen Flammenreactionen, die Spectralanalyse, die Berechnung der Analysen u. a. m. sind in besonderen Abschnitten besprochen. Eine Reihe von Beispielen aus der qualitativen Analyse, der quantitativen Gewichts- und Maaßanalyse zeigt die Anwendung der gewonnenen allgemeinen Gesetze auf den einzelnen Fall und gibt Anleitung zur Erwerbung der nöthigen Handfertigkeit beim analytischen Arbeiten. Zahlreiche in den Text eingestreute praktische Notizen erleichtern das Arbeiten ungemein und sind namentlich bei der Benutzung des Buches zum Selbststudium von Wichtigkeit.“

Naturforscher.

Verlag von Quandt & Händel in Leipzig.
Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Elemente des Magnetismus und der Elektricität.

Insbefondere für angehende Elektrotechniker. Von Andr. Jamieson, Professor der Ingenieurwissenschaften am Technischen Colleg in Glasgow. Uebersetzt und durch Zusätze vermehrt von Dr. J. Kollert, Lehrer der Physik an den techn. Staatslehranstalten in Chemnitz. Mit 330 Textfiguren und 1 lithogr. Tafel. Preis 8 M. 40 Pf.

„In sehr glücklicher Weise finden wir in dem vorliegenden Buche den theoretischen Theil der Lehre vom Magnetismus und der Elektricität mit den experimentellen Forschungsergebnissen vereinigt behandelt. Die Darstellung ist eine gelungene und hat an Leichtigkeit und Klarheit wesentlich durch die Einführung des Begriffes der Kraftlinien gewonnen, welche zur Erklärung der Erscheinungen vielfach benutzt werden. Durch diesbezügliche, gut ausgeführte Abbildungen wird dem Verständnisse auch schwieriger wichtiger Thatsachen mächtig Vorschub geleistet. Von höherer Rechnung wird nur in den sogenannten Ergänzungsvorlesungen Gebrauch gemacht, in denen namentlich auf die Theorie des elektrostatischen Potentials und andere theoretische Details näher eingegangen wird; diese Ergänzungsvorlesungen wurden von dem Herausgeber der Uebersetzung dem Buche beigelegt. Die Entwicklungen in den eigentlichen Vorlesungen sind elementar gehalten und entbehren nicht einer Eleganz und Einfachheit, die anerkennend hervorgehoben zu werden verdienen.“

Wir empfehlen das ganz und gar im modernen Sinne der Elektricitätslehre geschriebene Buch auf das beste allen jenen zur Lectüre und zum Studium, die in diese physikalische Disciplin gründlich eingeführt werden wollen.“

Zeitschrift für Realschulwesen. (Wien). XVIII. 2.

„Das Werk ist wegen seiner Gründlichkeit vorzüglich geeignet zum Studium der elementaren Elektrotechnik und kann Lehrern und Schülern in gleicher Weise empfohlen werden.“

Glaser's Annalen f. Gewerbe u. Bauwesen, 31. Bd. 5. Heft.

Verlag von Quandt & Händel in Leipzig.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Die Gasmaschine

nach ihrer geschichtlichen Entwicklung, Theorie und Praxis vom neuesten Standpunkte der Erfahrung dargestellt von Th. Schwarze, Ingenieur. Mit 84 in den Text gedruckten Figuren. Preis 7 Mark.

Inhalt: 1. Kapitel: Geschichte der Gasmaschine. — 2. Kapitel: Ueber das gemeinsame Wesen und die verschiedenen Arten der Gasmaschinen. — 3. Kapitel: Allgemeine Betrachtungen über die Wärmetheorie. — 4. Kapitel: Praktische Betrachtungen über den in der Gasmaschine stattfindenden Verbrennungsproceß. — 5. Kapitel: Ueber die verschiedenen Brenngase für motorischen Betrieb. — 6. Kapitel: Theorie der Gasmaschine. — 7. Kapitel: Beschreibung der verschiedenen Arten von Gasmotoren und deren Verhalten im praktischen Betriebe. — 8. Kapitel: Die Zündvorrichtungen. — 9. Kapitel: Ueber die Regulatoren und einige andere Vorrichtungen an Gasmaschinen. — 10. Kapitel: Theorien der Gaswirkung in den neueren Gasmaschinen. — 11. Kapitel: Die Zukunft der Gasmaschine.

Die Steinbearbeitungsmaschinen

mit Bezug auf deren Construction, Anwendung und Leistung. Nebst Angaben über die Natur der Gesteine und die Steinbrucharbeiten. Von Th. Schwarze, Ingenieur. Mit 48 Textfiguren und 4 lithogr. Tafeln. Preis 6 M.

Inhalt: Einleitung: Geschichtliche und allgemein praktische Bemerkungen. 1. Kapitel. Die zur Bearbeitung benutzten Gesteine. — 2. Kapitel. Die Gewinnung der Steine in den Steinbrüchen. — 3. Kapitel. Die Steinschneidemaschinen mit geradliniger Bewegung. — 4. Kapitel. Die rotirenden Steinschneidemaschinen. — 5. Kapitel. Die Diamantsägen. — 6. Kapitel. Die Abricht- und Flachhobelmaschinen für Steinbearbeitung. — 7. Kapitel. Steinfräs- und Gesimshobelmaschinen. — 8. Kapitel. Maschinen zur Bearbeitung des Schiefers. — 9. Kapitel. Maschinen zum Abdrehen der Steine. — 10. Kapitel. Steingravirmaschinen. — 11. Kapitel. Maschinen zum Steinschleifen und Steinpoliren. — 12. Kapitel. Die Sandstrahlgebläse. — 13. Kapitel. Die Steinbrechmaschinen.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

~~261~~

Technol. A.

9.60

Datum der Entleihung bitte hier einstempeln!

SLUB DRESDEN



3 2214483

