wo es sich bei der Bereitung der Schwefelsäure in relativ beträchtlichen Mengen ansammelt. Aus diesen Ablagerungen habe ich durch eine Methode, die ich in meiner Abhandlung kennen lehren werde, Thalliumchlorüre gewonnen, die den Ausgangspunkt meines Studiums des neuen Metalls und seiner Verbindungen geworden sind.

Was das Metall selbst betrifft, so kann man es aus seinen Salzverbindungen gewinnen entweder durch die zerlegende Wirkung des galvanischen Stroms, oder durch Fällung mittelst Zink oder durch Reduction mit Kohle in einer höheren Temperatur.

Die kleine Barre von 14 Grm., welche ich die Ehre habe der Akademie vorzulegen, wurde ganz mittelst einer Säule von einigen Bunsen'schen Elementen dargestellt, anfangs aus Chlorüren, die ich zuerst erhalten hatte, später aus krystallisirtem Sulphat, welches direct durch Lösung dieses Thalliums in reiner Schwefelsäure gebildet worden war.

XI. *Beiträge zur Spectral-Analyse;* *von Alexander Mitscherlich.*

(Aus einer vom Hrn. Verf. mitgetheilten Druckschrift, die außerdem noch verschiedene rein chemische Arbeiten desselben enthält.)

Bei einer Untersuchung durch Spectral-Analyse bemerkte ich bei einer Substanz, die Baryt enthielt, zwei helle, grüne Streifen, die bei Abwesenheit von allen anderen Linien, auf ein neues Metall hinzudeuten schienen.

Nähere Untersuchungen ergaben, dafs, wenn man eine Auflösung von Chlorbarium mit Salmiak spectralanalytisch untersucht, man diese beiden Linien zuweilen ganz allein, oft in Gemeinschaft mit den anderen Bariumlinien beobachtet.

Diese Erscheinung erklärte sich durch einen Versuch, den ich nach der Beschreibung des Apparates, dessen ich mich bei diesen Untersuchungen bediente, anführen werde.

Man hatte bei den spectralanalytischen Untersuchungen bis jetzt den Nachtheil, daß man keine constante, intensive Flamme erhalten konnte. Die Substanzen auf einem Platindraht in die Flamme gehalten, geben ein schnell vorübergehendes, nicht sehr intensives Licht. Mit Lösungen getränkte Kohlen geben eine sehr lichtschwache und ebenfalls nicht constante Flamme. Um eine mehrere Stunden lang constante, intensive Flamme zu erhalten, benutzte ich folgende Vorrichtung.

In oben zugeschmolzenen Gläschen *a* (Fig. 1 Taf. IV), die unten umgebogen sind und in eine schmale Röhre *b* auslaufen, ist die Auflösung der Substanz enthalten, die zu den Spectraluntersuchungen angewendet werden soll. In der Röhre *b* befindet sich ein Bündel von ganz feinen Platindrähten *c*, die fest mit einem Platindraht umwickelt und durch Biegung des Bündels in die Röhre hineingeklemmt sind. Dieses Bündel zieht vermöge der Capillarität neue Flüssigkeit an die Stelle der verdampften.

In dem Gestell *d* (Fig. 2), in dem die Gläser *a* stehen, ist an der unteren Fläche ein runder Stab *e* befestigt, welcher in die Hülse *f* hineinpafst. Es läßt sich dadurch *d* um seine Axe drehen, und man kann so die verschiedenen Platindrahtbündel *c* in die Gasflamme bringen. *g* sind Schlitzte, die das Einstellen der Röhren erleichtern; *h* ist ein gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner.

Füllt man die Gläser *a* mit einer Auflösung von den Substanzen, die untersucht werden sollen, so werden die Platindrahtbündel bald mit der Substanz angefüllt, und verlieren dadurch die Fähigkeit Wasser, das durch sein Verdampfen bei den Erdarten die Spectra hervorbringt, aufzusaugen. Um die Capillarität des Platinbündels stets wirksam zu erhalten, setzte ich zu den Lösungen essigsäures Ammoniak hinzu. Es vergrößert dieses die Intensität der Flamme bedeutend und bewirkt dadurch, daß es verbrennt,

ein Herunwerfen der zu untersuchenden Substanz, was eine vollständige constante und intensive Flamme erzeugt. Eine Mischung von 20 Theilen einer 15 Proc. enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammoniak und 1 Theil der concentrirten Salzlösung habe ich als am vortheilhaftesten gefunden. Man muß auf die Stellung der Platinbündel achten, damit nicht zu viel und auch nicht zu wenig Flüssigkeit in dieselben gelange.

Stellt man den Apparat, wenn man ihn nicht benutzt, unter eine Glasglocke, so sind die Lösungen vor dem Verdampfen des Wassers in den Platinbündeln geschützt. Bei der Größe der Gläschen, die ich anwandte, hatte ich während zwei Stunden eine vollständig andauernde, sehr helle Flamme.

Will man zwei Spectra vergleichen, die nicht complicirt sind, so bringt man zwei Drahtbündel von daneben stehenden Gläschen, in denen die Flüssigkeiten enthalten sind, in die Flamme zugleich hinein. Sind die Spectra complicirt oder verhindern andere Umstände sie in einer Flamme zu vereinigen, so stellt man die beiden Flammen hinter einander vor den Spalt und bringt über den vorderen Brenner ein Blech von der Form *a* (Fig. 3 Taf. IV), das etwas breiter ist als die Flamme, und trennt so beide Flammen vollständig. Bei *b* ist die Mitte; die demselben ferner stehende Flamme schickt über *b* hinweg ihr Licht in den Spalt.

Der Apparat hat neben der constanten Flamme und der großen Lichtintensität derselben den Vortheil, daß die einzelnen Flammen zu jeder Zeit und ohne Vorbereitung nach einander vor den Spalt gebracht werden können.

Befindet sich in einem Gläschen *a* eine Lösung von 1 Theil essigsaurem Baryt mit 10 Theilen essigsaurem Ammoniak versetzt, die das Bariumspectrum sehr intensiv zeigt, in einem daneben stehenden Gläschen aber Salzsäure, und bringt man, während das Spectrum des Bariums beobachtet wird, das Platinbündel mit der Salzsäure oberhalb des Drahtes, der die Bariumflamme giebt, in die Flamme, so ver-

schwindet augenblicklich das Bariumspectrum, und es bilden sich die beiden erwähten grünen Linien, die Fig. 4 Taf. IV aufgezeichnet sind.

Dasselbe Spectrum erhält man viel bequemer, wenn man eine Mischung von 1 Theil einer concentrirten Chlorbariumlösung mit 20 Theilen einer Salmiaklösung und 20 Theilen einer Salzäure, die ungefähr 20 Proc. Chlorwasserstoff enthält, in die Gläschen bringt.

Wendet man, statt des Chlorbariums, Chlorstrontium oder Chlorcalcium an, so bekommt man die in Fig. 4 Taf. IV aufgezeichneten Spectra ¹⁾, die von den gewöhnlichen sehr verschieden, aber sehr selten ganz frei von ihnen zu erhalten sind. Ob die Linie *a* des Strontiumspectrum auch dem neuen Spectrum angehöre, kann ich nicht entscheiden, denn diese Linie habe ich nie zum vollständigen Verschwinden bringen können. Auch in dem gewöhnlichen Strontiumspectrum sah ich die Streifen *a* in der Mitte mit einer hellen Linie.

Die Flammen dieser neuen Spectra haben schon dem Ansehen nach eine etwas andere Färbung als die gewöhnlichen; besonders schön ist die des Strontiums, die wenig von der Lithiumflamme verschieden ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Spectrum der Metalle der alkalischen Erden ein anderes ist als das der Chlormetalle derselben, denn eine Veränderung einzelner Linien des Spectrum durch Salmiak ohne chemische Wirkung findet nicht statt, weil das Spectrum, wenn man das Licht der gewöhnlichen Flammen durch eine Flamme, die Salmiak enthält, gehen läßt, nicht verändert wird.

Es lag nahe auch die Spectra der mit anderen einfachen

- 1) Eine colorirte Abbildung sowohl von diesen Spectren als auch von denen des Kupfers, des Chlor- und Iodkupfers, welche ich dem Hrn. Verf. verdanke, getreu wieder zu geben, wurde leider durch die Kostspieligkeit ihrer Ausführung in Farbendruck vereitelt. Die Skizze in Fig. 4 wird indeß einen ungefähren Begriff von den beschriebenen Erscheinungen geben, wenn man sich merkt, daß die hellen Räume und Linien links von *D* eine mehr oder weniger rothe Farbe besitzen, die zwischen *D* und *F* eine gelbe oder grüngelbe und die rechts von *F* eine blaue. *P*.

Körpern verbundenen Metalle der Erdarten zu untersuchen. Ich suchte mir deshalb das Spectrum von Iodbarium, Iodcalcium, Iodstrontium durch Iodwasserstoffammoniak, von Schwefelbarium, Schwefelcalcium durch Schwefelwasserstoffammoniak, von Fluorbarium, Fluorcalcium durch Fluorwasserstoffammoniak zu verschaffen, erhielt aber entweder kein Spectrum, wenn die Salze nicht flüchtig waren, oder das gewöhnliche Barium-, Strontium- oder Calciumspectrum, indem die Salze durch den Kohlenstoff oder Wasserstoff der Flamme zersetzt wurden.

Da letztere Untersuchungen zu keinem Resultat führten, so untersuchte ich andere Metalle mit einfachen Körpern verbunden. Ich habe das Spectrum des Kupfers, des Chlor- und Iodkupfers aufzeichnen lassen, man sieht Fig. 4 Taf. IV auf den ersten Blick bei großer Verschiedenheit doch eine gewisse Aehnlichkeit in den Spectren. Bei den Iod- und Chlorverbindungen treten statt der unklaren Spectren der Metalle mehr scharfe Linien auf.

Das Kupferspectrum erhielt ich durch eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure, das Chlorkupferspectrum dadurch, daß ich die Verbindung von Kupferchlorid mit Chlorwasserstoffammoniak in ein kleines Platinnetz brachte und dieses in die Flamme hielt, und das vom Iodkupfer, indem ich Iodkupfer mit einer Lösung von Iodwasserstoffammoniak in das Platinnetz brachte. Schwefelkufer giebt kein Spectrum.

Das Chlorkupferspectrum zeigte neben den aufgezeichneten ab und zu feine, helle Linien in Grün, die besonders auftraten, wenn ich statt der Verbindung des Kupferchlorids mit Salmiak, nur Kupferchlorid anwandte; ebenso bildeten sich ab und zu bei dem Iodkupferspectrum etwas andere Linien. Es läßt sich dies dadurch erklären, daß Kupferchlorid und Kupferchlortür verschiedene Spectra haben, und daß bei überschüssigem Chlor oder niedriger Temperatur nur das Kupferchloridspectrum entsteht, während bei nicht überschüssigem Chlor oder höherer Temperatur beide Spectra zugleich auftreten.

Auch eine Thatsache darf ich nicht unerwähnt lassen. Es verschwinden nämlich Linien durch Hineinbringen von mehreren Substanzen in dieselbe Flamme, so z. B. wenn man zur Flamme des Chlorstrontiums das Platinnetz mit der Verbindung von Kupferchlorid mit Salmiak bringt, so verschwindet die blaue Linie des Chlorstrontium.

Um die Spectra von Chlornatrium und Chlorkalium mir zu verschaffen machte ich folgende Versuche. Bei einer Mischung von 1 Theil Chlorkalium mit 10 Theilen einer concentrirten Salmiaklösung und 10 Theilen Salzsäure zeigte sich nur die fast unvermeidliche Natriumlinie, während eine viel verdünntere Lösung von einem Kalisalz ein deutliches Kaliumspectrum zeigte. Dasselbe wurde durch einen zweiten Versuch bestätigt. Bringt man in eine Flamme, die das Kaliumspectrum zeigt, ein Drahtbündel mit Salzsäure und einer Auflösung von Salmiak, so verschwindet sogleich das Spectrum.

Chlornatrium konnte mir, auf diese Weise untersucht, nicht den genügenden Erfolg geben, weil diese Reaction des Natriums zu scharf ist, und schon die geringsten Spuren des Metalls die Natriumlinie hervorbringen. Es wurde deshalb getrocknetes Chlornatrium in eine Porcellanröhre, die von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, gebracht und durch eine Temperatur der starken Rothgluth verflüchtigt. Weder die glühenden Chlornatriumdämpfe noch ein Licht, das ich durch die Röhren fallen liefs, gaben die Natriumlinie. Es hat demnach weder das Chlorkalium noch das Chlornatrium ein Spectrum.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Metalle weder überhaupt in allen Verbindungen ein Spectrum geben, noch in den Verbindungen, die ein Spectrum haben, stets dasselbe zeigen, sondern dafs das Spectrum davon abhängig ist, ob das Metall dasselbe hervorbringt, oder welche Verbindung erster Ordnung es erzeugt. Ferner kann man wohl mit Recht den Schlufs aus diesen Versuchen ziehen, dafs jede Verbindung erster Ordnung, wenn sie ein Spectrum hat, das aber natürlich nicht durch Zersetzung der

Verbindung durch die Flamme erzeugt seyn darf, ein eignes Spectrum besitzt. Wir kannten bis jetzt nur meist die Spectra der Metalle, weil letztere so leicht durch die Flamme reducirt werden.

Man nahm bisher an, dafs die Metalle, in welchen Verbindungen sie auch vorkommen, immer dasselbe Spectrum zeigen; da dieses nach den angeführten Untersuchungen nicht der Fall ist, so mufste entschieden werden, ob das gewöhnliche Spectrum durch das Metall selbst oder durch die Sauerstoffverbindung desselben hervorgebracht werde, da nach meinen Untersuchungen die Verbindungen der Oxyde stets dasselbe Spectrum geben. Um diels zu entscheiden wurde folgender Versuch angestellt.

In einem Porcellanrohr, das von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, befand sich Natron. Das Rohr wurde in einem Zugofen bis zur Rothgluth erhitzt, und sowohl die Dämpfe selbst, als auch das hindurchgehende Licht spectralanalytisch untersucht. Weder die helle noch die dunkle Natriumlinie waren sichtbar. Kohlensaures Natron, auf dieselbe Weise untersucht, zeigte ebenfalls keine Natriumlinie. In einer andern Porcellanröhre, deren Enden durch eingegypste Glasplatten verschlossen waren, befand sich so vor der Oxydation geschützt eine gröfsere Quantität Natrium. Bei schwacher Rothgluth zeigte sich die Natriumline sehr klar und deutlich, und zwar bei durchfallendem Lichte vollständig schwarz, bei Beobachtung der glühenden Dämpfe ziemlich hell.

Es folgt aus diesem Versuche, dafs in den Flammen, die durch Natriumverbindungen erzeugt werden, das Natriummetall als solches die Linie hervorbringt; und ferner kann man daraus schliessen, da Natrium fast die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, dafs alle Spectra, die aus Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spectra der Metalle selbst sind.

Wie eine solche Reduction stattfindet, ist mir nicht gelungen durch Versuche nachzuweisen. Da eine Wasserstofflamme in Berührung mit Natriumverbindungen das Na-

triumspectrum giebt, so leitete ich über Natron in einer rothglühenden Porcellanröhre Wasserstoff, erhielt aber kein Spectrum, wahrscheinlich weil diese Reduction erst bei höherer Temperatur stattfindet.

Nach diesen Versuchen kann man die chemische Verwandtschaft der einfachen Körper zu einander bei der Temperatur der Sonnenatmosphäre spectralanalytisch ermitteln. Würde man z. B. das Spectrum einer Chlorverbindung eines Metalls der alkalischen Erden in dem Sonnenlichte beobachten, so würde man daraus schliessen müssen, daß dieses Metall bei einer solchen Temperatur grössere Verwandtschaft zum Chlor hat als Natrium und Kalium, da diese als Metalle in der Sonnenatmosphäre enthalten sind. Und auch umgekehrt wird man von den chemischen Verbindungen, die in der Sonnenatmosphäre vorhanden sind, auf die Temperatur letzterer schliessen können, wenn wir je im Stande seyn werden, eine derselben sich nähernde Temperatur zu erreichen.

Aus der Thatsache, daß Natrium als Metall in der Sonnenatmosphäre vorkommt, folgt, daß kein freier, elektro-negativer Körper wie Sauerstoff, Schwefel usw. in der Sonnenatmosphäre enthalten ist, und nicht einmal soviel von denselben, um alles Natrium zu binden. Daraus ergiebt sich, daß alle Metalle, die durch Natrium aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, in der Sonnenatmosphäre unverbunden enthalten sind.

Chlor, Brom, Iod, Phosphor usw. werden sich vielleicht durch die neuen Spectra in der Sonnenatmosphäre nachweisen lassen.

Andrerseits läßt sich aber aus der Abwesenheit der Linien eines Metalles im Spectrum des Sonnenlichtes nicht auf die Abwesenheit desselben in der Sonnenatmosphäre schliessen; denn es können Metalle, wie z. B. Lithium, mit einem einfachen Körper verbunden in der Sonnenatmosphäre vorhanden seyn, ohne daß diese Verbindung ein Spectrum zu geben brauche.

Es sind in der letzten Zeit mehrere neue Linien in den

Spectren aufgefunden worden, zu denen man die einfachen Körper nicht hat finden können. Es ist wohl wahrscheinlich, daß sich solche Linien auf Verbindungen erster Ordnung der bekannten Metalle werden zurückführen lassen. Es kann hier natürlich nicht vom Caesium und Rubidium die Rede seyn, durch deren epochemachende Entdeckung Bunsen ein neues Feld der Wissenschaft eröffnet hat, da diese Metalle und ihre Verbindungen von demselben untersucht worden sind.

Berlin, im März 1862.

---

*XII. Vorläufige Mittheilung über das Durchbrechen von Glas mittelst Reibungselektricität;
von W. Holtz in Berlin.*

Durch die überraschenden Leistungen der Ruhmkorff'schen Inductions-Apparate hat das Durchbrechen von Glas mittelst Elektricität ein neues wissenschaftliches Interesse gewonnen. Da die Bedingungen, unter welchen dasselbe erfolgt, noch nicht genügend bekannt sind, so hielt ich diesen Gegenstand einer speciellen Untersuchung werth. Hierzu schien mir indessen die Reibungselektricität, weil sie eine größere Mannigfaltigkeit der hier voraussichtlich obwaltenden Verhältnisse darbietet, ein geeigneteres Mittel.

Bedeutende Glasdicken sind bisher, so viel ich weiß, mittelst Reibungselektricität nicht durchbrochen worden¹⁾. Einige Versuche, welche ich zu diesem Zweck mit der Batterie anstellte, zeigten mir auch bald, daß mit gebundener Elektricität dies nicht zu erreichen sey. Günstigeren Er-

1) Durch die Güte des Hrn. Prof. Poggendorff habe ich erfahren, daß Kortum (Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte von Lichtenberg; Bd. VII (1791) St. 2 S. 5) Glasplatten bis $\frac{1}{2}$ " Dicke mittelst des elektrischen Funkens durchbrochen hat.