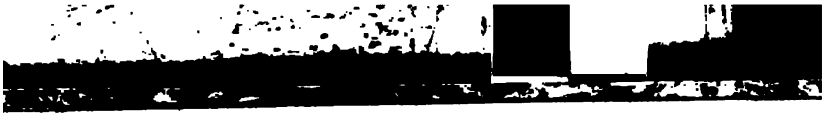
ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CIX.

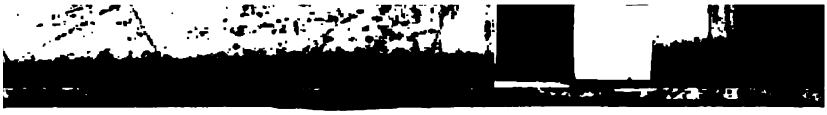


ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CIX.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZEHNTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND NEUNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND FÜNF UND ACHTZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN UND EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

(*Geschlossen am* 12. *Januar* 1860.)

Seite

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 27. *Februar* 1860.)

Seite

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 28. *März* 1860.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 27. *April* 1860.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Sondhaufs, Fig. 1, S. 6 u. 443; Fig. 2, S. 4; Fig. 3, S 9; Fig. 4, S. 31; Fig. 5, S. 458; Fig. 6, S. 467. — Melde, Fig 7ᵃ, S. 45; Fig. 7ᵇ, S. 46; Fig. 8, S. 50; Fig. 9, S. 51; Fig. 10, S. 52; Fig. 11, 12, 13, S. 53; Fig. 14, S. 55; Fig. 15ᵃ, 15ᵇ u. 16, S. 56; Fig. 17, S. 58. — Lamont, Fig. 19 u. 20, S. 80; Fig. 21, S. 81.

Taf. II. — Melde, Fig. 1, S. 194; Fig. 2, S. 198; Fig. 3, S. 202; Fig. 4 u. 5, S. 203; Fig. 6, S. 214. — Zöllner, Fig. 7, S. 256; Fig. 8, 9 u. 10, S. 257; Fig. 11, S. 258; Fig. 12 u. 13, S. 259; Fig. 14, S. 262. — Karsten, Fig. 15, 16 u. 17, S. 518. — Melde, Fig. 18 u. 19, S. 148.

Taf. III. Kirchhoff, Fig. 1, S. 276; Fig. 2 u. 3, S. 279; Fig. 4, S. 284. Scacchi, Fig. 5, S. 366; Fig. 6 u. 7, S. 367; Fig. 8 u. 9, S. 369; Fig. 10 u. 11, S. 371; Fig. 12 u. 13, S. 372; Fig. 14, 15 u. 16, S. 373. — Bothe, Fig. 17 u. 18, S. 384.

Taf. IV. — Karsten, Fig. 1 u. 2, S. 643; Fig. 3 bis 7, S. 645.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von H. Knoblauch, Bd. CVIII.

S. 614 Z. 10 v. o. lies: 2°,5 statt: 0°,5

S. 615 Z. 9 v. o. lies: der statt: des

Zum Aufsatz von F. Eisenlohr, Bd. CIX.

S. 217 Z. 9 v. u. lies: höheren statt: höhere

S. 230 Z. 10 v. u. lies:

$$s^2 A_0 = ([u^2 \ldots\ldots] A_0 + 2uv(\pi^2)_0 B_0 + 2uw(\nu^2)_0 C_0) D$$

S. 240 u. 241 lies dreimal: Linie H statt: Linie M

S. 241 lies: darstellen statt: darstellte

1860. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CIX.

I. *Ueber die chemische Harmonika;*

vom Dr. Sondhaufs,
Director d. Realschule zu Neifse.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Progrm. dieser Schule.)

Seit der im Jahre 1777 von Higgins gemachten Beobachtung, dafs ein Ton entsteht, wenn man über das Flämmchen des aus einer engern Röhre strömenden Wasserstoffgases ein weiteres Rohr oder einen Glaskolben stülpt, ist dieser interessante Versuch, dessen einfacher Apparat den Namen der chemischen Harmonika erhalten hat, ein beliebter Kollegien-Versuch geworden, der von allen Physikern und Chemikern unendlich oft wiederholt worden ist. In der der Entdeckung dieser eigenthümlichen Tonerzeugung zunächstliegenden Zeit ist dieselbe auch mehrfach einer Untersuchung gewürdigt worden; namentlich haben sich, wie ich aus Muncke's Bearbeitung des bezüglichen Artikels in Gehler's physikalischem Wörterbuche ersehe, Mussin Puschkin, Scherer, Chladni, de la Rive, Pictet, Brugnatelli, Zenneck und Faraday damit beschäftigt. In neuester Zeit ist durch die Beobachtungen von Schaffgotsch [1]) das Interesse für die Erscheinungen der chemischen Harmonika wieder lebhaft erregt und von Tyndall derselbe Gegenstand studirt und dessen Kenntnifs durch die Angabe einer Reihe schöner Versuche bereichert worden [2]).

1) Diese Ann. d. Physik u. Chemie, Bd. C, S. 352 u. Bd. CI, S. 471.
2) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Physik etc. von Herm. Kopp und Heinr. Will. 1857, S. 100. Ich kenne von Tyndall's Arbeit nur, was in dem Referate des Jahresberichts angegeben ist, hoffe

Trotz der vielfachen Wiederholung des Versuchs und der von den bewährten Forschern angestellten Untersuchungen sind vielleicht gerade wegen der aufserordentlichen Einfachheit des Apparats und wegen des sichern Gelingens des leichten Experiments die bei der Erscheinung stattfindenden Umstände noch nicht vollständig in Betracht gezogen worden, insbesondere sind die Bedingungen, unter welchen der Ton der Harmonika ausbleibt, noch nicht ermittelt. Die wichtigsten Resultate, welche sich aus den bisherigen Untersuchungen ergeben haben, dürften in Kürze die folgenden seyn:

1. Nach Faraday ist die Flamme des Wasserstoffgases zur Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika am geeignetsten, aber auch andere rasch verbrennende Gase oder Dämpfe, z. B. Kohlenoxydgas etc., rufen die Erscheinung hervor.

2. Der durch die Flammen in Oscillation versetzte tönende Körper ist, nach Chladni, nicht das Gefäfs oder die Röhre, worin die Flamme brennt, sondern die darin enthaltene Luftsäule, welche wie in einer Pfeife nach den bekannten Schwingungsgesetzen oscillirt und denselben Ton erzeugt, welcher durch Anblasen des Gefäfses oder der Röhre erhalten wird.

3. Die Entstehung des Tons der chemischen Harmonika ist, wie aus den interessanten Versuchen von Schaffgotsch folgt, mit Oscillationen der Flamme verbunden, welche den Gasausflufs verzögern: und Lufterschütterungen oder geeignete Schwingungen, welche von einer anderweitigen Schallquelle herrühren, haben auf die Erregung oder Verstärkung der Oscillationen der Flamme solchen Einflufs, dafs sie dieselben zugleich mit dem Tone der Harmonika

jedoch, dafs meine Arbeit nicht überflüssig geworden ist. [Zu den neuern Arbeiten über diese Gegenstände gehören auch noch die Aufsätze des Hr Prof. Schrötter (Sitzungsberichte d. Wien. Akad. Bd. XXIV (1857) S. 18), der HH. J. Grailich und E. Weifs (Ebendaselbst Bd. XXIX (1858) S. 271, u. der HH. G. Peterin u. E. Weifs (Ebendaselbst Bd. XXXII. (1858) S. 68. — (*P.*)].

hervorrufen oder so heftig machen, das die Flamme in vielen Fällen erlischt.

Ich habe mich seit der Zeit, wo ich anfing, mich mit Physik zu beschäftigen, für die Erscheinungen der chemischen Harmonika interessirt, und mich hauptsächlich bemüht, einen Zusammenhang zwischen dieser räthselhaften Tonerzeugung und den übrigen bekannten Mitteln zu finden, wodurch Töne hervorgerufen werden. Die zu diesem Zwecke von Zeit zu Zeit angestellten Versuche, welche leider von andereu Geschäften und Arbeiten immer zurückgestellt und unterbrochen wurden, führten allerdings zu mehreren Beobachtungen, welche für die Erklärung der Erscheinung erheblich zu seyn schienen; doch verschob ich die Veröffentlichung derselben, da ich erst den Zusammenhang zwischen den einzelnen Thatsachen finden und, nach dem Abschlusse der Untersuchung, in zusammerhängender Darstellung wo möglich das Räthsel des Phänomens lösen wollte. Bei dem neuerdings für den Gegenstand erwachten Interesse glaube ich jedoch mit der Veröffentlichung meiner Untersuchung, so weit dieselbe bei der letzten Wiederaufnahme der Versuche gediehen ist, nicht länger zögern zu dürfen, weil mir sonst das Vergnügen, zur Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung einen Beitrag zu liefern, leicht entzogen werden könnte.

1. Die Einrichtung meines Apparats und zum Theil auch der Verlauf meiner Versuche war durch den Umstand bedingt, dafs mir Steinkohlen-Gas nicht zur Disposition stand. Ich wendete daher, wie es vor Einrichtung der Gasbereitungs-Anstalten zur Strafsenbeleuchtung allgemein geschah, zur Construction der chemischen Harmonika Wasserstoff bei meiner Untersuchung an, und habe nur der Vergleichung wegen einige Versuche mit anderen Gasen angestellt. Die Einrichtung des Apparats war demnach bei den meisten Versuchen im Wesentlichen die von den ersten Beobachtern der Erscheinung getroffene. Das Gas wurde in Flaschen von verschiedener Gröfse und Gestalt aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch engere

Röhren, welche mit passenden Korken auf den Hals der Flaschen gesetzt wurden, ins Freie geleitet. Ueber die Flamme des aus dem Ausflufsrohre oder Brennrohre tretenden Gases wurden die zur Tonerzeugung erforderlichen Röhren aus freier Hand gehalten. In der Regel war ein Trichterrohr durch den Kork bis auf den Boden der Flasche hinab geführt, durch welches von Zeit zu Zeit das zur Unterhaltung oder Beschleunigung der Gasentwicklung erforderliche Quantum Schwefelsäure nachgegossen wurde. In Fig. 2, Taf. I ist ein solcher Apparat dargestellt. Ich habe sehr grofse und auch kleine Gasentwicklungs-Flaschen bis zu 54 Cubik-Centimeter Inhalt herab angewendet. Die besten Dienste hat mir eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche von ungefähr 1600 Cubik-Centimeter Inhalt geleistet; der eine Hals trug die Trichterröhe, in die beiden andern wurden mit passenden Korken zwei Ausflufsröhren gesetzt, so dafs ich zwei Gasflämmchen zu gleicher Zeit oder abwechselnd benutzen und ihr Verhalten bei der Erzeugung des Tons der Harmonika unter übrigens gleichen Umständen vergleichen konnte. Wollte ich blofs mit einer Flamme experimentiren, so stülpte ich über das Ausflufsrohr der anderen ein kurzes Gummirohr, dessen oberes Ende durch eine zugeschmolzene kurze Glasröhre verstopft war.

Es dürfte hier der geeignetste Ort für ein Paar Bemerkungen über das Verhalten von zwei solchen combinirten Flammen seyn. Hält man über jede derselben eine Röhre, so entstehen zwei im Allgemeinen von einander unabhängige Töne, die je nach den Dimensionen der Röhren gleich oder verschieden sind; [1]) wird blofs eine von den Flammen

1) Es dürfte diese Einrichtung zur Darstellung des Tartinischen Tons bei physikalischen Vorträgen zu empfehlen seyn. Ich habe diesen Combinationston nie so deutlich gehört als bei meinen jetzigen Versuchen, wenn ich zwei Röhren, deren Töne um eine Terz, Quarte oder Quinte von einander entfernt waren, über die beiden Flammen hielt. Auch das unter dem Namen der Schwebungen bekannte Zusammenwirken der Schallwellen von etwas verschiedener Geschwindigkeit zeigte sich sehr schön, wenn ich Röhren, die um einen halben Ton oder darunter verschieden waren, über die beiden Flammen hielt.

zur Erzeugung des Tons in einer Röhre benutzt, während die andere frei brennt, so wird diese in dem Augenblicke, wo der Ton anspricht, jedesmal merklich gröfser, und schwindet, wenn man den Ton aufhören läfst, wieder auf die frühere Ausdehnung zusammen. Eine andere Bewegung als die mit der Veränderung der Gröfse verbundene habe ich an dieser freien Flamme nie bemerkt, namentlich habe ich unter den angegebenen Umständen nie eine Oscillation derselben, welche mit einer Gestaltsveränderung oder mit einem selbstständigen Tönen [1]) verbunden gewesen wäre, beobachtet. Von diesem Verhalten der Wasserstoff-Flammen, auf welches ich bei meiner Einrichtung des Apparats sehr bald aufmerksam werden mufste, schlofs ich auf eine während des Tönens eintretende Verzögerung des Gasausflusses aus der anderen Röhre, welche nur durch die Oscillation, nicht blofs der Flamme, sondern der ganzen in dem Ausflufsrohre enthaltenen Gassäule herbeigeführt werden konnte. Diese Ansicht, welche mich bei meiner weitern Untersuchung leitete, ist seit der Zeit durch die von Schaffgotsch bekannt gemachten Versuche bestätigt worden, welche mit viel eleganteren Apparaten über das Verhalten der Flammen des Steinkohlen-Gases angestellt worden sind.

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas aus den beiden in die Hälse der Gasentwicklungsflasche gesetzten Röhren fliefst, ist, wie man nach der Gröfse der Flammen urtheilen kann, selten vollkommen gleich. Nur wenn die beiden Ausflufsröhren von gleicher Länge oder Weite sind, halten sich die beiden Gassäulen oder Gasströme dem Widerstande der Luft gegenüber das Gleichgewicht und bilden gleiche Flammen; aber selbst in diesem Falle begünstigt bei mäfsiger Gasentwicklung die durch das Anzünden des einen Gasstroms entstandene Temperaturerhöhung die Ausflufs-Geschwindigkeit desselben in dem Grade, dafs aus der andern Röhre manchmal kein Gas ausfliefst. Haben die Ausflufsröhren verschiedene Länge, oder ist ihre Mündung nicht

1) Die Wasserstoff-Flammen tönen manchmal, ohne dafs eine Röhre über sie gehalten wird.

gleich weit, so sind auch ihre Flammen ungleich; und wird die Gasentwicklung schwächer, so erlischt die kleinere Flamme, welche sich an dem kürzern, respective dem engern Ausflufsrohre befindet, während die andere Flamme lebhaft fortbrennt, ja sogar etwas gröfser wird. Es fliefst jetzt nur noch aus dem einen Rohre Gas aus, während durch das andere Luft in die Flasche hinab sinkt, wie sich daraus ergiebt, dafs die noch fortbrennende Flamme jedesmal augenblicklich kleiner wird, wenn man die Mündung des andern Rohrs mit dem Finger verschliefst, und wieder wächst, wenn man den Finger wegnimmt. Man darf daher nach dem Erlöschen der einen Flamme die andere bei derselben langsamen Gasentwicklung nicht zu lange fortbrennen lassen, ohne das nicht gebrauchte Ausflufsrohr zu verschliefsen, weil das Eindringen der Luft eine Störung der Versuche herbeiführt. Eine Explosion ist übrigens nicht leicht zu fürchten, da eine stärkere Mischung des Gases mit Luft, bevor sie gefährlich wird, sich vorher durch einen singenden Ton verräth, den die Flamme erzeugt, ohne dafs eine Röhre über dieselbe gehalten wird. Zuletzt erlischt die Flamme in der Regel von selbst, ohne dafs eine Explosion erfolgt; dieselbe tritt aber ein, wenn man jetzt die Flamme wieder anzündet.

Eine solche Woulfe'sche Flasche reicht bei den meisten mit Wasserstoffgas anzustellenden Versuchen aus. In den Fällen, wo die Ausströmung des Gases nach Belieben rasch regulirt werden mufste, und zu Experimenten mit einigen anderen brennbaren Gasen habe ich einen gasometerähnlichen Apparat benutzt, welcher zu dem vorliegenden Zwecke geeigneter als die gebräuchlichen Gasometer zu seyn scheint. Er besteht (Fig. 1, Taf. I) aus einer mit zwei Hälsen versehenen 20^{ctm} hohen und 13^{ctm} weiten gläsernen Flasche *A* von ungefähr 2300 Cubik-Centimeter Inhalt und einem auf einem 36^{ctm} hohen dreibeinigen Schemel stehenden Wasser-Reservoir *B*. Der eine in der Mitte befindliche Hals der zur Aufnahme des Gases bestimmten Flasche trägt das bei den beabsichtigten Experimenten anzuwendende Ausflufs-

rohr *CC*; in den andern Hals sind mittelst eines zweimal durchbohrten Pfropfens zwei Röhren eingesetzt. Die eine derselben *dd*, welche unter dem Pfropf nur wenig hervorragt und über demselben nach der Seite gebogen ist, dient als Gaszuleitungsrohr und wird durch ein Gummirohr mit dem Gasentwicklungs-Apparate verbunden; die andere *eee* geht senkrecht bis auf den Boden der Flasche hinab und ist bestimmt, nicht nur beim Einfüllen des Gases durch eine Hebereinrichtung das Wasser aus der Flasche zu entfernen, sondern auch während der mit der Flamme anzustellenden Experimente das zum Austreiben des Gases nothwendige Wasser aus dem höher stehenden Behälter in die Flasche fliefsen zu lassen. Um beide Zwecke bequem zu erreichen, ist die senkrechte über den Pfropf etwa 5^{ctm} hervorragende Röhre mit einer rechtwinklig angesetzten Seitenröhre *f* von 5^{ctm} Länge versehen, an welche durch eine Gummiröhre eine am untern Ende aufwärtsgebogene Glasröhre *g*, der zweite Schenkel des Hebers angefügt ist. Das obere Ende der senkrechten Röhre wird mit dem Ausflufsrohre des Wasserbehälters ebenfalls durch eine Kautschukröhre *hh* in Verbindung gesetzt. Der Zuflufs oder Abflufs des Wassers wird mit zwei Quetschhähnen *i* und *k* regulirt, welche an den Kautschukröhren angebracht sind.

Die Versuche gehen mit diesem Apparate sehr bequem und sicher von Statten. Ist die Flasche sowie das Heberrohr mit Wasser gefüllt und der weitere Wasserzuflufs durch den Quetschhahn abgeschnitten, so wird der Gasentwicklungs-Apparat in Thätigkeit gesetzt. Das Gas entweicht anfänglich durch das noch offene auf dem mittlern Halse der Flasche befindliche Ausflufsrohr und kann bei seinem Austreten probirt werden. Hierauf schliefst man das Ausflufsrohr mit einer aus einem Stück Gummirohr gefertigten Kappe und öffnet den an dem längern und äufsern Schenkel des Hebers angebrachten Quetschhahn, um das Wasser vor dem eintretenden Gase ausfliefsen zu lassen. Ist die Flasche mit Gas gefüllt, so wird der Gasentwicklungs-Apparat entfernt und das Gummirohr an der Gaszuleitungs-

röhre eben so wie die Heberröhre durch Quetschhähne geschlossen. Hierauf kann man die Gummikappe von dem Ausflufsrohre abnehmen, aus dem Reservoir Wasser zufliefsen lassen, das austretende Gas anzünden und die Versuche beginnen.

Obwohl man mit einem Mohr'schen Quetschhahne den Wasserzuflufs aus dem Reservoir in die Flasche recht gut reguliren kann, so war für meine Zwecke die Operation mit einem Quetschhahn nach Bunsen's Construction noch bequemer und feiner. Ich habe daher die Gummiröhre, welche das Ausflufsrohr des Wasser-Reservoirs mit dem senkrechten Rohr der Gasometerflasche verbindet, mit einem Bunsen'schen Quetschhahn versehen, und denselben bei den Experimenten zur Regulirung der Flamme angewendet. Durch die feine Bewegung der Schräubchen des kleinen sinnreichen Instruments läfst sich der Wasserzuflufs und durch denselben der Gasausflufs so genau und sicher reguliren, dafs man die Flamme in jeder beliebigen Gröfse ruhig und gleichmäfsig brennend lange Zeit erhalten kann [1]).

2. Da ich bei meinen Versuchen von der Ansicht ausging, dafs die Entstehung und Beschaffenheit des Tons der chemischen Harmonika von der Oscillation des in dem Ausflufs-Rohre befindlichen Gases abhängig sey, so war die Einrichtung so getroffen, dafs das Brennrohr oder Ausflufsrohr von der Gaszuleitung scharf zu unterscheiden war, dagegen mit dem Gasvolumen in der Flasche in unbehinderter Verbindung stand. Deshalb war auch der den Gasausflufs regulirende Hahn bei der Gasometerflasche nicht in dem

1) Ich kann diese Gasometereinrichtung, welche sich eben so gut in gröfserem Maafsstabe ausführen läfst, auch für chemische Zwecke empfehlen. Metall ist dabei gänzlich vermieden. Die Füllung ist sehr bequem und geht, wenn man die bekannten statischen Gesetze beachtet, schnell und sicher von Statten. Die Quetschhähne schliefsen vortrefflich und lassen sich bequemer handhaben als die manchmal undicht oder unbeweglich werdenden metallenen Hähne. Aufserdem kann man, da das Gas nicht durch das Wasser geht, sondern mit demselben nur an der Oberfläche in Berührung kommt, auch mit Gasen operiren, welche vom Wasser absorbirt werden, z. B. mit Cyangas, Schwefelwasserstoff etc.

Ausflufsrohre angebracht. Die Anwendung von Brennröhren von verschiedener Länge und Weite unter übrigens gleichen Umständen schien das geeignetste Mittel zu seyn, um den Einflufs der ausströmenden Gassäule zu ermitteln. Ich wendete dazu ausschliefslich Glasröhren an, theils weil gläserne Brennspitzen der schlechten Wärmeleitung wegen besonders geeignet sind, theils weil ich dieselben am bequemsten in gehöriger Anzahl und in der gewünschten Gestalt selbst anfertigen konnte. Die Ausflufsröhren wurden gröfstentheils an ihrer Mündung verengt und zwar entweder durch stumpfes Zusammenschmelzen vor der Glas-Bläserlampe, oder indem das Ende der Röhre in einen Faden ausgezogen wurde. Schneidet man den Faden ab, so entsteht eine kegelförmige Spitze, die zur Erzeugung der Töne sehr geeignet ist. Der Umstand, dafs diese dünnen Glasspitzen durch die Hitze der Gasflammen glühend werden, ist einerseits nützlich, weil die oscillirende Flamme nicht so leicht erlischt, bringt aber anderseits den Nachtheil mit sich, dafs die Mündung durch Zusammenschmelzen etwas kleiner wird, wodurch allerdings während der Experimente eine Aenderung der Umstände eintritt. Ich habe die Versuche mit Brennröhren von sehr verschiedenen Dimensionen angestellt, theils mit engen Glasfäden, die nur einige Centimeter lang waren, theils mit 4 bis 5 Millim. weiten Glasröhren bis zur Länge eines Meters. Auch die Gestalt der Röhren habe ich bei einigen Versuchen geändert, indem ich am obern oder untern Ende des Ausflufsrohrs eine Kugel ausblies. Solche Brennröhren, wie in Fig. 3, Taf. I *a* und *b*, sind ebenfalls zur Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika vollkommen geeignet.

Die zur Vervollständigung der chemischen Harmonika erforderlichen Röhren, die ich tönende Röhren oder Klang-Röhren nennen will, waren gröfstentheils Papprohren, welche ich in ähnlicher Weise, wie die Feuerwerker bei der Verfertigung der Hülsen zu den Raketen verfahren, anfertigte, indem ich mit Leim bestrichene grofse Papierbogen über hölzernen Cylindern von verschiedenem Durchmesser

zusammenrollte. Diese cylindrischen Röhren wurden in geeigneter Länge geschnitten und bildeten, auf die einzelnen Töne der Tonleiter gestimmt, einen Satz, der drei vollständige Octaven enthielt und von dem eingestrichenen *c* bis zum viergestrichenen *c* und darüber hinausreichte. Die Röhren hatten einen Durchmesser von 1 bis 4^{ctm}. Aufserdem liefs sich eine 72^{ctm} lange und 3,6^{ctm} weite Röhre, welche angeblasen das kleine *b* angab, mit zwei andern etwas weitern Röhren zusammensetzen und zusammenschieben, so dafs ich dadurch Röhrenlängen erhielt, deren Töne die kleine Octave ausmachten und in die grofse Octave hinüberreichten. Noch längere Röhren setzte ich aus einzelnen 7^{ctm} weiten Stücken dadurch zusammen, dafs ich die einzelnen Röhrenstücke, welche bis 65^{ctm} lang waren, in nur wenig weitern kurzen hölzernen Hohlcylindern, die inwendig beledert waren, winddicht zusammensteckte. Zwei dieser Röhrentheile waren zum Uebereinanderschieben eingerichtet. Ich konnte auf diese Weise Röhren zusammensetzen, welche mehrere Meter lang waren. Auch einige Glasröhren, welche zur Beobachtung des Orts und der Gestalt der Flamme geeigneter als Papprohren sind, wurden bei den Versuchen gebraucht. Drei derselben, welche eine Länge von resp. 114,5, 97,5 und 59,5^{ctm} und eine Weite von ungefähr 1,6 bis 2^{ctm} hatten und die Töne d^0, f^0 und d^{1} [1]) angaben, versah ich, um den Ort der Flamme bequem und sicher beobachten zu können, mit einem Maafsstabe, indem ich

1) Ich bezeichne die Töne der kleinen Octave mit dem Exponenten ^{0}, die Töne der aufeinander folgenden höheren Octaven mit den Exponenten ^{1}, ^{2}, ^{3}, ^{4} und die tieferen Octaven mit negativen Exponenten, so dafs z. B. d^3 das dreigestrichene, d^0 das kleine, d^{-1} das grofse und d^{-2} das 16füfsige *d* bedeutet. Es giebt also der positive oder negative Exponent an, in die wievielte Octave über oder unter der kleinen Octave der bezeichnete Ton gehört. Denkt man sich zu dem Exponenten die Wurzel 2, so dafs z. B. a^3, g^{-1}, c^{-3} bedeutet $a \cdot 2^3$, $g \cdot 2^{-1}$, $c \cdot 2^{-3}$, so drücken diese Ausdrücke wirklich die Schwingungszahlen der bezeichneten Töne aus, wenn man die als Namen der Töne gebrauchten Buchstaben zur Bezeichnung der Schwingungszahlen der Töne aus der kleinen Octave gebraucht.

einen schmalen in Centimeter getheilten Papierstreifen der Länge nach auf dieselben klebte. Kleinere Glasröhren von verschiedener Länge und Weite, deren Töne in die drei- und viergestrichene Octave gehörten, waren aufserdem noch hinreichend vorhanden.

3. Wenn man den Versuch der chemischen Harmonika mit verschiedenen Apparaten, also mit Flammen, die aus Brennröhren von verschiedenen Dimensionen hervortreten, und mit darüber gehaltenen Röhren von verschiedener Gröfse anstellt, so fällt selbst bei einer oberflächlichen Betrachtung der Erscheinung ein verschiedenes Verhalten der Flammen zu einzelnen Röhren ins Auge. Manche Röhren sprechen schon leicht und schön an, wenn man sie kaum über die Flamme gebracht, andere mufs man tief herunter senken, so dafs die Flamme ziemlich in der Mitte der Röhre brennt, ehe der Ton anspricht. Der Ton ist manchmal voll und kräftig, wohlklingend und rein, in anderen Fällen ist er schwach und klanglos, oder schnarrend und stofsend. Oft gelingt es nur Flageolettöne aus Röhren zu erhalten, die mit anderen Flammen ihren Grundton vortrefflich erzeugen; nicht selten sprechen die Röhren gar nicht an.

Diese negative Seite der Erscheinung schien mir besonders wichtig zu seyn, und ich habe daher die Umstände zu ermitteln gesucht, unter welchen der Versuch nicht gelingt. Man darf jedoch, wie ich hervorheben mufs, nicht zu rasch über das Nichtansprechen des Tons entscheiden; denn oft gelingt es anfänglich nicht, eine Röhre zum Tönen zu bringen, mit welcher später, ohne dafs man in der Einrichtung des Apparats irgend eine Aenderung vorgenommen hat, das Experiment sicher gelingt. Sind nämlich die Bedingungen, von welchen die Erscheinung abhängt, beinahe vorhanden, so reicht oft ein nicht bemerkbarer oder nicht beachteter Umstand hin, das vorher negative Resultat in ein positives zu verwandeln. Aeufsere Einwirkungen, z. B. die von einem gesungenen oder auf einem musikalischen Instrumente angegebenen Ton verursachten Luftschwingungen reichen oft hin, eine nicht ganz zweckmäfsig zusammen-

gesetzte chemische Harmonika zum Tönen zu bringen. Der erregende Ton mufs jedoch nach F. G. Schaffgotsch [1]) mit dem Tone der Röhre übereinstimmen, oder zu demselben in einem einfachen Verhältnisse stehen, am besten in dem der Octave. Aehnlichen Einflufs hat nach demselben Beobachter die durch Fächeln mit der Hand über der Mündung der Röhre verursachte Luftbewegung. Ich kann zwei andere Hülfsmittel für die Tonerzeugung der chemischen Harmonika, die mir bei meinen Versuchen sehr nützlich gewesen sind, als sehr bequem und wirksam empfehlen. Sind nämlich die Bedingungen für die Erzeugung des Tons nicht ganz vorhanden, so gelingt es, denselben hervor zu locken, wenn man von Weitem über das obere oder untere offene Ende der Röhre leicht hinwegbläst, etwa wie wenn man einen leichten Gegenstand fortblasen will. Der erzeugte Ton ist hell und kräftig und mit dem schwachen und heisern Tone, den man durch Hinwegblasen über eine Röhre erhält, nicht zu verwechseln. Die Wasserstoff-Gasflamme erlischt, wenn man vorsichtig bläst, nicht leicht und zeigt, wenn man die untere Mündung der Röhre anbläst, ein eigenthümliches Verhalten, indem sie sich in Folge des Luftzuges nach unten über die Ausflufsröhre überstülpt und so gewissermafsen nach unten brennend zittert. Wenn man mit Kohlenwasserstoff experimentirt, so ist diese Hülfe nicht immer anzuwenden, weil die Flämmchen von diesem Gase für jede Luftbewegung viel empfindlicher sind und sehr leicht auslöschen. Das andere, auch hier anwendbare Hülfsmittel besteht in der Erschütterung der Röhre, welche man durch leichtes Klopfen erregt. Ist die Tendenz zur Entstehung des Tons vorhanden, so hört man auf jeden Schlag, den man mit dem Finger oder einem leichten Gegenstand auf die über die Flamme gehaltene Röhre ausführt, ein Nachklingen des Tones, welcher entstehen soll. Die Papprohren machen, wenn man unter günstigen Umständen an sie klopft, den Eindruck, als wenn sie elastisch wären und den Klang verursachten. Aus dem Nachklingen entsteht,

1) Pogg. Ann. Bd. CI, S. 479.

wenn man die Schläge rasch wiederholt, der Ton der Harmonika, der, einmal entstanden, sehr oft selbstständig fortdauert. Dasselbe gilt auch von dem durch Blasen erregten Tone, welcher jedoch oft, so kräftig er auch seyn mag, zugleich mit der durch das Anblasen gewährten Hülfe aufhört. Dieser Fall tritt hauptsächlich bei auf diese Weise erzeugten hohen Tönen ein.

Wenn man unter sorgfältiger Anwendung der erwähnten die Tonerzeugung befördenden Hülfsmittel über einer allmählich vergröſserten oder verkleinerten Flamme mit einer Röhre vergeblich experimentirt hat, so darf man annehmen, daſs diese Flamme nicht geeignet sey, die in dieser Röhre enthaltene Luftsäule in Schwingung zu versetzen und den derselben zukommenden Ton zu erzeugen. Sind sehr viele Röhren von den verschiedensten Dimensionen ohne Erfolg mit einer Flamme probirt worden, so scheint der Schluſs gerechtfertigt zu seyn, daſs unter den vorhandenen Umständen der Ton der chemischen Harmonika überhaupt nicht entsteht. Auf diese Weise habe ich die Ueberzeugung gewonnen, daſs äuſserlich durchaus zweckmäſsig erscheinende Flammen von Wasserstoffgas und schwerem Kohlenwasserstoff zur Erzeugung von Tönen ungeeignet seyn können, und daſs auch die zur Tonerzeugung geeigneten Flammen gewisse Töne von bestimmter Höhe nicht hervorrufen.

4. Die Hauptbedingung für die Erzeugung des Tons ist nach meiner oben ausgesprochenen Ansicht nicht vorhanden, wenn die in der Ausfluſsröhre enthaltene Gassäule zu oscilliren gehindert wird. Um dafür einen Beweis zu liefern, habe ich folgende, wie ich glaube, entscheidende Versuche gemacht.

Ich füllte Ausfluſsröhren, welche sich schon als zur Erzeugung des Tons geeignet bewährt hatten, mit baumwollenem Lampendochte, welches ich von unten in die Röhre hineindrehte. Setzt man eine solche Röhre auf den Hals der Gasentwicklungs-Flasche, so dringt das Gas trotz der dichten Stopfung durch die engen Canäle zwischen den Fäden mit hinreichender Gesshwindigkeit und bildet angezün-

det über der Mündung der Spitze eine Flamme, welche sich dem Ansehen nach von der aus dem nicht gestopften Rohre hervortretenden nicht unterscheidet. Die Flamme ist je nach der Lebhaftigkeit der Gasentwicklung auch grofs oder klein, erregt aber in keiner der darüber gehaltenen Röhren den Ton. Man kann sogar die Stopfung etwas zurückziehen, so dafs unter der Mündung der Spitze eine kurze Gassäule vorhanden ist, ohne dafs die Flamme die Eigenschaft, den Ton zu erregen, erhält. Wird der freie Raum in der Ausflufsröhre, wenn man die Stopfung allmählich zurückzieht, hinreichend grofs, so entstehen zuletzt die Töne; dieselben sind aber andere als die, welche man erhält, wenn man die Stopfung ganz herausnimmt.

Hiernach war auch zu erwarten, dafs die Reibung, welche das Gas beim Durchgange durch sehr enge Ausflufsröhren erfährt, der Tonerregung durch die Flamme hinderlich seyn würde. Deshalb wurde eine 29,5^{ctm} lange und etwa ein Millimeter weite Thermometerröhre als Ausflufsröhre benutzt und mit einem Kork in den Hals der Gasentwicklungsflasche gesetzt. Bei einem, wie am Stande der Flüssigkeit in der Trichterröhre zu erkennen war, gröfserem Drucke des Gases im Innern der Flasche, strömte dasselbe doch mit der erforderlichen Geschwindigkeit durch den engen Canal und bildete eine ruhig brennende Flamme, die zur Erzeugung des Tons geeignet schien, denselben aber mit keiner der vielen mit ihr versuchten Röhren erregte. Die Flamme hat über dem dicken Thermometerrohre allerdings ein anderes Ansehen als über Spitzen von dünnem Glase; denn sie breitet sich über dem stumpf abgebrochenen Ende sehr aus, scheint auf der End-Fläche aufzusitzen und hat die Gestalt eines stumpfen Kegels von geringer Höhe, während sie sonst mehr länglichrund ist und über den Ausflufsspitzen sich frei erhebt. Dafs solche Flammen den Ton dennoch erregen können, ergab sich aus einem weiter unten anzuführenden Versuche. Um bei Anwendung von sehr engen Ausflufsröhren dennoch Flammen von der gewöhnlichen Gestalt prüfen zu können, habe ich einige Versuche

angestellt, bei welchen Glasfäden von verschiedener Länge als Ausflufsröhren dienten. Hierdurch wurde noch der Vortheil erlangt, dafs das Verhalten der Flamme mit sehr kleinen und engen Röhrchen untersucht werden konnte.

Ein 10^{ctm} langer und von Aufsen gemessen nicht ganz 1^{mm} dicker Faden, welcher dünn im Glase war, wurde mit einem Pfröpfchen in ein 5^{ctm} langes und 6^{mm} weites Glasrohr gekittet und mit diesem auf den Gasentwicklungs-Apparat gesetzt. Bei der Hitze der Flamme verengte sich das feine Röhrchen noch bedeutend durch Zusammenschmelzen. Obgleich die Flamme gut brannte, entstand auch bei Anwendung von kurzen und engen Klangröhren kein Ton. Nachdem jedoch der Glasfaden allmählich bis auf eine Länge von 7^{ctm} abgeschnitten worden war, tönte eine $9{,}5^{ctm}$ lange und 9^{mm} weite Glasröhre. Als die fadenförmige Ausflufsröhre bis auf 5,2 und $3{,}5^{ctm}$ Länge verkürzt war, sprachen mehrere kleine Röhren von 9,5 bis $5{,}2^{ctm}$ Länge über der Flamme an und gaben Töne von a^3 bis g^4. Die kürzeste Röhre war 6^{mm} weit.

Da bei diesem Versuche wegen des dünnen Glases die Oeffnung der fadenförmigen Ausflufsröhre sich sehr rasch verengte, so wurde der Versuch noch mit anderen Glasfäden wiederholt, bei deren Anfertigung ich darauf achtete, dafs sie nicht zu schwach im Glase wurden. Sie waren den gröfsten Theil ihrer Länge wenig über ein Millimeter dick, erweiterten sich aber allmählich nach unten. Sie wurden mit einem kurzen Stücke der Glasröhre, aus welcher sie ausgezogen worden waren, mittelst eines kurzen Gummirohrs auf ein nicht verengtes Ausflufsrohr der Gasentwicklungs-Flasche gesetzt. Die Flamme aus einem solchen 20^{ctm} langen Faden brachte keine der mit ihr versuchten Röhren zum Tönen. Auch mit einem 10^{ctm} langen Faden gab der Versuch anfänglich ein negatives Resultat; bei der Wiederholung des Versuchs fanden sich jedoch Röhren von 17,5 und $12{,}6^{ctm}$ Länge und der verhältnifsmäfsig geringen Weite von 7^{mm}, welche ansprachen und b^2 und dis^3 gaben. Bei Anwendung eines dritten 6^{ctm} langen Fadens

tönten zwei Glasröhren von 7,7 und 6,4^{ctm} Länge und 7,5 und 6^{mm} Weite, deren Töne c^4 und dis^4 waren. Die Röhren von 9,5 und 5,2^{ctm} Länge sprachen nur an, wenn ich die Tonerzeugung durch Anblasen unterstützte.

Auch die Flamme des schweren Kohlenwasserstoff-Gases zeigt dasselbe Verhalten, d. h. sie erregt den Ton der chemischen Harmonika nicht, wenn durch Stopfung der Ausflufsröhre oder durch die Reibung in einer Capillar-Röhre die Oscillation der Gassäule unter der Flamme gehindert wird. Ich habe die Versuche mit Kohlenwasserstoff gröfstentheils unter Anwendung derselben Ausflufsröhren wie oben angestellt. Die Flamme des aus dem Thermometerrohr tretenden Kohlenwasserstoffgases hatte dieselbe breite Gestalt wie die Wasserstoff-Flamme und erregte in keiner der Röhren den Ton. Als ein 10^{ctm} langes Stück von dieser Thermometerröhre abgeschnitten und als Ausflufsrohr gebraucht wurde, erregte die Flamme nur in einer 114,5^{ctm} langen ungefähr 1,7^{ctm} weiten offenen und in einer gedeckten 59,5^{ctm} langen etwas konischen Röhre, welche 1,6 bis 2,1^{ctm} weit war, schwach und etwas unsicher den Ton. Um mit der kürzeren gedeckten Röhre den Ton, welche ungefähr d^0 war, zu erhalten, mufste diese Röhre zuerst offen über die Flamme herabgesenkt, dann oben geschlossen und beim ersten Nachklingen des Tones sofort etwas gehoben werden, weil die Flamme sonst augenblicklich erlosch.

Bei Anwendung des oben erwähnten 20^{ctm} langen Glasfadens bildete das durch denselben fliefsende Kohlenwasserstoffgas eine schöne, ruhig brennende Flamme, welche sich durch den Quetschhahn gut reguliren liefs, sich aber bei allen mit ihr versuchten Röhren völlig unwirksam zeigte. Dagegen sprachen mehrere Röhren an, als die Glasfäden von 10^{ctm} und 6^{ctm} Länge als Auflufsröhren benutzt wurden. Die Röhren, welche durch die Kohlenwasserstoff-Flammen zum Tönen gebracht werden, sind aber viel länger, und die erzeugten Töne sind viel tiefer als diejenigen, welche bei den Versuchen mit Wasserstoff ansprechen. Während die aus dem Faden von 10^{ctm} Länge brennende Wasser-

stoff-Flamme nur Luftsäulen von 12,6 bis 17,5^{ctm} Länge in Schwingungen zu setzen vermochte, brachte die unter denselben Umständen brennende Flamme des Kohlenwasserstoffgases Röhren von 114,5, 97,5 und 77^{ctm} zum Tönen und zwar die letzte Röhre auch, wenn sie gedeckt war, woraus sich ein Tonumfang von dem kleinen *a* bis zum grofsen *a* ergiebt. Bei Anwendung des 6^{ctm} langen Glasfadens sprechen Töne von d^0 bis a^1 in Röhren von der entsprechenden Länge an.

5. Der Umstand, dafs Flammen von verschiedenen Gasen bei Anwendung derselben Ausflufsröhren dennoch Töne von verschiedener Höhe erzeugen, darf als eine Bestätigung der Ansicht angesehen werden, dafs das in der Ausflufsröhre enthaltene Gas während der Dauer des Tons mitschwingen mufs, und es liegt die Vermuthung nahe, dafs nicht blofs in dem Falle, wo die Oscillation des Gasstromes vollständig gehindert ist, sondern auch, wenn die Uebereinstimmung der Schwingungen der Gassäule in dem Ausflufsrohre mit den Schwingungen der Luftsäule in der über die Flamme gehaltenen Röhre nicht stattfindet, oder nicht zu Stande kommt, der Ton der chemischen Harmonika nicht entstehen kann. Diese Hypothese findet einigen Halt an der leicht gemachten Beobachtung, dafs bei Anwendung von kurzen und engen Ausflufsröhren die Gasflamme vorzüglich geeignet ist, mit kurzen Röhren hohe Töne zn erzeugen, und dafs man, um längere Röhren zum Ansprechen zu bringen, auch längere Ausflufsröhren gebrauchen mufs. Um zu einem Resultat zu gelangen, mufste zunächst der Zusammenhang zwischen der Dimension der einzelnen Ausflufsröhren und den tönenden Röhren ermittelt werden. Die Erfahrung lehrt, dafs man bei Anwendung einer und derselben Ausflufsröhre durch die Flammen in der Regel eine ziemlich grofse Anzahl von Tönen mit Röhren von verschiedenen Dimensionen erzeugen kann, und dafs, wenn man eine Röhre, welche aus zwei in einander zu schiebenden Stücken zusammengesetzt ist, über die Flamme hält, man den Ton der Harmonika durch Verlängern oder Verkürzen der Röhre all-

mählich tiefer und höher machen kann, ohne dafs sich innerhalb gewisser Gränzen plötzliche Uebergänge von einem Tone zum andern finden. Hierdurch wurde die Ermittelung des Einflusses, welchen die Ausflufsröhre auf die Tonbildung hat, viel schwieriger und umständlicher; denn da sich nicht entscheiden läfst, welcher von den vielen von den Flammen der verschiedenen Ausflufsröhren erzeugten Tönen auszuwählen ist, um nach ihm die Vergleichung anzustellen, so mufste ermittelt werden, welche Töne überhaupt bei der Anwendung der einzelnen Ausflufsröhren ansprechen, um durch die Vergleichung der ganzen Tongruppe zu einem Resultate zu gelangen. Der Umfang der einem Ausflufsrohre zukommenden Töne wurde dadurch bestimmt, dafs der Reihe nach die bereit gelegten Röhren mit der Flamme durchprobirt wurden, bis sich die längste und kürzeste fand, mit welcher der Ton noch ansprach. Die Röhren, deren Töne sich an der Gränze des Stimmumfangs der Flamme befinden, sprechen viel schlechter und schwächer an, als die in der Mitte der Gruppe befindlichen, und oft ist die oben erwähnte Nachhülfe durch Klopfen oder Anblasen nothwendig, um mit ihnen noch einen Ton zu erhalten. Die Gränzen dieses Tonumfangs sind auch nicht immer ganz sicher zu bestimmen; denn mehrere Mal gelang es mir, vielleicht bei gröfserer Geduld und durch geschicktere Anwendung der Hülfen, den Umfang einer Ausflufsröhre um einen oder mehrere Töne zu erweitern, als ich den Versuch unter denselben Umständen wiederholte. Besonders schwer und unsicher ist oft die Entscheidung, welches die längste mit einer Flamme noch ansprechende Röhre ist; denn auch bei mäfsig langen Ausflufsröhren, deren Mündung nicht zu eng ist, sprechen schon sehr tiefe Töne an, zu deren Erzeugung mehrere Meter lange Röhren erforderlich sind. Abgesehen von der unbequemen Handhabung solcher Röhren, tritt bei ihrem Gebrauch der Uebelstand ein, dafs dieselben verhältnifsmäfsig nicht tief genug über die Flamme herabgesenkt werden können, um die Entscheidung, dafs ihr Grundton nicht anspricht, zu rechtfertigen.

Der Grundton der langen Röhren ist übrigens oft schwach und manchmal kaum hörbar, besonders wenn die Röhren im Verhältnifs zu ihrer Länge eng sind. Bei der Bestimmung der Gränze des Tonumfangs einer Flamme nach der Seite der hohen Töne hin tritt der Uebelstand ein, dafs die zur Erzeugung hoher Töne erforderlichen kurzen und nothwendiger Weise auch engen Röhrchen von dem dicken Ende der Ausflufsröhre zum Theil ausgefüllt werden, wodurch nicht blofs die Höhe des Tons der Röhre modificirt wird, sondern auch die Tonerzeugung erschwert und gehindert werden kann.

Beim Durchprobiren der einzelnen Kläng-Röhren mit einer Flamme ist es angenehm und nützlich, zu wissen, wie weit man noch ungefähr von der Gränze ihres Umfangs entfernt sey. Hierfür gewähren folgende Bemerkungen einigen Anhalt. Wenn die Flamme in einer am obern Ende geschlossenen oder gedeckten Röhre den Grundton, also die tiefere Octave der offenen Röhre, erzeugt, so kann man erwarten, dafs auch eine doppelt so lange offene Röhre noch ansprechen werde; hält man dagegen die gedeckte Röhre ohne Erfolg über die Flamme, oder entsteht blofs ein Flageoletton, so ist die Gränze der tiefen Töne innerhalb der nächsten Octave zu suchen. Die Beobachtung der während der mit längeren Röhren angestellten Versuche entstehende Flageolettöne berechtigt dagegen zu einem Schlusse auf die mit kürzeren Röhren von derselben Flamme zu erhaltenden höheren Töne. Entsteht z. B. in einer Klang-Röhre der Ton 2 oder 3, also die Octave oder die höhere Quinte, so sprechen mit derselben Flamme auch diejenigen Röhren an, deren Länge die Hälfte oder den dritten Theil jener Röhre beträgt.

Es dürfte hier noch eine Bemerkung über den Einflufs am Orte seyn, welchen die Weite der Röhre, die Gröfse der Flamme und die Haltung der Röhre über derselben auf die Tonerzeugung ausüben. Der Ton der Harmonika spricht am besten und schönsten an, wenn zwischen der Länge und Weite der Röhre ein zweckmäfsiges Verhältnifs statt-

findet, etwa dasjenige, welches die Orgelbauer bei der Construction ihrer Pfeifen anwenden. Wenn die Flamme zur Erzeugung des Tons einer Röhre von bestimmter Länge vollkommen geeignet ist, so kann die Weite oder Mensur derselben sehr verschieden seyn; der Ton spricht dennoch an. Eine geeignete Flamme brachte zum Beispiel Röhren von 35^{ctm} Länge gut und sicher zum Tönen, wenn auch die Weite derselben von 1,7^{ctm} bis 7^{ctm} verschieden war. Liegt dagegen der Ton, welcher der Länge der angewendeten Röhren entspricht, der Gränze des Tonumfangs der Flamme nahe, so sprechen nur noch die verhältnifsmäfsig engeren Klang-Röhren an. Der Ton ist wie bei den Orgelpfeifen in den weiteren Röhren von gleicher Länge etwas tiefer. Bei Anwendung von im Verhältnifs zur Länge engen Röhren ist der Ton weniger angenehm und gleichmäfsig, die Flamme schwingt unruhiger und heftiger und erlischt leicht, was bei weiten Röhren seltener eintritt. Mit engen Klang-Röhren erhält man auch leichter die Flageolettöne, während bei weiteren der Grundton überwiegt.

Die Gröfse der Flamme und die Stellung derselben innerhalb des von ihr in Schwingung zu versetzenden Luftkörpers ist nicht ohne Einflufs auf die Erzeugung des Tons. Um tiefe Töne mit Röhren von grofsen Dimensionen zu erhalten, mufs man gröfsere Flammen anwenden, während die mittleren und hohen Töne besser, oft auch nur durch kleinere Flammen erregt werden. Eine gröfsere Flamme giebt einen kräftigeren Ton, und man kann, wenn man während des Tönens der Röhre die Flamme allmählich vergröfsert und verkleinert, den Ton bei sonst geeigneten Umständen zum kräftigsten Forte anschwellen und wieder zum leisen Piano abnehmen lassen. Der Einflufs, den die Gröfse der Flamme auf die Erzeugung des Tons übt, scheint übrigens nur ein secundärer zu seyn, weil auch sehr kleine Flammen bei sonst günstigen Verhältnissen zur Erzeugung tiefer Töne, die freilich schwach sind, ausreichen und mit viel gröfseren Flammen auch höhere Töne erhalten werden können. Bei Versuchen mit kurzen Klang-Röhren, welche

selbst nicht ansprechen, mufs man sogar die Flamme etwas vergröfsern, wenn man der Entstehung des Tons durch Anblasen mit Erfolg zu Hülfe kommen will. Ich habe deshalb das Messen der Flammen, welches sehr zeitraubend ist und bei meiner Art zu experimentiren kaum ausführbar gewesen wäre, für überflüssig gehalten, und den Flammen immer diejenige Ausdehnung gegeben, bei welchen die Erzeugung des Tons noch möglich war. Bei den meisten Versuchen waren die Flämmchen klein und hatten nur eine Höhe von wenigen Millimetern; unter Umständen wurde ihnen aber auch eine Ausdehnung von mehreren Centimetern gegeben.

Den Ort der Flamme innerhalb der tönenden Röhre habe ich nur in den Fällen bestimmt, wo eine besondere Veranlassung war; denn unter gewissen Verhältnissen ist die Flamme im Stande, die Luftkörper von geeigneter Ausdehnung in tönende Schwingungen zu versetzen, wenn sie auch an sehr verschiedenen innerhalb derselben gelegenen Punkten auf dieselben wirkt. Eine geeignete Flamme erregt in einer Röhre von zweckmäfsiger Weite schon den Ton, wenn sie sich kaum in derselben befindet, und zeigt, wenn sie nicht wegen der Heftigkeit der Schwingungen beim weiteren Herabsenken der Röhre erlischt, beim Auf- und Abbewegen derselben keine Aenderung in ihrem Verhalten zur Ton-Erzeugung, als dafs der Ton immer etwas höher und intensiver wird, wenn die Flamme der Mitte der Röhre sich nähert. Wenn die Verhältnisse zwischen der tönenden Röhre und der die Wirksamkeit der Flamme bedingenden Theile des Apparats, insbesondere der Ausflufsröhre, weniger günstig sind, so mufs man eine solche Röhre viel tiefer über die Flamme herabführen, ehe der Ton anspricht. Man kann in diesem Falle, wenn die Flamme sich noch unterhalb der Stelle befindet, wo sie die Luftsäule für sich allein in Schwingung setzt, entweder durch Singen des zu erwartenden Tons, oder durch Klopfen oder Blasen der Tonerzeugung zu Hülfe kommen, oder durch Vergröfserung der Flamme bewirken, dafs dieselbe Energie genug erhält, den Ton auch an Stellen zu erregen, die von der Mitte der Röhre weiter

entfernt sind. In Röhren, welche im Verhältnifs zu ihrer Länge eng sind, sprechen, wenn sie gehalten werden, dafs ihre untere Mündung sich nur wenig unterhalb der Flamme befindet, nur Flageolettöne an, und erst, wenn die Röhren tiefer gehalten werden, so dafs die Flamme ihrer Mitte sich nähert, entsteht der Grundton. Die Flamme des Kohlenwasserstoffgases zeigt mit solchen langen und engen Röhren ein eigenthümliches Verhalten, welches wohl bei der Wasserstoff-Flamme sich zeigt, aber nicht so entschieden hervortritt. Wenn man eine wegen ihrer geringen Weite zur Erzeugung von Flageolettönen geeignete Röhre nur einige Centimeter über ein kleines Kohlenwasserstoff-Flämmchen herabsenkt, so spricht ein hoher Flageoletton an, etwa der mit 4 oder 5 bezeichnete harmonische Ton. Senkt man die Röhre tiefer, so erlischt die Flamme immer an derselben Stelle, so oft man den Versuch auch wiederholen mag. Vergröfsert man dagegen die Flamme ein wenig, so kann die Flamme ohne zu verlöschen jene Stelle passiren, und man erhält dann einen tieferen Flageoletton, etwa den Ton 3 oder 4, der so lange tönt, bis beim weiteren Senken der Röhre die Flamme wieder an einer bestimmten Stelle erlischt. Eine abermalige Vergröfserung der Flamme hat dann in der Regel denselben Erfolg, und man gelangt auf diese Weise zum Grundtone der Röhre. Wenn ich die Klang-Röhre festhielt, so dafs die Flamme auf dieselbe Stelle der Luftsäule wirkte, ging bei der allmählichen Verkleinerung der Flamme der Grundton in der Regel in einen Flageoletton über; die geordnete Reihenfolge der harmonischen Töne 1, 2, 3 u. s. w. habe ich aber auf diese Weise nie erhalten.

Die Höhe der Töne, welche die einzelnen Röhren gaben, wurde, so oft es für meine Zwecke nöthig schien, mit Hülfe des Monochords bestimmt. Ich fand die von Chladni zuerst gemachte und hervorgehobene Beobachtung, dafs der Ton der chemischen Harmonika mit dem durch Anblasen der Röhre erzeugten übereinstimmt, im Allgemeinen bestätigt, jedoch zeigten sich, abgesehen von der durch die Er-

wärmung der schwingenden Luftsäule herbeigeführten Erhöhung des Tons, einzelne auffallende Abweichungen von dem Tone der Röhre, welche darauf hindeuten, dafs noch ein anderer von den Dimensionen der Röhre unabhängiger Factor auf die Schwingungen Einflufs hat.

6. Der Umfang der Töne, welche bei Anwendung einer Ausflufsröhre von zweckmäfsiger Construction durch die Flamme des Wasserstoffgases erzeugt werden, ist sehr bedeutend und erstreckt sich durch mehrere Octaven, so dafs also tiefe und hohe Töne durch eine und dieselbe Flamme erzeugt werden können. Es sondern sich aber diese Töne in zwei oder mehrere Gruppen oder Register, innerhalb welcher alle Töne, die man durch allmähliche Verlängerung oder Verkürzung der tönenden Röhren erzeugen will, ansprechen, und zwischen welchen in der Aufeinanderfolge der Töne dadurch gewissermafsen Lücken entstehen, dafs Röhren von gewissen Längen nicht ansprechen, auch wenn man die oben erwähnten Hülfsmittel der Tonerzeugung anwendet und sowohl die Gröfse als den Ort der Flamme beliebig ändert. Dafs diese Röhren zur Erzeugung des Ton der Harmonika geeignet sind, ergiebt sich aus ihrem Verhalten zu andern Ausflufsröhren, von deren Flammen sie, soweit sie in das klingende Register derselben gehören, leicht und sicher zum Tönen gebracht werden. Wenn einzelne Röhren, welche ihrer Länge nach in das nicht ansprechende Register der angewendeten Flammen gehören, tönen, so ist der erzeugte Ton ein Flageoletton aus einem der klingenden Register der Flamme. Wenn der erste Flageoletton der Röhre, d. h. die Octave des Grundtons, ebenfalls zu den der Flamme fehlenden Tönen gehört, so kann wohl auch ein anderer harmonischer Ton, z. B. der Ton 3 statt des Grundtons, ansprechen.

Die in der Aufeinanderfolge der von einer Flamme erzeugten Töne eintretenden Lücken sind nicht zufällig und regellos, sondern finden sich bei der Wiederholung der Versuche immer wieder vor, und es tritt nur manchmal in ihrer Ausdehnung oder Lage dadurch eine kleine Aende-

rung ein, dafs in Folge der gröfseren Geduld des Experimentators, oder irgend einer nicht bemerkbaren Modification des Apparats der eine oder der andere Gränzton, der früher ausgefallen war, noch anspricht. Es kommt wohl auch während des Verlaufs einer Versuchsreihe vor, dafs ein Gränzton, der schon ansprach, später nicht mehr zu erhalten ist, und dafür eine kürzere Röhre, die früher ohne Erfolg angewendet wurde, nunmehr ihren Ton giebt, so dafs dadurch das ganze Register der Lücke um einen Ton höher geschoben erscheint.

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen mit verschiedenen Modificationen des Apparats angestellten Versuche würde zu manchen nicht uninteressanten Bemerkungen über das leichte oder schwere Ansprechen mancher Töne etc. Gelegenheit geben; doch dürfte dazu viel Raum erforderlich seyn, und ich ziehe deshalb eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate vor, welche die zur Ermittlung des ganzen Tonumfangs der einzelnen Flammen angestellten Versuche gegeben haben, wodurch die Uebersicht und die Vergleichung erleichtert werden wird.

Die in den beiden folgenden Tabellen angeführten 24 Versuchsreihen sind sämmtlich mit Wasserstoffgas-Flammen angestellt. Bei den Versuchen Nr. 1 bis 7 von Tabelle I und Nr. 1 bis 11 diente die oben erwähnte Woulfe'sche Flasche als Gasentwicklungs-Apparat. Ungefähr der dritte Theil ihres Volumens wurde von dem granulirten Zink und der verdünnten Schwefelsäure ausgefüllt, so dafs also in der Flasche noch Raum für ein Gasvolumen von ungefähr 1000 Cubik-Centimetern frei blieb, welches mit der Gassäule in dem Ausflufsrohre communicirte und an den Schwingungen derselben Theil nehmen konnte. Die Versuche Nr. 8 bis 11 in Tabelle I wurden mit dem in Fig. 2, Taf. I abgebildeten kleinen Apparate angestellt, in welchem nur ein Raum von etwa 45 Cubik-Centimeter für das zum Abflusse sich unter der Ausflufsröhre sammelnde Gas vorhanden war. Die Versuche Nr. 12 in beiden Tabellen sind mit der oben beschriebenen in Fig. 1, Taf. I abgebildeten

Gasometer-Flasche angestellt. Bei dem Versuche Nr. 12 in Tabelle I verringerte sich das Volumen des vorräthigen Gases allmählich durch den Zufluſs des Wassers; bei dem Versuche Nr. 12 in Tabelle II dagegen, welcher zwischen dem Füllen der Gasometer-Flasche mit Gas gemacht wurde, blieb der Gasentwicklungs-Apparat mit der Flasche in Verbindung und lieferte während des Versuchs das zur Unterhaltung der Flamme erforderliche Gas. Nachdem der Tonumfang der Flamme bestimmt worden war, wurde das Ausfluſsrohr geschlossen, der Quetschhahn *k* geöffnet und eine bestimmte Menge Gas in die Flasche hinein gelassen. Hierauf wurde die Flamme wieder angezündet und der Tonumfang derselben aufs neue bestimmt. Auf diese Weise wurde der Versuch angestellt, als die Flasche beinahe ganz mit Wasser gefüllt war, und dann mit darin enthaltenem Gasvolumen von 180, 600, 1100 und 2300 Cubik-Centimetern.

Die Ausfluſsröhre war in den Versuchen Nr. 1 bis 4 von Tabelle I am Ende nicht verengt; bei den übrigen Versuchen derselben Tabelle war sie kegelförmig zugespitzt. In Nr. 6 und 7 wurde dieselbe Ausfluſsröhre angewendet, in Nr. 7 war aber das untere Ende derselben durch Zusammenschmelzen so verengt, daſs die Oeffnung nur noch 1^{mm} weit war. Bei sämmtlichen Versuchen der Tabelle II hatten die Ausfluſsröhren eine eigenthümliche Einrichtung. Sie waren an ihrem oberen Ende nicht verengt, sondern glatt abgeschnitten. Die Verengung der Mündung wurde dadurch herbeigeführt, daſs etwa 3^{ctm} lange Röhrenstücke von gleicher Weite, die am Ende conisch zugespitzt waren, mittelst kurzer Gummiröhren an die Ausfluſsröhren angesetzt wurden. Diese Glasspitzen, welche Ausfluſsöffnungen von verschiedener Weite hatten, konnten leicht gewechselt werden. Bei dieser Einrichtung war es also leicht und bequem ausführbar, unter übrigens gleichen Umständen mit verschiedenen Oeffnungen zu experimentiren.

Die Dimensionen der Ausfluſsröhren, deren Länge in der zweiten Columne in Centimetern, deren innere (lichte) Weite in der dritten Columne und deren Ausfluſsöffnung

in der vierten Columne in Millimetern angegeben sind, sind nur aus freier Hand mit Maafsstab und Zirkel gemessen worden, und es machen daher diese Angaben nur auf eine relative Genauigkeit Anspruch. In der fünften, siebenten und neunten Columne ist nicht die Länge aller Röhren, welche mit der betreffenden Flamme getönt haben, sondern nur die der längsten oder kürzesten von jeder Tongruppe angegeben. Unter den Zahlen, welche die Länge der Röhren in Centimetern ausdrücken, habe ich die Töne derselben angegeben. Diese Angabe ist als eine beiläufige anzusehen. Der Ton der Harmonika ist in der Regel um eine kleine Sekunde höher als der Ton, welchen man durch Anblasen der angewandten Röhre erhält; diese Erhöhung ist aber nicht immer gleich und eine und dieselbe Röhre giebt manchmal mit verschiedenen Flammen auch verschiedene Töne. Der Unterschied kann unter Umständen einen ganzen Ton betragen. Da es für den Zweck der Untersuchung hinreichte, zu constatiren, dafs der erhaltene Ton der Grundton der Röhre war, so konnte die jedesmalige genaue Bestimmung der Tonhöhe oder der Schwingungszahl, wodurch die ohnehin weitläuftigen Versuche sehr zeitraubend geworden wären, füglich unterbleiben. In der sechsten und achten Columne sind die Lücken oder Pausen durch die Längen der Röhren, welche mit der Flamme nicht angesprochen haben, bezeichnet, und darunter die Töne vermerkt, welche der Flamme fehlen.

Tabelle I.

No.	Ausflufsröhren. Länge ctm	Weite mm	Oeffnung der Spitze mm	Erste Tongruppe Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Länge der nicht ansprechenden Röhren von: bis: ctm	Zweite Tongruppe Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Länge der nicht ansprechenden Röhren von: bis: ctm	Dritte Tongruppe Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm
1	30,5	1,4		114,5 - 35 $d^0 - a^1$				
2	28	2,5		158 - 39,5 $a^{-1} - g^1$				
3	28,5	4		338 - 35 $g^{-2} - a^1$				
4	90	3,8		262-114,5 $c^{-1} - f^0$	79 - 29,7 $g^0 - c^2$	26,2-22,4 $d^2 - f^2$		
5	59	5	2	246 - 46,5 $c^{-1} - f^1$	39,5-22,4 $g^1 - f^2$	20 - 17,5 $g^2 - c^3$		
6	59	4	1,8	252 - 46,5 $c^{-1} - f^1$	39,5-22,4 $g^1 - f^2$	20 - 9,5 $g^2 - a^3$		
7	59	4	1,8	260 - 46,5 $c^{-1} - f^1$	39,5-26,2 $g^1 - d^2$	24 - 9,5 $e^2 - a^3$		
8	80	4	1,3	117 - 54,4 $d^0 - d^1$	49,8-29,7 $e^1 - c^2$	26,2 - 18 $d^2 - a^2$	16 - 14,8 $h^2 - c^3$	13,3 - 6,8 $d^3 - dis^4$
9	40	4	1,3	79 - 26,2 $g^0 - d^2$	24 - 13 3 $e^2 - d^3$	11,2 - 7,8 $e^3 - c^4$		
10	29,2	4	1,3	61,8 - 20 $c^1 - g^2$	18 - 13,3 $a^2 - d^3$	12,3 - 6,8 $f^3 - dis^4$		
11	20	4	1	49,8-13,3 $e^1 - d^3$	11,2 - 9,5 $e^3 - a^3$	7,1 - 5,8 $cis^4 - f^4$		
12	30	4	1,5	144 - 35 $b^{-1} - a^1$	31,5 - 18 $h^1 - a^2$	16 - 10,4 $h^2 - f^3$		

Tabelle II.

1	93	3,8	2	262 - 77 $cis^{-1} - a^0$	72 - 39,5 $b^0 - g^1$	35 - 26,2 $a^1 - d^2$		
2	93	3,8	1,5	262-61,8 $cis^{-1} - c^1$	55,4-31,5 $d^1 - h^1$	29,7-22,4 $c^2 - f^2$	20 - 16 $g^2 - h^2$	14,8-13,3 $c^3 - d^3$
3	93,5	3,8	1,2	262-61,8 $cis^{-1} - c^1$	55,4-31,5 $d^1 - h^1$	29,7 - 25 $c^2 - g^2$	18 a^2	16 - 13,3 $h^2 - d^3$

Nr.	Ausflufsröhren. Länge ctm	Weite mm	Oeffnung mm	Erste Tongruppe Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Länge der nicht anspre-chenden Röhren von: bis: ctm	Zweite Tongruppe Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Länge der nicht anspre-chenden Röhren von: bis: ctm	Dritte Tongruppe Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm
4	93,4	3,8	1	254 - 61,8 $cis^{-1} - c^1$	55,4 - 29,7 $d^1 - c^2$	26,2 - 20 $d^2 - g^2$	18 a^2	16 - 6,8 $h^2 - dis^4$
5	93	3,8	0,5	229 - 61,8 $d^{-1} - c^1$	55,4 - 29,7 $d^1 - c^2$	26,2 - 20 $d^2 - g^2$	18 - 16 $a^2 - h^2$	14,8 - 6,8 $c^3 - dis^4$
6	43	4	1,5	144 - 29,7 $b^{-1} - c^2$	26,2 - 18 $d^2 - a^2$	16 - 9,5 $h^2 - a^3$		
7	43,3	4	1	114,5-29,7 $d^0 - c^2$	26,2 - 18 $d^2 - a^2$	16 - 8,5 $h^2 - h^3$		
8	31,5	4	1,5	144 - 22,4 $b^{-1} - f^2$	20 - 13,3 $g^2 - d^3$	11,2 - 6,8 $e^3 - dis^4$		
9	31,8	4	1	97,5 - 22,4 $f^0 - f^2$	20 - 13,3 $g^2 - d^3$	11,2 - 5,8 $e^3 - f^4$		
10	25,5	4	1,5	99,6 - 18 $e^0 - a^2$	16 - 9,5 $h^2 - a^3$	8 - 5,8 $h^3 - f^4$		
11	25,8	4	1	99,6 - 18 $e^0 - a^2$	16 - 9,5 $h^2 - a^3$	9 - 5,8 $b^3 - f^4$		
12	33,8	4	1	77 - 22,4 $a^0 - f^2$	20 - 14,8 $g^2 - c^3$	13,3 - 5,8 $d^3 - f^4$		

7. Aus den in den beiden vorstehenden Tabellen angeführten Versuchen ist leicht zu ersehen, dafs die Dimensionen der Ausflufsröhren die Höhe der mit ihren Flammen zu erzeugenden Töne wesentlich bedingen. Wenn man von einzelnen Abweichungen, welche von zufälligen Umständen, insbesondere von der verschiedenen Beschaffenheit des Wasserstoffgases in Folge der Beimengung von Luft und anderen Gasen, z. B. Kohlensäure und Hydrothionsäure, herrühren mögen [1]), absieht, so gewinnt man die Ueberzeugung, dafs der ganze Stimm-Umfang der Flamme in demselben Verhältnisse höher rückt, als ihre Ausflufsröhre verkürzt wird, dafs also die mittleren Schwingungszahlen

1) Ich erkläre mir dadurch auch einige mir früher unbegreiflich gewesene Störungen und Unregelmäfsigkeiten, welche eintraten, wenn ich die Versuche sehr lange ununterbrochen fortsetzte.

der mit zwei Flammen erzeugten Töne im umgekehrten Verhältnisse, und die mittlere Länge der ansprechenden Röhren im geraden Verhältnisse zu der Länge der angewendeten beiden Ausflufsröhren stehen.

Die Gröfse der Oeffnung, aus welcher das brennende Gas ausfliefst, hat unverkennbar den Einflufs, dafs Flammen aus weiter Oeffnung zur Erzeugung der tiefen, aus enger Oeffnung zur Erzeugung der hohen Töne geeigneter sind. Wie die Versuche zeigen, welche bei gleicher oder wenig verschiedener Länge der Ausflufsröhren mit Ausflufsöffnungen von verschiedener Weite angestellt worden sind, namentlich die Versuche Nr. 2 bis 5, Nr. 6 und 7, Nr. 7 und 8 und Nr. 9 und 10 in Tabelle II, bleibt aber die ganze Lage des Ton-Umfangs im Wesentlichen dieselbe, wie die bei gleicher Röhrenlänge fast unveränderlich in der Aufeinanderfolge der Töne sich vorfindenden Lücken zeigen. Die Weite der Ausflufsöffnung mufs, wenn die Röhren gut und kräftig ansprechen sollen, zu der Weite der tönenden Röhre in einem geeigneten Verhältnisse stehen. Flammen aus enger Ausflufsöffnung erregen tiefe Töne nur, wenn die Röhre im Verhältnifs zur Länge eng ist, und es sind hierbei die erzeugten Töne schwach und klanglos, oft kaum hörbar.

Durch den unter Nr. 12 in Tabelle II angeführten Versuch, so wie durch einige ähnliche Versuche beabsichtigte ich zu ermitteln, ob die Gröfse des in der Flasche vorhandenen Gasvolumens auf die Entstehung und Beschaffenheit des Tons Einflufs habe. Ich habe den oben beschriebenen Gasometer-Apparat ursprünglich zu dem Zwecke construirt, damit ich, ohne an dem Ausflufsrohre etwas zu ändern, während der Versuche das Gasvolumen in der Flasche bequem nach Belieben vergröfsern und verkleinern konnte. Die Flasche war deshalb durch allmähliches Eingiefsen von je 100 Cubik-Centimeter Wasser ausgemessen und graduirt worden. Das Resultat dieser Versuche entsprach meinen ursprünglichen Erwartungen nicht; denn wenn sich auch bei den mit Abänderung des Gasvolumens in der Flache angestellten Versuchs-Reihen insofern einige Abweichungen

zeigten, als einzelne Töne ab und zu mehr oder weniger gut ansprachen, so entstanden doch im Ganzen immer dieselben Töne, so dafs der Einflufs der Oscillationen des Gases in dem Ausflufsrohre jedenfalls als überwiegend anzusehen ist, wenn auch das in der Flasche vorhandene Gas mitunter an den Schwingungen Theil nehmen mag. Dafs es Fälle geben kann, in welchen das Gas in der Flasche, ähnlich wie die Luft in einer kubischen Pfeife, zugleich mit dem Gase im Ausflufsrohr schwingt, ist sehr wahrscheinlich; namentlich dürfte durch diese Annahme die Entstehung der tiefen Töne erklärt werden, welche auch bei Anwendung von kurzen Ausflufsröhren noch ansprechen, wenn diese am Ende wenig oder gar nicht verengt sind.

Als Beleg für diese Ansicht theile ich einige mit dem Gasometer-Apparat ausgeführte Versuchsreihen mit, bei welchen das 30,5^{ctm} lange und 4^{mm} weite Ausflufsrohr an der Mündung nicht verengt war. Der Gasentwicklungs-Apparat war mit der Gasometer-Flasche in Verbindung, wie in dem Versuche Nr. 12, Tabelle II. In Nr. 1 der folgenden Tabelle war das Gasvolumen in der Flasche nur so grofs, dafs die beiden in Verbindung blieben, was nothwendig war, um einen ununterbrochenen Gaszuflufs nach dem Ausflufsrohr zu erhalten. Da die Aufstellung des Apparats die Anwendung sehr langer Röhren nicht gestattete, so wurden zur Erzeugung der tiefen Töne die zum Zusammenschieben eingerichteten 3,6 bis 4^{ctm} weiten Röhren gedeckt angewendet. In der Tabelle ist die doppelte Länge der gedeckten Röhren angegeben.

Tabelle III.

Nr.	Ausflufsröhre. Länge ctm	Weite mm	Gasvolumen in der Flasche Kubikctm.	Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm
1	30,5	4	klein	123,6 — 39,5 c^0 — g^1
2	30,5	4	180	182 — 46,5 f^{-1} — f^1
3	30,5	4	300	218 — 35 e^{-1} — a^1
4	30,5	4	380	246 — 35 e^{-1} — a^1
5	30,5	4	480	246 — 35 e^{-1} — a^1

Einige mit dem in Fig. 4, Taf. I abgebildeten Apparate angestellte Versuche führten auf einem anderen Wege ebenfalls zu dem Schlusse, dafs bei den Dimensionen der angewendeten Ausflufsröhren das unterhalb derselben befindliche Gasvolumen keinen wesentlichen Einflufs auf den Ton der chemischen Harmonika hat. Der einfache Apparat hat folgende Einrichtung. Ein gläserner Lampencylinder *a a* (Fig. 4, Taf. I) 20^{ctm} lang und 2,6^{ctm} weit, ist an seinem oberen Ende mit einem zweimal durchbohrten Korke *b* verschlossen, in welchen ein Gaszuleitungsrohr *d d* und ein Gaszuleitungsrohr *c* eingekittet sind. Beide Röhren ragen unter dem Kork nur wenig hervor. Ein Theil der Gaszuleitungsröhre ist mit Baumwolle verstopft. Nachdem der Apparat an einem Retortenhalter in der gehörigen Höhe befestigt ist, wird das Gaszuleitungsrohr durch eine Gummiröhre mit einem Gasentwicklungs-Apparate, oder mit der Gasometer-Flasche verbunden. Bei einem ausreichenden Zuflusse des Wasserstoffgases füllt dasselbe den Cylinder und strömt in Folge seines geringeren specifischen Gewichts mit hinreichender Geschwindigkeit aus der Spitze des Ausflufsrohrs, läfst sich anzünden und bildet eine ruhig brennende Flamme, welche zur Erzeugung des Tons der Harmonika vollkommen geeignet ist. Während der Versuche

blieb die untere Oeffnung des Cylinders *aa* theils offen, theils wurde sie entweder mit einem Pfropfen dauernd geschlossen oder durch Anlegen der flachen Hand an den unteren Rand momentan gedeckt. Bei den Versuchen sprachen im Ganzen dieselben Töne an, mochte die untere Oeffnung offen oder gedeckt seyn; das Decken hatte aber die Folge, dafs die Töne sicherer und kräftiger ansprachen. Ich stelle die Resultate von drei doppelten mit diesem Apparate gemachten Versuchsreihen in der folgenden kleinen Tabelle zusammen. Bei den mit den geraden Nummern bezeichneten Versuchen war die untere Mündung des Glascylinders mit einem Pfropf verschlossen, bei den übrigen war sie offen. In Nr. 1 bis 4 war der Apparat mit einem ziemlich engen Ausflufsrohre von 2,2^{mm} innerer Weite und 19^{ctm} Länge versehen, in Nr. 3 und 4 war die ursprünglich kleinere Ausflufsöffnung durch Abschneiden eines Theils der kegelförmigen Spitze vergröfsert, in Nr. 5 und 6 war ein anderes Ausflufsrohr von 4^{mm} Weite und 40^{ctm} Länge eingesetzt worden. Im Uebrigen ist die Tabelle wie die vorhergehenden eingerichtet.

Tabelle IV.

Nr.	Ausflufsröhre Länge ctm	Weite mm	Oeffnung d. Spitze mm	Untere Mündung des Cylinders	Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Länge der nicht ansprechenden Röhren von: bis: ctm	Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm
1	19	2,2	0,7	offen	70 — 14,8 $a^0 - c^3$		
2	19	2,2	0,7	gedeckt	70 — 20 $a^0 - g^2$		
3	19	2,2	1,3	offen	99,6 — 20 $e^0 - g^2$		
4	19	2,2	1,3	gedeckt	99,6 — 20 $e^0 - g^2$		
5	40	4	0,6	offen	79 — 35 $g^0 - a^1$	31,5 — 16 $h^1 - h^2$	14,8 — 5,8 $c^3 - f^2$
6	40	4	0,6	gedeckt	79 — 35 $g^0 - a^1$	31 — 16 $h^1 - h^2$	14,8 — 5,8 $c^3 - f^4$

Die mit dem in Rede stehenden Apparate angestellten Versuche gaben mir Gelegenheit, noch eine für das Verständnifs der chemischen Harmonika nicht unwichtige Beobachtung zu machen, zu deren Mittheilung hier der geeignetste Ort zu seyn scheint. Während der Experimente mit der chemischen Harmonika tritt der Fall nicht selten ein, dafs die brennende Gasflamme einen Ton erzeugt, ohne dafs eine Röhre über sie gehalten wird. Dieser Ton unterscheidet sich von dem Tone der Harmonika; er ist viel schwächer, in der Regel hoch und ändert seine Höhe. Seine Höhe ist auch von der Länge des Ausflufsrohrs abhängig, denn bei den Experimenten mit zwei gleichzeitigen Flammen über den beiden Ausflufsröhren der Woulfe'schen Flasche sprachen zwei in Beziehung auf ihre Höhe verschiedene Töne an, wenn die Ausflufsröhren ungleich lang waren. Da dieser selbstständig auftretende Ton immer zu Anfang der Versuche, wenn die Flamme zu früh angezündet wurde, oder wenn bei einer Modification des Apparats der Zutritt der Luft möglich gewesen war, entstand, so schlofs ich, dafs dem Wasserstoffgase in einem gewissen Verhältnisse beigemengte Luft die Ursache dieser equivoken Tonerzeugung sey. Durch Versuche mit dem beschriebenen Apparate ist diese Vermuthung zur Gewifsheit geworden. Da die Explosionen in dem offenen Gascylinder ungefährlich waren, so zündete ich theils das aus dem Ausflufsrohre strömende Gas früher an und erhielt den Ton, oder ich mäfsigte den Gaszuflufs nach dem Cylinder, so dafs das oben aus der Spitze strömende Gas nur zum Theil ersetzt wurde, und allmählich ein Gemenge von Gas und Luft emporstieg, dessen Flamme ebenfalls selbstständig tönte, zur Erzeugung des Tones der chemischen Harmonika aber nicht geeignet war. Der Ton ist anfänglich hoch und wird allmählich tiefer, bis er schnarrend wird und beim Verlöschen der Flamme aufhört [1]. Wird während der Dauer des Tones der Zuflufs des Gases

1) Dieses Experiment ist von Dr. Adolf Duflos schon früher mit einem anders eingerichteten Apparate gemacht worden und in seinen »Anfangsgründen der Chemie« S. 96 beschrieben.

verstärkt, so wird der Ton zuerst höher und verstummt zuletzt. Der Gascylinder war bei diesen Versuchen mit dem längeren Ausflufsrohre versehen.

Um diese Erscheinungen bequem und sicher hervorrufen zu können, habe ich mit dem Apparate noch eine einfache Einrichtung verbunden, vermöge welcher ich kleine Luftmengen in das Innere des Cylinders einführen konnte. Ich befestigte an dem horizontalen, durch eine Schiebevorrichtung hoch und niedrig zu stellenden Arm eines kleinen messingenen Gestells *ff* (Fig. 4, Taf. I) ein kurzes Glasrohr *e*, welches in einen langen, engen Faden ausgezogen worden war, und stellte diese Vorrichtung so unter den offenen Glascylinder, dafs das Ende des Glasfadens sich unmittelbar unter der Mündung des Ausflufsrohrs befand. Das untere offene Ende des Glasrohrs *e* wurde hierauf durch ein langes Gummirohr mit dem Windrohr eines doppelten Blasebalgs in Verbindung gesetzt. Ich konnte auf diese Weise, indem ich den Blasebalg in Thätigkeit setzte, das aufsteigende Gas mit kleinen Quantitäten Luft mischen und den Luftzuflufs wieder nach Belieben abschneiden. Die auf diese Weise herbeigeführte Beimengung von Luft bewirkte jedesmal die Entstehung jenes Tones, welcher immer in einer gewissen Tonlage allmählich tiefer wurde. Die hervortretenden Töne, welche sich immer zu wiederholen schienen, waren e^3 c^3 g^2 e^2 c^2. Der Ton wurde in Folge gröfserer Luftbeimengung noch tiefer, war aber schnarrend und liefs sich nicht mehr sicher bestimmen.

Wenn man über eine selbständig tönende Flamme eine Röhre von zweckmäfsiger Länge hält, so hört in einzelnen Fällen der bis dahin vernommene Ton auf, und es entsteht der Ton der chemischen Harmonika; in der Regel spricht aber die Röhre nicht an, sondern verstärkt nur durch eine gewisse Resonanz den Ton der in ihr brennenden Flamme. Durch die Beimengung von einer geringeren Quantität Luft verliert die Wasserstoff-Flamme die Fähigkeit, den Ton der Harmonika zu erzeugen, nicht, erhält dagegen eine Neigung, etwas tiefere Töne zu erzeugen, so dafs in Folge der

Beimengung von Luft einzelne Röhren ansprechen, welche vorher ohne Erfolg über die reine Wasserstoffflamme gehalten worden sind, und umgekehrt. Hierin findet auch die oben bemerkte Erscheinung, dafs während der Versuche nicht selten eine Aenderung des Tonumfangs der Gasflammen eintritt, ihre Erklärung. Wenn man zur Construction der chemischen Harmonika grofse Gasentwicklungsflaschen anwendet, so dauert es sehr lange, ehe alle Luft von dem Gase vollständig fortgeführt ist. Man experimentirt daher anfänglich mit lufthaltigem Gase und erhält mit dessen Flamme noch aus einigen längeren Röhren tiefere Töne, welche später, wenn der Luftgehalt des Gases verschwunden ist, nicht mehr ansprechen, wogegen einige kürzere Röhren nunmehr tönen, welche bei der früheren Beschaffenheit des Gases ohne Erfolg versucht wurden. Es schien mir für den Zweck dieser Untersuchung genügend, diese Thatsache zu constatiren; die Anwendung von reinem Wasserstoffgase würde die Versuche zu umständlich gemacht und für meinen Zweck nur den Vortheil herbeigeführt haben, dafs eine noch bessere Uebereinstimmung der einzelnen Versuchsreihen erlangt worden wäre.

8. Um die Schwingungsweise der in der Ausflufsröhre während der Erzeugung des Tons oscillirenden Gassäule wo möglich noch näher kennen zu lernen, schien es nothwendig, das Verhalten der Flammen zur Tonerzeugung auch in dem Falle zu untersuchen, wo die Ausflufsröhre von der Gasentbindungsflasche so getrennt ist, dafs die Oscillationen des ausströmenden Gases vollständig isolirt werden. Die Verengung des unteren Endes der Ausflufsröhre hat, wie die Vergleichung der Versuche Nr. 6 und 8 in Tabelle I zeigt, keinen wesentlichen Einflufs auf die Entstehung und die Höhe des Tons. Dagegen tritt ein ganz anderes Verhalten der Flamme zu der Tonerzeugung ein, wenn man die untere Mündung der Ausflufsröhre durch einen porösen Körper verschliefst, welcher das Gas durchläfst, die Oscillation des Gases aber auf die Ausflufsröhre beschränkt. Man kann zu diesem Zwecke das Ausflufsrohr zum Theil mit

feinem Sande füllen, oder in dasselbe einen passenden Cylinder aus recht porösem Holze, z. B. ein Stück spanisches Rohr, einkitten. Ich habe das möglichst einfache Verfahren angewendet, indem ich die Ausflufsröhre mit dickem baumwollenen Lampendochte ausstopfte. Um die Länge der oscillirenden Gassäule zu verändern, wurde die Stopfung allmählich zurückgezogen und unten abgeschnitten, wodurch die Versuche allerdings sehr zeitraubend wurden, weil die Ausflufsröhre hierbei jedes Mal von der Gasentwicklungs-Flasche abgenommen werden mufste. Da eine dichte Stopfung von einigen Centimetern Länge vollständig hinreicht, um die Oscillationen der über derselben befindlichen Gassäule zu isoliren, so wurden bei den späteren Versuchen kürzere Stopfungen in den Ausflufsröhren in die Höhe gestofsen oder gezogen und nach jeder Versuchsreihe mit einem daran befestigten Faden nach Mafsgabe eines angelegten Mafsstabes zurückgezogen [1])

Die aus einem in der angegebenen Weise gestopften Ausflufsrohre hervortretenden Flammen zeigen schon äufserlich in mancher Beziehung ein eigenthümliches Verhalten. Sie sind weniger beweglich und weniger empfindlich für Geräusche und Erschütterungen und erlöschen daher auch, selbst wenn sie sehr klein sind, nicht so leicht als die gewöhnlichen Flammen. Man kann ziemlich stark nach den Flammen blasen und daher das oben erwähnte Hülfsmittel der Tonerregung dreist anwenden, ohne das Erlöschen der Flamme fürchten zu müssen. Wenn die Stopfung der Aus-

1) Sollte ich einen Apparat construiren, mit welchem dieselben Versuche sich bequemer wiederholen liefsen, so würde ich die Stopfung an einen Draht befestigen und mit demselben entweder aus freier Hand oder mit einer Zahnstangen-Vorrichtung auf und ab schieben. Das Ausflufsrohr kann bei dieser Einrichtung natürlich nicht unmittelbar auf die Gasentwicklungs-Flasche gesetzt werden, sondern würde sich über einem von einem geeigneten Stative getragenen kleinen cylindrischen Gefäfse befinden, in welches das Gas geleitet wird und durch dessen Boden der die Stopfung führende Draht hindurch geht. Eine sorgfältig gearbeitete Stopfbüchse würde nicht einmal nothwendig seyn, da die Dichtung durch eine den Boden des Gefäfses bedeckende Schicht Wasser oder Quecksilber hergestellt werden kann.

flufsröhre bis an ihre Mündung reicht, so verliert, wie schon oben aus einander gesetzt worden ist, die Flamme die Fähigkeit, den Ton der chemischen Harmonika zu erzeugen, gänzlich; wird nun allmählich die Stopfung zurückgezogen, so sprechen zuerst nur einige hohe Töne an als Grundtöne oder Flageolettöne der über die Flamme gehaltenen Röhren. Je länger die freie Gassäule wird, desto gröfser wird auch der Umfang der Töne und desto längere Röhren sprechen an. Wie weit man die Stopfung zurückziehen mufs, ehe die kleinsten Röhrchen ansprechen, hängt von der Gröfse der Ausflufsöffnung ab. Bei einer Mündung des Ausflufsrohrs von 2^{mm} Durchmesser mufste die Gassäule zwischen der Spitze und der Stopfung eine Länge von 18^{ctm} haben, bevor kurze Röhren von 17,5 bis $6{,}8^{ctm}$ Länge, während über ihren Rand geblasen wurde, tönten, und erst bei einem dem Gase in der Ausflufsröhre freigelassenen Raume von 20^{ctm} Länge sprachen Röhren von 12,3 bis $9{,}5^{ctm}$ Länge ohne jedes Hülfsmittel der Tonerregung an. Wenn die Ausflufsöffnung kleiner ist, so nehmen schon kürzere Gassäulen die zur Tonerzeugung erforderlichen Schwingungen an. Bei einer kleinen Ausflufsöffnung von etwa $0{,}5^{mm}$ Durchmesser gelang es schon, als die Stopfung 6^{ctm} von der Spitze entfernt war, mehrere kleine Röhrchen von 7,8 bis $4{,}3^{ctm}$ Länge durch Anblasen zum Tönen zu bringen. Dabei gab eine Röhre von $7{,}8^{ctm}$ Länge den Grundton c^4 nur unvollommen und unsicher, viel besser aber die Octave c^5 an, und ein $6{,}8^{ctm}$ langes Röhrchen gab eben so gut dis^4 als dis^5. Nachdem die Stopfung 9^{ctm} von dem Ende des Ausflufsrohrs zurückgezogen worden war, sprachen die Töne a^3 bis f^4 in Röhren von 10,5 bis $5{,}5^{ctm}$ Länge selbstständig an.

Die höheren Töne, welche unter den angegebenen Verhältnissen entstehen, sind kräftig und schreiend, selbst wenn sie nur durch Anblasen der Röhrenmündung erhalten werden können: dagegen ist den noch in dem Umfange der Flamme des gestopften Ausflufsrohrs liegenden tieferen Tönen eine gewisse Mattigkeit und Klanglosigkeit eigenthüm-

lich. Die längsten Röhren, welche noch ansprechen, geben überdiefs nicht denselben Ton, welchen sie sonst über für sie geeigneten Flammen erzeugen, sondern einen manchmal um eine Sekunde oder Terz höheren. Daher steht das Tieferwerden des Tons bei Anwendung von längeren Röhren zuletzt nicht mehr im Verhältnisse zu der Verlängerung der tönenden Röhre. Am auffallendsten wird diese offenbar durch die Tendenz der Gassäule, schneller zu schwingen, herbeigeführte Erhöhung des Tons, wenn man Röhren anwendet, welche sowohl offen als gedeckt über den Flammen tönen. Wenn der Grundton der gedeckten Röhre nahe an der Gränze des Tonumfangs der Flamme nach der Tiefe hin liegt, so ist derselbe nicht die Octave des Tons der offenen Röhre, sondern bedeutend höher. Unter günstigen Umständen kann das durch Decken der Röhre zu erhaltende Intervall durch die Erhöhung des tieferen Tons zu einer Sext, ja wohl sogar zu einer Quint werden. Diese durch den Einflufs der Flamme bewirkte Veränderung des Tons der Klangröhren war anfänglich ganz geeignet, den Beobachter irre zu führen und so zu verwirren, dafs er manchmal fürchtete, seinem Ohre nicht mehr trauen zu dürfen.

Die Flamme mufs bei diesen Versuchen klein seyn, wenn die Röhren von selbst ansprechen sollen. Zur Erzeugung der höchsten Töne wurden oft so kleine Flammen angewendet, dafs sie vollständig unsichtbar waren und ihre Existenz nur noch durch die Erzeugung des Tons zu erkennen gaben. Will man durch Blasen der Tonerzeugung zu Hülfe kommen, so ist es zweckmäfsig, etwas gröfsere Flammen anzuwenden. Der durch diese Hülfe erzeugte Ton, welcher bei Anwendung nicht gestopfter Ausflufsröhren oft nach seiner Entstehung selbstständig fortdauert, spricht hier nur während des Anblasens der Röhre an, auch wenn er schon durch einen leisen Hauch erregt wird und sehr kräftig ist.

Bei den Versuchen, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurde die oben erwähnte Woulfe'sche Flasche als Gasentwicklungs-Apparat gebraucht. Die mit der Stopfung versehenen Ausflufsröhren hatten schon

bei den oben angegebenen Versuchen als offene Röhren gedient. Das Ausflufsrohr in den Versuchen Nr. 1 bis 10 war dasselbe, welches in den Versuchen Nr. 1 bis 5 der Tabelle II angewendet wurde. Die Ausflufsspitzen wurden auch hier auf das Ende der Röhre mit Hülfe eines passenden Gummirohrs stumpf aufgesetzt. Die in einem baumwollenen Dochte bestehende Stopfung wurde mittelst eines dünnen Fadens im Verlaufe der Versuche allmählich in die Höhe gezogen. Beim Aufsetzen der Glasspitze wurde das die Verbindung herstellende kurze Gummi-Rohr über das Aufsen herunterhängende Ende des straff angezogenen Fadens gestülpt. Der dünne Faden im Rohre übte auf den Ton der Harmonika keinen störenden Einflufs aus. Das Ausflufsrohr in Nr. 11 bis 21 ist bei dem Versuche Nr. 5 der Tabelle I gebraucht worden. Als Stopfung diente ein etwa 10^{ctm} langes Stück Docht, welches vor dem Beginn der Versuche mit Hülfe eines Fadens, welcher, nachdem er seinen Zweck erfüllt, heraus genommen wurde, bis in die Nähe der Mündung gezogen worden war. Während der Versuche wurde diese Stopfung mit einem an ihrem unteren Ende befestigten Faden allmählich zurückgezogen. Das Ausflufsrohr in den Versuchen Nr. 22 bis 32 ist das in Nr. 11, Tabelle I gebrauchte, dessen Mündung aber bis auf $0{,}5^{mm}$ zusammengeschmolzen war. Die Stopfung wurde mit einem Stäbchen zuerst in die Höhe geschoben und mit einem Faden allmählich zurückgezogen. Die ersten vier Columnen der Tabelle V enthalten dieselben Angaben wie die früheren Tabellen. In der fünften Columne ist die jedesmalige Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs, also die Länge der in demselben freien Gassäule, in Centimetern angegeben. Wenn der von der Stopfung freigelassene Theil der Ausflufsröhre grofs genug ist, so erhält man mit der Flamme, wie bei der Anwendung von ganz offenen Ausflufsröhren, in der Aufeinanderfolge der ansprechenden Töne ein Paar Gruppen, zwischen welchen einige Töne fehlen. Ich habe in den beiden folgenden Columnen nur die Länge der ansprechenden Röhren vermerkt, da sich

daraus die Länge der nicht ansprechenden Röhren von selbst ergiebt. Die unter den Röhrenlängen bezeichneten Töne stimmen nicht vollständig mit der Bezeichnung der Töne in den früheren Tabellen überein, weil hier auf die oben erwähnte Veränderung der Tonhöhe Rücksicht genommen worden ist. Von den bei diesen Versuchen vielfach vorkommenden Flageolettönen ist nur einer in Nr. 31 und 32 mit angeführt, nämlich *dis*[5] als Ton 2 einer 6,8[ctm] langen Glasröhre, weil derselbe über die Grundtöne der mit denselben Flammen ansprechenden Röhren hinausreichte und überdiefs wahrscheinlich der höchste Ton der chemischen Harmonika war, der beobachtet worden ist. Die Länge der Röhren, welche nur in Folge des Anblasens tönten, ist mit einem Sternchen bezeichnet, da bei diesen Versuchen eine solche Unterscheidung nützlich schien.

Tabelle V.

Nr	Ausflufsröhre. Länge ctm	Ausflufsröhre. Weite mm	Weite d. Ausflufs-Oeffnung mm	Entfernung der Stopfung von der Spitze ctm	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm
1	93	3,8	2	85	79 — 31,5 g^0 — h^1	18 — 14,8 a^2 — c^3
2	93,4	»	1	85,4	55,4 — 29,7 d^1 — e^2	18 — 13,3 a^2 — d^3
3	93	»	2	82	70 — 35 a^0 — a^1	18 — 14,8 a^2 — c^3
4	93,4	»	1	82,4	59,4 — 29,7 cis^1 — e^2	18 — 13,3 a^2 — d^3
5	93	»	2	78	59,4 und 55,4 — 31,5 d^1 — h^1	
6	93,4	»	1	78,4	59,4 und 55,4 — 29,7 d^1 — e^2	18 — 13,3 a^2 — d^3
7	93	»	2	73	63 und 55,4 — 29,7 d^1 — e^2	
8	93,4	»	1	73,4	52,4 und 49,8 — 26,2 e^1 — d^2	16 — 13,3 h^2 — d^3
9	93	»	2	68	59,4 und 49,8 — 24 e^1 — e^2	

Nr.	Ausflufsröhre Länge	Ausflufsröhre Weite	Weite d. Ausflufs-Oeffnung	Entfernung der Stopfung von der Spitze	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren von: bis:	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren von: bis:
	ctm	mm	mm	ctm	ctm	ctm
10	93,4	3,8	1	68,4	49,8 — 46,5 — 22,2 f^1 — f^2	14,8 — 10,4 c^3 — f^3
11	59	5	2	50	39,5 — 18 g^1 — a^2	12,3 — 9 f^3 — a^3
12	»	»	»	36	39,5 — 20 g^1 — g^2	
13	»	»	»	33	35 — 17,5 a^1 — h^2	
14	»	»	»	30	22 — 11,4 g^2 — f^3	
15	»	»	»	26	24 — 11,4 e^2 — f^3	
16	»	»	»	24	21 — 9,5 gis^2 — a^3	
17	»	»	»	22	21 — 11,4 a^2 — f^3	
18	»	»	»	21	17,5 — 9,5 h^2 — b^3	
19	»	»	»	20	17,5* und 12,5 — 7,8 h^2 f^3 — c^4	
20	»	»	»	19	17,5* — 7,8* h^2 — c^4	
21	»	»	»	18	17,5* — 6,8* h^2 — d^4	
22	20	4	0,5	16	17 — 5,5 und 4,5* h^2 — f^4 a^4	
23	»	»	»	15	16,2 — 5,5 und 4,5* c^3 — f^4 a^4	
24	»	»	»	14	16,2 — 5,5 und 4,5* e^3 — f^4 a^4	
25	»	»	»	13	14,6 — 5,5 und 4* cis^3 — f^4 h^4	
26	»	»	»	12	12,3 — 5,5 und 4* f^3 — f^4 h^4	
27	»	»	»	11	12,3 — 5,5 und 4* g^3 — f^4 h^4	

*) Die *Röhren sprechen nur mit Nachhülfe an.

Nr.	Ausflufsröhre. Länge ctm	Ausflufsröhre. Weite mm	Weite d. Ausflufs-Oeffnung mm	Entfernung der Stopfung von der Spitze ctm	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren von: bis: ctm
28	20	4	0,5	10	12,3 — 5,5 und 4,3* g^3 — f^4 b^4	
29	»	»	»	9	10,5 — 5,5 und 4,3* a^3 — f^4 b^4	
30	»	»	»	8	9* — 4,3* b^3 — b^4	
31	»	»	»	7	7,8* — 4,3* und $\frac{1}{2}$. 6,8* c^4 — b^4 dis^5	
32	»	»	»	6	7,8* — 4,3* und $\frac{1}{2}$. 6,8* c^4 — b^4 dis^5	

Um einem Mifsverständnisse vorzubeugen, mufs ich zunächst bemerken, dafs das Röhrchen von 4ctm Länge bei den Versuchen Nr. 28 bis 32 nicht zur Hand war und daher nicht über der Flamme geprüft worden ist. Ich zweifle nicht, dafs dieses kürzere Röhrchen auch bei diesen Versuchen durch Anblasen zum Ansprechen gebracht worden wäre.

Die Vergleichung der vorstehenden Tabelle mit den beiden ersten Tabellen, insbesondere mit Nr. 5 und 11 in Tabelle I und Nr. 1 und 4 in Tabelle II, zeigt, wie grofsen Einflufs die Absperrung der Ausflufsröhre von dem Gasvolumen in der Gas-Entbindungsflasche auf die Höhe der durch die Flamme erzeugten Töne hat. Die bei Anwendung offener Ausflufsröhren ansprechenden tiefsten Töne fallen in Folge der Stopfung gänzlich weg, selbst wenn die Ausflufsröhre so lang ist, dafs sich in ihr oberhalb der Stopfung noch eine Gassäule von der Länge befindet, welche sonst für die Erzeugung tiefer Töne ausreichte. Der Umfang der mit der Flamme ansprechenden Töne wird durch die Stopfung der Ausflufsröhren sehr beschränkt; er beträgt selten erheblich über eine Octave, ist dagegen oft kleiner. Wenn das Ausflufsrohr lang und die Stopfung von der Ausflufsöffnung weit zurückgezogen ist, so entste-

ben auch hier aufser den Tönen, welche gewissermafsen das erste Register des Anblaserohrs bilden, noch einige höhere Töne, welche von den ersten durch eine Lücke getrennt sind. Die Vergleichung der homologen Gränztöne scheint darauf hinzudeuten, dafs die Flamme einer durch Stopfung begränzten Gassäule sich in Beziehung auf die Lage jener Lücken ungefähr so verhält, wie eine Flamme über einer halb so langen nicht gestopften Ausflufsröhre. Die Lage der Töne einer Flamme über einer begränzten Gassäule ändert sich mit der Länge des freigelassenen Raums zwischen der Ausflufsöffnung und der Stopfung in der Weise, dafs die ansprechenden Töne im Ganzen um so höher sind, je kürzer die mit der Flamme oscillirende Gassäule in der Ausflufsröhre ist. Die mittlere Länge der über solchen Flammen tönenden Röhren ist ungefähr der Länge des von der Stopfung frei gebliebenen Theils der Ausflufsröhre proportionirt.

(Schlufs im nächsten Heft.)

II. *Ueber eine Methode den Schwingungsvorgang sichtbar zu machen so wie deren Anwendung bei glockenförmigen Flächen; von F. Melde.*

Aus Gründen, die mir die bisherige Ansicht über die Lage der *äufseren* Schwingungknoten bei glockenförmigen Flächen unstatthaft erscheinen liefsen, unternahm ich eine Untersuchung über die Schwingungen solcher Flächen.

In dieser Absicht suchte ich zunächst nach einem Mittel, welches eine genauere Einsicht in den Schwingungsvorgang bei derartigen Flächen gestattete, als die, welche bis jetzt bekannt waren, und fand dasselbe in einem dünnen *Kalküberzug*.

Hiermit gelang es mir, eine umfassendere Ansicht über Knotenlinien auf Flächen im allgemeinen zu gewinnen, indem ich neben jenen, bis jetzt nur beachteten Knotenlinien, welche sich durch aufgestreuten Sand oder sonst ein Mittel sichtbar machen lassen, eine zweite Art entdeckte, wo diefs nicht der Fall. Für erstere wählte ich daher den Namen *bedeckte*, für letztere den Namen *unbedeckte* Knotenlinien.

Aufserdem gelang es mir, eine dritte Art von Linien kennen zu lernen, welche bisher irrthümlich für Knotenlinien gehalten wurden, und denen ich daher den Namen *Pseudoknotenlinien* beilegte.

§. 1.

Das Hindernifs, welches bis jetzt in der Beurtheilung des Schwingungsvorgangs *krummer* Flächen stattfand, liegt darin, dafs man nicht wie bei ebenen im Stande gewesen, auf eine genügende Art die Knotenlinien sichtbar zu machen, fernerhin, dafs man kein Mittel kannte, um für das Auge ein bleibendes Bild zu liefern von den Bahnen, auf welchen bewegliche Körperchen über die Fläche hinwandern, wie es für ebene Flächen gelingt.

§. 2.

Sich bei krummen Flächen des *trockenen* Sandes zu bedienen, zu Sichtbarmachung der Knotenlinien, ist aus mehrfachen Gründen unmöglich. Man bediente sich deshalb schon lange des *angefeuchteten* Sandes, den man über die Fläche streicht, und der beim Schwingen dieser in Bewegung geräth, ohne abgeschleudert zu werden.

Als weiteres Mittel, die Schwingungsknoten bei glockenförmigen Flächen sichtbar zu machen, wählte man Flüssigkeiten, wie Quecksilber, Wasser oder Oel, die bis zu einer beliebigen Höhe in die betreffenden Gefäfse gegossen, beim Anstreichen dieser letzteren eigenthümliche Wellenbewegungen auf der Oberfläche zeigen. Dieses Mittel kann jedoch nur die Schwingungsknoten eines einzigen Querschnitts der Glocke für das Auge erkennbar machen, dagegen ist es unmöglich, auf diese Weise die Knotenlinien ihrer ganzen Länge nach zu bezeichnen.

Endlich als letztes, aber auch am wenigsten geeignetes Mittel, in dieser Weise Aufschlufs zu erhalten, gelten die kleinen Kügelchen von Siegellack oder einem ähnlichen Körper, die man, an einem Faden aufgehangen, über die Flächen herführen könnte, um die Stellen der Schwingungs-Maxima und Minima zu finden.

§. 3.

Bei vorliegender Untersuchung habe ich mich keines dieser letzteren Mittel bedient, sondern nur den angefeuchteten Sand benutzt, jedoch in einer anderen Weise wie bisher. Bevor ich aber diese Verfahrungsart näher angebe, mögen als Vorbereitung einige Betrachtungen über die bei schwingenden Klangscheiben thätig werdenden Kräfte vorausgeschickt werden.

§. 4.

Wenn man eine Klangscheibe zum Tönen bringt, so wird ein auf derselben befindliches Mittel, wie etwa Sandkörner, von zweierlei Kräften bewegt werden: erstens von solchen die *normal* zur Fläche, zweitens von solchen, die *parallel* derselben ihre Wirkung äufsern, welche letztere von der Ausdehnung und Zusammenziehung der Flächenelemente herrühren.

§. 5.

Denken wir nun, es befände sich auf dem Flächenelemente a (Fig. 7*, Taf. I) ein Sandkörnchen, so wird dasselbe, sobald die Scheibe schwingt, zugleich angegriffen werden von einer Normalkraft von bestimmter Intensität, und einer Tangentialkraft von bestimmter Richtung und Intensität, je nachdem das Element a eine Lage auf der Fläche einnimmt.

Nennen wir die erstere Kraft n die letztere t, so wird das Sandkörnchen von einer Kraft, welche der Resultirenden von n und t gleich ist, schief in die Höhe geschleudert werden, oder schief nach abwärts fallen, je nachdem die Scheibe in ihrer Ausbeugung nach oben oder unten gedacht wird. Wir berücksichtigen jedoch nur ersteres, ohne dafs das folgende in seiner Allgemeinheit beeinträchtigt würde.

Ist nun das Körnchen in die Höhe geschleudert, so wird es in einem kleinen Bogen wieder zur Fläche herabfallen, und zwar nicht auf einen beliebigen Punkt derselben, sondern einen ganz bestimmten, der einmal liegt in der Linie, welche die Richtung der Kraft t bezeichnet, und sodann in einer Entfernung von a, deren Gröfse abhängt von n und t sowie von der Masse des Sandkörnchens. Gesetzt a_1 (Fig. 7[a] Taf. I) sey ein solches zweites Flächenelement, so würde $a\ a_1$ die Richtuug der Kraft t seyn. Auf a_1 angelangt, unterliegt das Körnchen der Einwirkung zweier neuen Kräfte n_1 und t_1, vermöge derer es wiederum auf ein ganz bestimmtes drittes Element a_2 gelangt und $a_1\ a_2$ wird die Richtung der Kraft t_1 seyn. Man begreift, dafs dieser Vorgang in ähnlicher Weise sich wiederholen kann.

§. 6.

Gesetzt nun die Einwirkung der Kräfte n, n_1 ..., sowie t, t_1 ..., sey möglichst klein, so wird das Sandkörnchen in entsprechend kleinen Bogen in die Höhe geschleudert werden; die Punkte a, a_1, a_2 ..., werden dann sehr nahe zusammenrücken, und die Stücke $a\ a_1$, $a_1\ a_2$ ... (Fig. 7[b], Taf. I) werden als die Elemente einer ganz *bestimmten* Curve angesehen werden können. Die so entstanden gedachten Curven werde ich im folgenden mit dem Namen *Bewegungscurven* bezeichnen.

§. 7.

Es leuchtet ein, dafs wenn wir im Stande sind, die Gestalt dieser Curve zu erkennen, oder gar ein Mittel besitzen, durch welches sie für das Auge *bleibend* sichtbar gemacht werden, wie diefs für Knotenlinien gilt, hierdurch für die Beurtheilung des Schwingungsvorgangs ein Bedeutendes gewonnen ist.

§. 8.

Wendet man in dieser Absicht ein *gröberes* Mittel an, wie etwa Quarzsand, so wird man sich sofort überzeugen, dafs es für das Auge unmöglich ist, den Weg zu verfolgen, den ein Sandkörnchen während des Schwingens der Scheibe beschreibt, um zu einer Knotenlinie zu gelangen. Denn

einmal ist die Einwirkung der Kräfte, selbst wenn der Ton von möglichst geringer Intensität ist, auf solche Mittel, wie Sand, zu heftig, und weiterhin sind Sandkörnchen zu unregelmäfsige Körperchen, als dafs sie in jeder beliebigen Lage auf der Scheibe in gleicher Weise von den Kräften angegriffen würden. Das Auge kann daher in der Bewegung solcher Körperchen nur ein verworrenes Hüpfen erkennen.

§. 9.

Anders verhält es sich aber, wenn man ein *feines* Pulver, wie z. B. Lycopodium anwendet. Ist nämlich die Bewegung der Scheibe nicht zu heftig, so sieht man, wie um die Gegend der Vibrationscentra sich kleine halbkugelförmige Häufchen bilden, die von diesen Stellen langsam nach den Knotenlinien wandern, und dem Auge gestatten, sie ohne Mühe zu verfolgen. Ja die Adhäsion des Lycopodiumstaubs an die Glas- oder Metallscheibe bewirkt sogar, dafs diese Häufchen eine bleibende Spur zurücklassen, so dafs alle in §. 7 ausgesprochene Wünsche erfüllt sind.

§. 10.

Um diese Bewegungscurven schön zu erhalten, empfiehlt Strehlke (Repertorium der Physik von Dove und Moser Bd. III, S. 126) ein zusammengesetztes Pulver, bestehend aus: 24 Theilen Fernambuk, 12 Theilen Alaun, 12 Theilen Bimsstein, einem kleinen Antheil von weifsem Fischbein, Veilchenwurzel und einigen Tropfen Bergamottöl. Die Figuren 43 bis 47 Tab. II in der erwähnten Schrift stellen die Bewegungscurven dar, welche mit diesem zusammengesetzten Pulver erhalten wurden. Ich habe dieses Pulver auch angewandt, konnte es jedoch nicht viel brauchbarer finden als Lycopodium.

§. 11.

Wir haben somit ein Mittel, um die Bewegungscurven auf *ebenen* Klangscheiben sichtbar und bleibend zu machen. Dafs man dasselbe Mittel zu dem genannten Zwecke auch bei *krummen* Flächen anwenden könnte, wird Jedermann verneinen, und ich suchte daher nach einem anderen, was namentlich bei glockenförmigen Flächen, auf die sich die

weitere Untersuchung speciell bezieht, eine vortheilhafte Anwendung gestattet.

Zu dem Ende nahm ich etwas gelöschten Kalk, und rührte denselben mit reinem Wasser zu einer dünnen Milch an. Taucht man in diese einen dicken Pinsel, und bestreicht die Wände einer gewöhnlichen Glasglocke, so wird Sand, auf diese so befeuchteten Flächen gestreut, daran haften. Streicht man nun die Glocke mit dem Violinbogen an, oder bringt sie auf eine später erläuterte Weise zum Tönen, so sieht man sofort, wie der Sand sich über die Fläche hinbewegt, um sich an die Ruhestellen zu begeben.

War nun der Flüssigkeitsüberzug regelmäfsig, war das Wasser desselben schon hinlänglich verdunstet, so wird man weiter sehen, wie die einzelnen Sandkörner, oder auch kleine Sandanhäufungen bogenartige Furchen in dem kalkigen Ueberzug zurücklassen. Sollte man diese Curven nicht sofort erkennen, so ist es ein Beweis, dafs die Oberfläche noch zu nafs war. Man bestreue dann dieselbe mit neuem Sande und man wird, sollte es auch jetzt noch nicht gelungen seyn, es doch beim dritten oder vierten Mal dahin bringen. Hierbei sah ich immer die Curven am deutlichsten entstehen, wenn möglichst wenig Sand aufgestreut wurde.

§. 12.

Anstatt eine so bereitete Kalkmilch anzuwenden, um die Oberfläche zu überziehen, kann man auch eine andere gefärbte Flüssigkeit gebrauchen z. B. Tinte; mir schien aber ersteres Mittel das beste zu seyn, von denen, die ich bis jetzt geprüft. Dafs der Ueberzug eine gewisse Farbe besitze, ist deshalb nöthig, damit die von den Sandkörnern eingegrabenen Furchen gegen die Zwischenlagen des eingetrockneten Ueberzuges mehr abstechen.

§. 13.

Dieselbe Methode kann man auch bei *ebenen* Scheiben anwenden, wiewohl weniger erfolgreich als bei glockenförmigen Flächen. Man wird auch hier die bogenartigen Furchen erhalten, welche der Sand bei seiner Bewegung ein-

gräbt und die hier wie dort noch deutlicher hervortreten, wenn der kalkige Ueberzug vollkommen trocken geworden.

§. 14.

Als ich nun diese so erzeugten Curven auf ebenen Scheiben verglich mit denen, welche die Lycopodiumhäufchen bei ihrer Fortbewegung beschreiben, so fand ich sie ihrer Form nach vollständig identisch, wie ich von vornherein erwarten konnte. Die Bahnen nämlich, welche die Sandkörner im kalkigen Ueberzug zurücklassen, sind nichts anders als die *Bewegungscurven* derselben. Die Voraussetzungen, welche für das Entstehen dieser Curven im §. 6 gemacht wurden, gelten ganz für diesen Fall. Bei den Lycopodiumhäufchen war es die eigenthümliche Natur dieser Häufchen, so wie ihre Adhäsion an die Fläche, welche nur ein langsames Fortrücken als Wirkung der Kräfte gestattete. Ferner nun bei den Sandkörnern, welche ihre Bahnen in den kalkigen Ueberzug eingraben, ist es die Flüssigkeit, welche die Sandkörner an die Fläche fesselt und so die Einwirkung der Normalkräfte fast ganz aufhebt, während sie ebenso die Bewegung parallel der Fläche verlangsamt.

§. 15.

Es leuchtet somit ein, dafs wir in dem kalkigen Ueberzug und dem darauf gestreuten Sand ein Mittel erhalten haben, um die Bewegungscurven auf krummen Flächen überhaupt darzustellen. Denn wenn ich bis jetzt diese Methode auch nur bei glockenförmigen Flächen anwandte, so bin ich doch nicht einen Augenblick zweifelhaft, dafs sie bei beliebig gestalteten Flächen ihre Anwendung finden kann, vorausgesetzt, dafs die Töne, welche die Flächen geben, hinlänglich intensiv sind. Denn dafs die Curven bei ebenen Flächen weniger gut gelingen wie bei glockenförmigen scheint mir nur darin zu liegen, dafs die Intensität des Tons dort weit weniger lebhaft ist.

§. 16.

An dieser Stelle mufs mit allem Recht erinnert werden an jene interessanten und wichtigen Beobachtungen, welche

Strehlke in diesen Annalen (Bd. XXXX, S. 146 u. f.) schon im Jahre 1837 bekannt machte. Er sagt nämlich:

»Bei dem Aufstreuen von Sand oder Lycopodium gehen diese bewegten Körper zu schnell an die ruhenden Stellen, als dafs das Auge Zeit hätte, den Verlauf der Erscheinung zu verfolgen. Das folgende einfache Mittel gestattet, die Bewegung der schwingenden Fläche an einer bestimmten Stelle längere Zeit hindurch zu beobachten. Man bringt zu diesem Ende Lycopodium auf eine Wasserfläche, am besten, indem man die durchlöcherte Büchse, welche dasselbe enthält, mit einem feinen Gewebe überbindet, doch darf die Wasserfläche nur so überstäubt werden, dafs das Lycopodium überall eine nur wenig zusammenhängende Fläche darstellt. Darauf taucht man eine Schreibfeder oder eine dünne Thermometerröhre in das Wasser, und bringt damit Tropfen hervor an den Stellen der Körper, deren Bewegung beim Tönen untersucht werden soll. Sobald die Vibrationen beginnen, zeigen sich lebhafte Bewegungen in den halbkugelförmigen Erhöhungen, welche die Wassertropfen auf den schwingenden Flächen bilden. Ist die Erregung nicht gar zu mächtig, so zerfällt die Bewegung der Tropfen in zwei Wirbel von der Form Fig. 8, Taf. I. Die Scheidegränze *AB* der beiden Wirbel zeigt die Richtung der an dieser Stelle parallel zur Oberfläche gehenden Bewegung an.«

§. 17.

Zunächst mufs ich nun erwähnen, dafs Strehlke diese Tropfen ohne Zweifel nur immer auf Metallscheiben hervorbrachte. Ist die Scheibe dagegen von Glas, so gelingt diefs sehr schlecht, da die Tropfen sich sofort ausbreiten. Ueberzieht man jedoch vorher die Fläche mit Schellackfirnifs, so gelingt es eben so gut wie auf Metall.

Weiterhin wird man einsehen, dafs das Hervorbringen dieser Tropfen sich nicht etwa auf *ebene* Flächen beschränkt, sondern ebenso möglich ist bei krummen. Nur wird man bei letzteren, der Fläche eine solche Stellung ge-

ben müssen, dafs die Flächenelemente, worauf die Tropfen hervorgebracht werden sollen, in eine horizontale Lage kommen, damit der Tropfen nicht sofort herunterfliefst.

§. 18.

Wir haben demnach in diesen Tropfen ein äufserst genaues Mittel, um die Richtung der Tangentialkräfte für jeden beliebigen Punkt einer schwingenden Fläche sichtbar zu machen.

§. 19.

Ich brachte nun auf die im §. 11 erläuterte Weise auf einer ebenen wie einer glockenförmigen Fläche die Bewegungscurven möglichst schön hervor, und zeichnete bei ersterer, um hierbei zu bleiben, die Bewegungscurven mit einem Bleistift nach. Gesetzt nun *CD* Fig. 9ᵃ, Taf. I stelle eine solche Bewegungscurve vor, so brachte ich weiter längs ihr in möglichst kleinen Abständen die Strehlke'schen Tropfen hervor und zwar so, dafs deren Mittelpunkte alle über der Curve *CD* lagen. Wurde nun die Scheibe zum Tönen gebracht, so stellte sich die Erscheinung ein, welche durch die Fig. 9ᵃ, Taf. I erläutert ist. Nämlich die Wirbelbewegungen in den Tropfen waren so, dafs die Scheidegränze derselben mit dem Elemente der darunter befindlichen Curve der Richtung nach zusammenfiel.

Dieses Experiment belehrte mich sofort über den Zusammenhang der Wirbelbewegungen mit den Bewegungscurven und es war für mich nur eine bildliche Nachweisung dessen, was ich nach der gegebenen Definition der Bewegungscurven, sowie der Natur der Wirbelbewegungen erwarten mufste. Denn die Curvenelemente $a\,a_1$, $a_1\,a_2 \ldots$ in §. 5 sind ja nichts anderes, als die Richtungen in denen die der Fläche parallelen Kräfte thätig sind, folglich müssen diese Curvenelemente mit den betreffenden Scheidegränzen der Wirbelbewegungen der Richtung nach identisch seyn.

§. 20.

Eine Knotenlinie ist eine solche Linie, welche die Punkte der Fläche enthält, die bei der Schwingung letzterer in Ruhe bleiben. Diefs ist aber nur möglich, wenn in dieser

Linie sich *alle* Kräfte aufheben, d. h. es müssen sich unter einander aufheben

erstens: die Normalkräfte

zweitens: die Tangentialkräfte.

Die Aufhebung der Normalkräfte kann nur stattfinden, wenn die betreffende Linie die Gränze bildet, zwischen zweien Flächentheilen die in entgegengesetzter Bewegung sich befinden.

Die Aufhebung der Tangentialkräfte kann nur stattfinden, wenn dieselben für irgend einen Punkt der Linie von entgegengesetzter Richtung sind und zwar *diametral* entgegengesetzt. Ueberdiefs wird man je zwei so entgegengesetzte Kräfte von gleicher Intensität annehmen müssen. Hieraus folgt aber der wichtige Satz;

»Die Elemente der Bewegungscurven, welche unmittelbar an eine Knotenlinie gränzen, müssen beiderseits diametral entgegengesetzt seyn; desgleichen die Scheidegränzen der Wirbelbewegungen.«

§. 21.

Ich nehme hier das Wort »*diametral entgegengesetzt*« in seiner umfassenden Bedeutung, und nicht etwa so als müfsten die beiderseits benachbarten Curvenelemente nun nothwendig auch *senkrecht* stehen auf der Knotenlinie. Wenn auch letzteres mir bei gegenwärtiger Untersuchung allein vorkam, so bin ich doch geneigt, zu glauben, dafs es Fälle giebt, in welchen die Richtung der diametral entgegengesetzten Kräfte schief gegen die Knotenlinie ist.

§. 22.

Nehmen wir nun an:

1. AB Fig. 10, Taf. I wäre eine Linie, von der wir wüfsten, dafs die beiderseitigen Flächentheile C und D entgegengesetzt schwingen, und dafs die Bewegungscurven von der Seite C und D her mit ihren der Linie AB nächsten Elementen *senkrecht* auf AB, so müfsten wir jedenfalls schliefsen, dafs AB eine Knotenlinie wäre. Es leuchtet ein, dafs etwa aufgestreuter Sand beim Schwingen der

Fläche in der Linie *AB* *aufgehäuft* wird. Die Linie *AB* wird demnach eine *bedeckte* Knotenlinie seyn.

2. *AB* Fig. 11, Taf. I wäre eine Linie von der wir wüfsten, dafs die beiderseitigen Flächentheile *C* und *D* entgegengesetzt schwingen, und dafs die Bewegungscurven von der Seite *C* und *D* her *senkrecht* auf *AB*, jedoch der Richtung nach entgegengesetzt wie bei 1, so müfsten wir jedenfalls schliefsen, dafs *AB* eine Knotenlinie wäre.

Es leuchtet jetzt aber ein, dafs etwa aufgestreuter Sand gerade von der Linie *AB* *weggeführt* wird, so dafs diese zuletzt ganz frei davon wird. Streng genommen müfsten natürlich, wenn man die Sandkörner als mathematische Punkte betrachten könnte, diese in der Linie *AB* bei der Bewegung in Ruhe bleiben. Eine Voraussetzung der Art ist aber nicht statthaft und man wird leicht einsehen wie die Sandkörner stets, wenn auch nur ein Minimum, in das Bereich der schwingenden Flächentheile *C* und *D* beim Aufstreuen gerathen.

Dafs diese Art Knotenlinien in der Wirklichkeit vorkommt, wird das folgende nachweisen und ich nenne sie daher im Gegensatz zu den unter 1 beobachteten *unbedeckte* Knotenlinien.

§. 23.

Nehmen wir ferner an:

1. *AB* Fig. 12, Taf. I sey eine Linie, zu deren beiden Seiten die nächsten Elemente der Bewegungscurven ihrer Lage und Richtung nach mit den gezeichneten Pfeilspitzen zusammenfallen, so dafs sie also zwar symmetrisch in Beziehung auf *AB* aber nicht diametral entgegengesetzt sind, so wird die Linie *AB* *keine* Knotenlinie seyn können, sondern man wird stets finden, dafs in der Linie *AB* der Sand fortrückt im Sinne der an den Enden derselben gezeichneten Pfeilspitzen, so dafs *AB* selbst eine Bewegungscurve ist, die gewissermafsen als die resultirende der seitlichen zu betrachten ist.

2. *AB* Fig. 13, Taf. I sey eine Linie, für welche nun die Richtung der nächsten Elemente der Bewegungscurven

die entgegengesetzte wie unter I, so wird die Linie *AB* ebenfalls *keine* Knotenlinie seyn können, sondern man wird stets finden, dafs sie selbst eine Bewegungscurve und dafs der Sand in ihr fortrückt in der Richtung der an den Enden angegebenen Pfeile. Trotzdem wird begreiflicher Weise der Sand in der Linie *AB* zunächst *aufgehäuft* und ein Beobachter, der den Vorgang nicht genauer verfolgt, der versäumt die Fläche länger im Schwingen zu erhalten, wird eine solche Linie für eine bedeckte Knotenlinie halten und dieser Irrthum fand in der That bis jetzt statt bei den Linien, die man als die äufseren Schwingungsknoten bei glockenförmigen Flächen ansah. Solchen Linien gab ich daher den Namen *Pseudoknotenlinien.*

§. 24.

Ich gehe nun dazu über, um im Sinne des bisjetzt Gewonnenen den Schwingungvorgang bei glockenförmigen Flächen darzustellen, wie er sich durch meine speciellen Untersuchungen ergab. Hierbei werde ich jedoch nur die Versuche mit einem gewöhnlichen cylindrischen Trinkglase angeben, da die übrigen Formen wie die eigentliche Glockenform, die Trichterform u. s. w. so analoge Erscheinungen mit jenen bei dem Trinkglase bieten, dafs es überflüssig wäre jede einzelne Form besonders zu betrachten.

Weiterhin gebe ich die Erscheinungen nur an, wie sie sich ergeben, wenn das Gefäfs den tiefsten Ton giebt, da ich mich überzeugt habe, dafs für den zweit oder dritt höchsten Ton jene keine anderen waren als man überhaupt erwarten konnte, so dafs also das folgende sofort für die höheren Töne gültig ist, wenn man statt der Zahl 4 die Zahl 6 oder 8 gesetzt denkt.

Das Gefäfs war 6 par. Zoll hoch und hatte einen Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ Zoll.

§. 25.

Vor allem kam es mir nun darauf an, die Tonerregung möglichst regelmäfsig zu bewerkstelligen; ich wählte daher nicht die Anstreichmethode mittelst des Violinbogens, sondern befestigte mittelst Siegellacks unmittelbar unter dem

Rande des Glases ein ganz dünnes Glasstäbchen etwa eine Spanne lang, und strich dieses mit dem Daumen und Zeigefinger, nachdem sie mit Wasser benetzt waren. Die Art und Weise dieser schon von Chladni (Kastner's Archiv Bd. VIII, S. 91) angegebenen Methode der Tonerregung, schien mir besonders für vorliegende Untersuchungen zweckmäfsig und dürfte bei Versuchen mit Glocken sehr zu empfehlen seyn, wie man sich leicht überzeugen kann. Denn abgesehen davon, dafs die Tonerregung ganz genau immer an demselben Punkte stattfindet, wo das Glasstäbchen befestigt ist, hat man hierbei den grofsen Vortheil, das Gefäfs in jeder beliebigen Stellung in Schwingungen versetzen zu können, so dafs man also z. B. die Bewegung von Körperchen auf der Fläche unabhängig von der Schwere machen kann. Wendet man dagegen den Violinbogen an, so findet man sich oft grofsen Unbequemlichkeiten ausgesetzt.

Die Stelle des Randes, wo das Glasstäbchen befestigt ist, bezeichne ich im folgenden immer mit 0° und gebe in Bezug hierauf die übrigen Punkte in Graden an.

§. 26.

Nachdem nun das Trinkglas auf die im §. 11 angegebene Weise mit Kalkmilch überstrichen worden, und hierauf regelmäfsig Sand gestreut war, zeigte sich beim Tönen desselben folgendes:

A. Erscheinungen an der inneren Fläche.

1. Denkt man sich das Glas vertical gehalten mit der Mündung nach Oben, so stieg der Sand zu beiden Seiten der Verticallinien, welche durch die Punkte

0°, 90°, 180°, 270°

laufen in symmetrischen bogenförmigen Linien in die *Höhe* wie man aus der Fig. 14, Taf. I erkennt. Offenbar also sind diese vier Verticallinien von solcher Beschaffenheit wie die Linie *AB* §. 23. 1. Auch wird man deutlich erkennen, wie in diesen Linien selbst einzelne Sandkörner vertical in die Höhe steigen.

2. Der Sand bewegte sich beim weiteren Streichen des

Stäbchens in diesen bogenförmigen Curven fort und häufte sich an in den Verticallinien die durch die Punkte

45°, 135°, 225°, 315°

laufen und zwar begegneten sich in diesen Linien entgegengesetzt laufende Bewegungscurven, die in ihren, jenen Verticallinien nächsten, Elementen, *senkrecht* zu den Verticallinien waren.

Erwägt man nun, dafs bei dem tiefsten Ton das Glas abwechselnd schwingt, wie es die Fig. 15, Taf. I *a* und *b* versinnlicht, so sieht man, dafs zu beiden Seiten dieser letzteren Linien:

45°, 135°, 225°, 315°

die Flächentheile entgegengesetzt schwingen, und es ergiebt sich sofort, dafs diese Linien die inneren Schwingungsknoten der Fläche sind wie schon bekannt, und zwar sind es *bedeckte* Knotenlinien.

B. Erscheinungen an der äufseren Fläche.

1. Der Sand bewegte sich zu beiden Seiten der Linien, welche vertical durch die Punkte

45°, 135°, 225°, 315°

laufen, diametral entgegengesetzt von ihnen hinweg und zwar waren die den eben erwähnten Verticallinien nächsten Elemente der Bewegungscurven rechtwinklig zu ihnen wie die Fig. 16, Taf. I versinnlicht. Bei längerem Streichen war der Sand in diesen Linien verschwunden und man begreift mit Rücksicht auf die Fig. 15 *a* und *b*, dafs diese von der Art sind wie die Linie *AB* §. 22. 2. Mithin sind diese Verticallinien als die äufseren Knotenlinien der Fläche zu betrachten, sie sind demnach *unbedeckte* Knotenlinien und die in §. 22. 2 im Voraus bestimmte Art von Knotenlinien findet sich hier in der Wirklichkeit gegeben.

2. Der Sand bewegte sich weiter in den bogenförmigen Linien nach *abwärts* und diese neigten sich in den Verticallinien

0°, 90°, 180°, 270°

beiderseits symmetrisch zusammen. Es sind also diese Li-

nien von der Art wie die Linie *AB* in §. 23. 2. Auch konnte ich deutlich sehen, wie einzelne Sandkörner in ihnen vertical abwärts stiegen. Demnach mufste der Sand bei längerem Streichen in diesen Linien verschwinden, was auch wirklich geschah, und dieses fand statt in allen Lagen, in welche das Glas gebracht wurde.

Nach der bisherigen Ansicht fallen aber die äufseren Schwingungsknoten mit diesen Linien zusammen; die ursprüngliche Sandanhäufung hatte zu dieser Ansicht verleitet, und sie mufs aus den eben angegebenen Gründen aufgegeben werden. Es sind diese Linien nur *Pseudoknotenlinien.*

§. 27.

Durch die Versuche ergab sich also folgendes Resultat:

»Die Knotenlinien der inneren und äufseren Fläche bei glockenförmigen Körpern liegen an *derselben* Stelle; die inneren Knotenlinien sind *bedeckte*, die äufseren dagegen *unbedeckte.* Die Knotenlinien, welche man bisher für die äufseren angesehen sind nur *Pseudoknotenlinien.*

§. 28.

Bei der genaueren Vergleichung der Bewegungscurven ergab sich, dafs die inneren den äufseren vollständig congruent waren, und dafs sich diese nur in der Richtung von jenen unterschieden: d. h. der Sand bewegt sich in den äufseren entgegengesetzt wie in den inneren. Entwirft man also eine Zeichnung von der inneren Fläche mit den Bewegungscurven und ebenso von der äufseren, so werden sich beide Zeichnungen für das Auge nicht unterscheiden. Nur wird man bei der inneren Fläche die Anhäufung des Sandes in den vier bedeckten Knotenlinien erblicken, während man bei den äufseren an keiner Stelle eine solche Anhäufung wahrnimmt.

§. 29.

Es erhebt sich nun die Frage: von welcher Beschaffenheit sind die bei glockenförmigen Flächen vorkommenden Bewegungscurven überhaupt? Wie ändert sich ihre Gestalt ab bei engen und weiten Gefäfsen? Sind sie alle unter sich congruent oder ist diefs nicht der Fall?

Man wird erwarten dürfen, dafs sich über die allgemeine Beschaffenheit dieser Curven erst dann etwas Genaueres angeben läfst, wenn eine mathematische Untersuchung über diesen Gegenstand vorausgegangen ist, und diese dürfte wohl von nicht geringer Schwierigkeit seyn.

Um in Bezug der zweiten Frage Aufschlufs zu erhalten, stellte ich die Bewegungscurven bei einer weiten Käseglocke dar, welche ebenfalls vollständig cylindrisch und mit einem ebenen Boden [1]) versehen war. Sie hatte ungefähr die umgekehrten Dimensionen wie das Trinkglas, indem ihre Höhe $2\frac{1}{2}$ par. Zoll ihr Durchmesser $6\frac{1}{2}$ Zoll betrug.

In der Fig. 17, Taf. I sind die Bewegungscurven der inneren Fläche gezeichnet und es entspricht diese Figur der Figur 14.

Ein Vergleich dieser beiden Figuren mit einander ergiebt nun folgendes:

Bei dem engen Trinkglase scheinen die Curvenäste unmittelbar von den verschiedenen Punkten der *Linien*

$$0^\circ,\ 90^\circ,\ 180^\circ,\ 270^\circ$$

auszulaufen, bei der weiten Glocke erkennt man wie die Aeste von den verschiedenen Punkten des *Bodens* sich erheben und um so genauer in der Form sich der Graden

$$0^\circ,\ 90^\circ,\ 180^\circ,\ 270^\circ$$

anschliefsen, je näher ein solcher Ausgangspunkt diesen Graden gelegen. Ich möchte daher annehmen, dafs die Graden

$$0^\circ,\ 90^\circ,\ 180^\circ,\ 270^\circ$$

die Assymptoten für sämmtliche Bewegungscurven sind.

Dafs nun bei dem schmalen Gefäfse sich die Sache anders verhalten sollte wie bei einem weiten bezüglich der Ausgangspunkte für die Bewegungscurven, scheint mir unwahrscheinlich, vielmehr glaube ich, dafs dort wie hier die Curven eigentlich von dem Boden ausgehen, aber wegen

1) Ob und in wiefern ein *Boden* in den Erscheinungen eine Veränderung bedingt, würde genauer zu untersuchen seyn und man müfste in dieser Beziehung zunächst seine Aufmerksamkeit den an *beiden* Enden *offenen* Cylindern zuwenden.

der geringeren Dimensionen bezüglich der Weite sich dort desto schneller an die Graden

0°, 90°, 180°, 270°

anschliefsen. Man wird in dieser Ansicht bestärkt, wenn man die Curven bei stufenweise weiter werdenden Gefäfsen vergleicht.

Dafs die Curven sämmtlich congruent, scheint namentlich bei engen Gefäfsen der Fall zu seyn; einige Messungen bei weiten schienen mir jedoch diese Annahme unstatthaft zu machen.

§. 30.

Ich mufs hier noch auf einen anderen Umstand aufmerksam machen, nämlich auf die Form, welche die Knotenlinien bei einem Trinkglas oder ähnlichem Gefäfse annehmen. Strehlke sagt nämlich in diesen Ann. Bd. IV, S. 211:

»Der Sand vertheilt sich in 4 oder 6 Dreiecke, welche ihre Spitzen in dem Rande des Glases haben«.

und zeichnet die Knotenlinien wie in der Fig. 18, Taf. I dargestellt ist. Dieses nach unten zu Breiterwerden der Knotenlinie ist jedoch nur die Folge der Einwirkung der Schwere und wird nicht etwa durch die Natur der Schwingungen selbst bedingt. Ist nämlich einmal Sand in den Knotenlinien angehäuft, so drückt der oben befindliche auf den untern, er wird sich nach unten immer mehr anhäufen, und diese Anhäufung wird wegen der geringeren Intensität der Schwingungen bei den nach dem Boden zu gelegenen Flächentheilen wohl auch noch begünstigt. Hält man dagegen das Glas so, dafs die Linie, welche zur Knotenlinie wird, horizontal liegt, so verliert diese die obige Form und bildet nur einen schmalen parallelen Streifen.

III. *Brechung und Zurückwerfung des Lichts unter der Voraussetzung, dafs das Licht in der Polarisationsebene schwinge; von Dr. Zech.*

1. Die Frage, ob das Licht in oder senkrecht zur Polarisationsebene schwinge, liefse sich dadurch zu Gunsten der einen Annahme lösen, dafs man Lichterscheinungen nachweist, welche sich nach der anderen Annahme nicht erklären würden. Als solche Lichterscheinung wird die elliptische Polarisation des Lichts bei der Zurückwerfung geltend gemacht (vergleiche »die Fortschritte der Physik im Jahr 1856« S. 793 u. ff.) Die Resultate von Holtzmann aus dem von Stokes angegebenen Beugungsversuch (Pogg. Ann. Bd. 99, S. 446) werden noch nicht als entscheidend angesehen, ebenso wenig der Einwand Neumann's, dafs man nach Fresnel's Annahme in demselben Mittel verschieden dichten Aether annehmen müfste. Es mag daher am Platze seyn, Formeln aufzustellen, welche unter der Annahme Neumann's die elliptische Polarisation erklären. Durch Mittheilungen von Prof. Holtzmann bin ich im Stande diefs zu thun.

Die folgende Untersuchung beschränkt sich auf eine unkrystallinische planparallele Platte, und es liegen ihr folgende Voraussetzungen zu Grunde:

a. Die Verschiebungen in der Gränzfläche zweier Mittel, welche sich aus den Bewegungen im einen oder im andern Mittel ergeben, haben gleiche Gröfse und Richtung.

b. Die Spannungen in der Gränzfläche zweier Mittel, welche sich aus den Bewegungen im einen oder im andern Mittel ergeben, haben gleiche Gröfse und Richtung.

c. Der Aether gleicht den tropfbar flüssigen Körpern darin, dafs die Kraft, welche eine Verschiebung mit Verdichtung hervorbringt, aufserordentlich vielmal gröfser ist als die, welche eine Verschiebung von ähnlicher Gröfse ohne Verdichtung giebt, d. h. dafs die durch Transversalschwin-

gungen hervorgerufenen Longitudinalschwingungen gegen jene vernachlässigt werden können. Die Dichtigkeit des Aethers ist überall gleich, die Elasticität verschieden in verschiedenen Mitteln.

2. Ich nehme ein rechtwinkliges Coordinatensystem, in welchem eine Gränzfläche der planparallelen Platte Ebene der yz ist; die andere habe die Gleichung:

$$x = +d$$

wobei also d die Dicke der Platte ist. Im ersten Mittel, für welches $x > d$ ist, falle eine ebene Welle parallel zur Axe der z ein. Die Bewegungen in der Wellenebene werden nach den drei Axen zerlegt, die Componenten mit ξ, η, ζ bezeichnet.

Als positive Richtung der Schwingungen parallel mit der Axe der z wähle ich die Richtung der positiven Axe der z, als positive Richtung der Schwingungen senkrecht zur Axe der z diejenige Richtung, welche parallel durch den Ursprung gelegt in den Winkel der positiven Axe der x und der negativen Axe der y hineingeht.

Schneidet die einfallende Welle ursprünglich die positive Axe der x und die positive Axe der y, und bildet ein einfallender Strahl den Winkel α mit der Axe der x, so hat man:

$$\zeta = \quad s \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau} + \frac{x\cos\alpha + y\sin\alpha}{\lambda}\right) - f\right]$$

$$\xi = \quad \sigma \sin\alpha \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau} + \frac{x\cos\alpha + y\sin\alpha}{\lambda}\right) - \varphi\right]$$

$$\eta = -\sigma \cos\alpha \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau} + \frac{x\cos\alpha + y\sin\alpha}{\lambda}\right) - \varphi\right]$$

wo s und σ die Amplituden der Schwingungen parallel und senkrecht zur Axe der z, die zugehörigen Phasen f und φ sind; die andern Beziehungen sind die gewöhnlichen: t die Zeit, τ die Schwingungsdauer, λ die Wellenlänge, (x, y) ein beliebiger Punkt der betrachteten Wellenebene.

Um dieselben Componenten für die zurückgeworfenen Wellenebenen zu finden, darf man nur $\pi - \alpha$ statt α setzen und den Amplituden und Phasen einen besonderen Index

geben. Bei der gebrochenen Wellenebene erhält man dieselben Ausdrücke, aber wieder mit besonderem Index bei den Phasen, Amplituden, der Wellenlänge und dem Winkel α; ebenso bei der im zweiten Mittel zurückgeworfenen und der ins dritte Mittel gebrochenen Wellenebene.

3. Ich betrachte zuerst die Bewegungen *normal* zur Einfallsebene, also parallel zur Axe der z. Man hat für die fünf Wellenebenen:

$$\text{erstes Mittel:}\quad \begin{cases} \zeta = s \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau}+\frac{x\cos\alpha + y\sin\alpha}{\lambda}\right)-f\right] \\ \zeta_0 = s_0 \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{x}-\frac{x\cos\alpha - y\sin\alpha}{\lambda}\right)-f_0\right] \end{cases}$$

$$\text{zweites Mittel:}\quad \begin{cases} \zeta' = s' \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau}+\frac{x\cos\alpha' + y\sin\alpha'}{\lambda'}\right)-f'\right] \\ \zeta_1 = s_1 \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau}-\frac{x\cos\alpha' - y\sin\alpha'}{\lambda'}\right)-f_1\right] \end{cases}$$

$$\text{drittes Mittel:}\quad \zeta'' = s'' \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau}+\frac{x\cos\alpha'' + y\sin\alpha''}{\lambda''}\right)-f''\right]$$

wobei der Index oben bei der gebrochenen, der Index unten bei der zurückgeworfenen Welle gebraucht wird.

Zwischen diesen Verschiebungen müssen folgende Beziehungen stattfinden;
nach 1. *a*.

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für } x=0: & \zeta'' = \zeta' + \zeta_1 \\ \text{für } x=d: & \zeta' + \zeta_1 = \zeta + \zeta_0 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (1)$$

nach 1. *b*, wenn $BB'B''$ die Elasticitätscoëfficienten der drei Mittel für transversale Verschiebungen sind:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für } x=0: & B''\frac{d\zeta''}{dx} = B'\left(\frac{d\zeta'}{dx}+\frac{d\zeta_1}{x}\right) \\ \text{für } x=d: & B'\left(\frac{d\zeta'}{dx}+\frac{d\zeta_1}{dx}\right) = B\left(\frac{d\zeta}{dx}+\frac{d\zeta_0}{dx}\right) \end{array}\right\} \quad (2)$$

und diese vier Gleichungen gelten für jedes beliebige y und jedes beliebige t. Unter den Phasen läfst sich eine beliebig annehmen, ich setze $f'' = 0$.

Die erste der Gleichungen (1) giebt:

$$s'' \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} + \frac{y \sin \alpha''}{\lambda''}\right) = (s' \cos f' + s_1 \cos f_1) \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} + \frac{y \sin \alpha'}{\lambda'}\right)$$
$$+ (s' \sin f' + s_1 \sin f_1) \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} + \frac{y \sin \alpha'}{\lambda'}\right)$$

Da eine der Amplituden nur in besonderen Fällen verschwinden kann, so ist diese Gleichung für jedes t und jedes y nur möglich, wenn:

$$\frac{\sin \alpha''}{\lambda''} = \frac{\sin \alpha'}{\lambda'}$$

und ebenso giebt die zweite die Gleichungen (1)

$$\frac{\sin \alpha'}{\lambda'} = \frac{\sin \alpha}{\lambda}$$

womit das gewöhnliche *Brechungsgesetz* ausgesprochen ist.

Setzt man nun:

$$\frac{t}{\tau} + \frac{y \sin \alpha''}{\lambda''} = \frac{t}{\tau} + \frac{y \sin \alpha'}{\lambda'} = \frac{t}{\tau} + \frac{y \sin \alpha}{\lambda} = K$$

so erhält man:

$$\zeta = s \cos \left[2\pi \left(K + \frac{x \cos \alpha}{\lambda}\right) - f\right]$$
$$\zeta_0 = s_0 \cos \left[2\pi \left(K - \frac{x \cos \alpha}{\lambda}\right) - f_0\right]$$
$$\zeta' = s' \cos \left[2\pi \left(K + \frac{x \cos \alpha'}{\lambda'}\right) - f'\right]$$
$$\zeta_1 = s_1 \cos \left[2\pi \left(K - \frac{x \cos \alpha'}{\lambda'}\right) - f_1\right]$$
$$\zeta'' = s'' \cos \; 2\pi \left(K + \frac{x \cos \alpha''}{\lambda''}\right)$$

Da die Dichte des Aethers gleich bleibt, so ist:

$$B : B' : B'' = \lambda^2 : \lambda'^2 : \lambda''^2 = \sin^2 \alpha : \sin^2 \alpha' : \sin^2 \alpha''$$
$$= \lambda \sin \alpha : \lambda' \sin \alpha' : \lambda'' \sin \alpha''.$$

Man kann also in den Gleichungen (2) die B durch $\lambda \sin \alpha$ ersetzen.

Man erhält nun, da die Gleichungen (1) und (2) für jedes beliebige K gelten:

für $x = 0$:

$$s'' = s_1 \cos f_1 + s' \cos f' \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$
$$0 = s_1 \sin f_1 + s' \sin f' \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

$$s'' \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'} = s_1 \cos f_1 - s' \cos f' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$0 = s_1 \sin f_1 - s' \sin f' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

aus (4) und (6) folgt:

$$f_1 = f' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und mit Hülfe dieser Werthe aus (3) und (5).

$$s_1 = \frac{s''}{2}\left(1 - \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'}\right) \quad . \quad (8) \qquad s' = \frac{s''}{2}\left(1 - \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'}\right) \quad . \quad (9)$$

Mit Benutzung dieser Werthe erhält man ferner, wenn man:

$$\frac{2\pi d \cos\alpha}{\lambda} = \gamma \quad . \quad (10) \qquad \frac{2\pi d \cos\alpha'}{\lambda'} = \gamma' \quad . \quad (11)$$

setzt, für $x = d$, aus den letzten Gleichungen (1) und (2), da sie für jedes K gelten:

$$s'' \cos\gamma' = s_0 \cos(\gamma + f_0) + s \cos(\gamma - f)$$

$$-s'' \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'} \sin\gamma' = s_0 \sin(\gamma + f_0) - s \sin(\gamma - f)$$

$$-s'' \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha} \cos\gamma' = s_0 \cos(\gamma + f_0) - s \cos(\gamma - f)$$

$$+s'' \frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha} \sin\gamma' = s_0 \sin(\gamma + f_0) + s \sin(\gamma - f)$$

und aus diesen vier Gleichungen ergiebt sich:

$$s \cos(\gamma - f) = \frac{s''}{2}\left(1 + \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha}\right) \cos\gamma' \quad . \quad . \quad (12)$$

$$s \sin(\gamma - f) = \frac{s''}{2}\left(\frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha} + \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'}\right) \sin\gamma' \quad (13)$$

$$s_0 \cos(\gamma + f_0) = \frac{s''}{2}\left(1 - \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha}\right) \cos\gamma' \quad . \quad . \quad (14)$$

$$s_0 \sin(\gamma + f_0) = \frac{s''}{2}\left(\frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha} - \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'}\right) \sin\gamma' \quad (15)$$

Die Gleichungen (12) bis (15) geben die Beziehungen zwischen der im ersten Mittel einfallenden und zurückgeworfenen und der ins dritte Mittel gebrochenen Welle.

Die Gleichungen (7) bis (9) geben die Beziehungen zwischen der einfallenden, zurückgeworfenen und gebrochenen Welle an der Gränze zweier Mittel. Sie stimmen mit Fresnel's Formeln für Licht, das senkrecht zur Einfalls-

ebene polarisirt ist, überein. Das zurückgeworfene Licht wird Null, wenn:

$$\sin 2\alpha'' = \sin 2\alpha', \text{ oder } \alpha'' + \alpha' = \frac{\pi}{2}$$

worin das Brewster'sche Gesetz für den *Polarisationswinkel* liegt. Ist $\sin 2\alpha'' > \sin 2\alpha'$, so wird 1. negativ. Wollte man den Amplituden nur absolute Werthe geben, so heifst diefs: die Phase hat um π zugenommen oder abgenommen, da die Gleichungen (4) und (6) auch durch $f_1 = \pm\pi$ befriedigt werden.

4. Für die Bewegungen *in* der Einfallsebene hat man:

erstes Mittel:
$$\begin{cases} \xi = \sigma \sin\alpha \cos\left[2\pi\left(K + \frac{x\cos\alpha}{\lambda}\right) - \varphi\right] \\ \eta = -\sigma \cos\alpha \cos\left[2\pi\left(K + \frac{x\cos\alpha}{\lambda}\right) - \varphi\right] \\ \xi_0 = \sigma_0 \sin\alpha \cos\left[2\pi\left(K - \frac{x\cos\alpha}{\lambda}\right) - \varphi_0\right] \\ \eta_0 = \sigma_0 \cos\alpha \cos\left[2\pi\left(K - \frac{x\cos\alpha}{\lambda}\right) - \varphi_0\right] \end{cases},$$

zweites Mittel:
$$\begin{cases} \xi' = \sigma' \sin\alpha' \cos\left[2\pi\left(K + \frac{x\cos\alpha'}{\lambda'}\right) - \varphi'\right] \\ \eta' = -\sigma' \cos\alpha' \cos\left[2\pi\left(K + \frac{x\cos\alpha'}{\lambda'}\right) - \varphi'\right] \\ \xi_1 = \sigma_1 \sin\alpha' \cos\left[2\pi\left(K - \frac{x\cos\alpha'}{\lambda'}\right) - \varphi_1\right] \\ \eta_1 = \sigma_1 \cos\alpha' \cos\left[2\pi\left(K - \frac{x\cos\alpha'}{\lambda'}\right) - \varphi_1\right] \end{cases}$$

drittes Mittel:
$$\begin{cases} \xi'' = \sigma'' \sin\alpha'' \cos 2\pi\left(K + \frac{x\cos\alpha''}{\lambda''}\right) \\ \eta'' = -\sigma'' \cos\alpha'' \cos 2\pi\left(K + \frac{x\cos\alpha''}{\lambda''}\right) \end{cases}$$

wo wieder die letzte Phase der Null gleich genommen wurde. Dazu kämen noch die longitudinalen Schwingungen, die an der Gränze je zweier Mittel entstehen. Der Bedingung 1ᵉ müssen nach 1ᵉ die Transversalschwingungen für sich genügen; man hat also für $x = 0$:

$$\xi'' = \xi_1 + \xi', \quad \eta'' = \eta_1 + \eta'$$

und für $x = d$:

$$\xi_1 + \xi' = \xi_0 + \xi, \quad \eta_1 + \eta' = \eta_0 + \eta$$

Diese vier Gleichungen gelten für jeden Werth von K, geben also acht Gleichungen, welche die Transversalschwingungen vollkommen bestimmen. Die Bedingung 1ᵇ gäbe acht weitere Gleichungen zur Bestimmung der vorkommenden Longitudinalschwingungen; da sie aber nicht beobachtet werden können, berücksichtige ich sie nicht weiter.

Die Gleichheit der Verschiebungen gilt für $x = 0$:

$$\sigma'' \sin \alpha'' = (\sigma_1 \cos \varphi_1 + \sigma' \cos \varphi') \sin \alpha'$$
$$0 = \sigma_1 \sin \varphi_1 + \sigma' \sin \varphi'$$
$$-\sigma'' \cos \alpha'' = (\sigma_1 \cos \varphi_1 - \sigma' \cos \varphi') \cos \alpha'$$
$$0 = \sigma_1 \sin \varphi_1 - \sigma' \sin \varphi'$$

woraus:

$$\varphi_1 = \varphi' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$\sigma' = \frac{\sigma''}{2}\left(\frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha'} + \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha'}\right) = \sigma'' \frac{\sin(\alpha'' + \alpha')}{\sin 2\alpha'} \quad . \quad (17)$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma''}{2}\left(\frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha'} - \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha'}\right) = \sigma'' \frac{\sin(\alpha'' - \alpha')}{\sin 2\alpha'} \quad . \quad (18)$$

und mit Benutzung dieser Werthe giebt die Gleichheit der Verschiebungen für $x = d$ [γ und γ' in der Bedeutung von (10) und (11)]:

$$\sigma_0 \cos(\gamma + \varphi_0) + \sigma \cos(\gamma - \varphi) = \frac{\sigma''}{2} \frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha} \cos \gamma'$$

$$\sigma_0 \sin(\gamma + \varphi_0) - \sigma \sin(\gamma - \varphi) = -\frac{\sigma''}{2} \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha'} \cdot \frac{\sin \alpha'}{\sin \alpha} \sin \gamma'$$

$$\sigma_0 \cos(\gamma + \varphi_0) - \sigma \cos(\gamma - \varphi) = -\frac{\sigma''}{2} \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha} \cos \gamma'$$

$$\sigma_0 \sin(\gamma + \varphi_0) + \sigma \sin(\gamma - \varphi) = \frac{\sigma''}{2} \frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha'} \frac{\cos \alpha'}{\cos \alpha} \sin \gamma'$$

woraus:

$$\sigma_0 \cos(\gamma + \varphi_0) = \frac{\sigma''}{2} \cos \gamma' \left(\frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha} - \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$\sigma_0 \sin(\gamma + \varphi_0) = \frac{\sigma''}{2} \sin \gamma' \left[\frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha'} \frac{\cos \alpha'}{\cos \alpha} - \frac{\sin \alpha'}{\sin \alpha} \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha'}\right] \quad (20)$$

$$\sigma \cos(\gamma - \varphi) = \frac{\sigma''}{2} \cos \gamma' \left(\frac{\sin \alpha''}{\sin \alpha} + \frac{\cos \alpha''}{\cos \alpha}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$$\sigma \sin(\gamma - \varphi) = \frac{\sigma''}{2} \sin\gamma' \left[\frac{\sin\alpha''}{\sin\alpha'} \frac{\cos\alpha'}{\cos\alpha} + \frac{\sin\alpha'}{\sin\alpha} \frac{\cos\alpha''}{\cos\alpha'}\right] \quad (22)$$

Die Formeln (16) bis (18) geben die Beziehungen zwischen der einfallenden, zurückgeworfenen und gebrochenen Wellenebene an der Gränze zweier Mittel, die Formeln (19) bis (22) die Beziehungen zwischen der im ersten Mittel einfallenden und zurückgeworfenen und der ins dritte Mittel gebrochenen Wellenebene. Die Formeln (16) und (18) stimmen mit Fresnel's Formeln für das in der Einfallsebene polarisirte Licht.

5. Die Formeln (12) bis (15) und (19) bis (22) nehmen eine für die Rechnung bequemere Form an, wenn man folgende Hülfsgröfsen einführt:

$$\operatorname{tg} m = \frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha} \quad . \quad (25) \qquad \operatorname{tg} n = \frac{\sin 2\alpha''}{\sin 2\alpha'} \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{\operatorname{tg}\alpha'}{\operatorname{tg}\alpha} \quad . \quad . \quad (27) \qquad \operatorname{tg} \nu = \frac{\operatorname{tg}\alpha''}{\operatorname{tg}\alpha'} \quad , \quad . \quad . \quad (28)$$

Aus den Formeln (12) bis (15) wird dann:

$$s \cos(\gamma - f) = s'' \cos\gamma' \frac{\cos(m-n)}{2\cos m \cos n}$$

$$s \sin(\gamma - f) = s'' \sin\gamma' \frac{\sin(m+n)}{2\cos m \cos n}$$

$$s_0 \cos(\gamma + f_0) = s'' \cos\gamma' \frac{\cos(m+n)}{2\cos m \cos n}$$

$$s_0 \sin(\gamma + f_0) = s'' \sin\gamma' \frac{\sin(m-n)}{2\cos m \cos n}$$

und aus den Formeln (19) bis (22):

$$\sigma \cos(\gamma - \varphi) = \sigma'' \cos\gamma' \frac{\cos\alpha''}{\cos\alpha} \frac{\cos(\mu-\nu)}{2\cos\mu\cos\nu}$$

$$\sigma \sin(\gamma - \varphi) = \sigma'' \sin\gamma' \frac{\cos\alpha''}{\cos\alpha} \frac{\sin(\mu+\nu)}{2\cos\mu\cos\nu}$$

$$\sigma_0 \cos(\gamma + \varphi_0) = -\sigma'' \cos\gamma' \frac{\cos\alpha''}{\cos\alpha} \frac{\cos(\mu+\nu)}{2\cos\mu\cos\nu}$$

$$\sigma_0 \sin(\gamma + \varphi_0) = -\sigma'' \sin\gamma' \frac{\cos\alpha''}{\cos\alpha} \frac{\sin(\mu-\nu)}{2\cos\mu\cos\nu}$$

In der Regel wird jedoch s und σ gegeben seyn aufser

den Winkeln α, α' und α''; dann findet man das Uebrige durch folgende Formeln:

$$\operatorname{tg}(\gamma - f) = \operatorname{tg}\gamma' \frac{\sin(m+n)}{\cos(m-n)} \quad . \; . \; . \quad (29)$$

$$\operatorname{tg}(\gamma + f_0) = \operatorname{tg}\gamma' \frac{\sin(m-n)}{\cos(m+n)} \quad . \; . \; . \quad (30)$$

$$s'' = s \frac{2\cos m \cos n}{\cos(m-n)} \frac{\cos(\gamma - f)}{\cos\gamma'} = s \frac{2\cos m \cos n}{\sin(m+n)} \frac{\sin(\gamma - f)}{\sin\gamma'} \quad (31)$$

$$s_0 = s \frac{\cos(m+n)}{\cos(m-n)} \frac{\cos(\gamma - f)}{\cos(\gamma + f_0)} = s \frac{\sin(m-n)}{\sin(m+n)} \frac{\sin(\gamma - f)}{\sin(\gamma + f_0)} \quad (32)$$

$$\operatorname{tg}(\gamma - \varphi) = \operatorname{tg}\gamma' \frac{\sin(\mu+\nu)}{\cos(\mu-\nu)} \quad . \; . \; . \; . \quad (33)$$

$$\operatorname{tg}(\gamma + \varphi_0) = \operatorname{tg}\gamma' \frac{\sin(\mu-\nu)}{\cos(\mu+\nu)} \quad . \; . \; . \; . \quad (34)$$

$$\sigma'' = \sigma \frac{\cos\alpha}{\cos\alpha''} \frac{2\cos\mu\cos\nu}{\cos(\mu-\nu)} \frac{\cos(\gamma-\varphi)}{\cos\gamma'}$$

$$= \sigma \frac{\cos\alpha}{\cos\alpha''} \frac{2\cos\mu\cos\nu}{\sin(\mu+\nu)} \frac{\sin(\gamma-\varphi)}{\sin\gamma'} \quad . \; . \quad (35)$$

$$\sigma_0 = -\sigma \frac{\cos(\mu+\nu)}{\cos(\mu-\nu)} \frac{\cos(\gamma-\varphi)}{\cos(\gamma+\varphi_0)} = -\sigma \frac{\sin(\mu-\nu)}{\sin(\mu+\nu)} \frac{\sin(\gamma-\varphi)}{\sin(\gamma+\varphi_0)} \quad (36)$$

Die Formeln (29) bis (36) liegen allen folgenden zu Grunde.

6. Die Formeln (7) bis (9) und (16) bis (18) geben Fresnel's Formeln wieder für die Brechung und Zurückwerfung des Lichts an der Gränze zweier Mittel. Es liegt in der Natur der Sache, anzunehmen, dafs die Aenderung von λ oder α an der Gränze nicht plötzlich erfolge, sondern dafs ein allmählicher Uebergang stattfinde. Einem solchen stetigen Uebergang wird wenigstens einigermafsen genügt, wenn man zwischen die zwei verschiedenen Mittel eine Schicht einschaltet von sehr geringer Dicke, welche in ihren optischen Eigenschaften die Mitte zwischen beiden hält. Zu diesem Zweck lassen sich unmittelbar die Formeln (29) bis (36) benutzen, wenn man d sehr klein nimmt im Verhältnifs zu λ. Nur ist eine Annahme zu machen über den Winkel α' in der Uebergangsschicht.

Da es sich darum handelt, Resultate zu erhalten, die

mit den Beobachtungen Jamin's (Pogg. Ann. Ergänzungsband 3, S. 263) verglichen werden können, so wählte ich beispielsweise die Beobachtungen am Flintglas. Ich bestimmte den Werth von γ' aus dem Verhältnifs der Amplituden des in und senkrecht zu der Einfallsebene schwingenden und unter dem Polarisationswinkel zurückgeworfenen Lichts oder aus dem von Jamin beobachteten Werth von K. (Die Dicke der Uebergangsschicht ergiebt sich daraus: $d = 0{,}0143\,\lambda'$.) Ferner setzte ich α' dem arithmetischen Mittel aus α und α'' gleich.

Ich finde dann nach Jamin's Bezeichnung:

Incidenz	$\frac{\delta}{\pi}$ beob.	$\frac{\delta}{\pi}$ berech.	Differenz	ω beob.	ω berech.	Differenz
53	1,026	1,028	+ 0,002	10° 5′	10° 5′	0′
54	1,036	1,034	— 0,002	8 27	8 40	+ 13
55	1,039	1,042	+ 0,003	7 0	7 12	+ 12
56	1,043	1,054	+ 0,011	5 26	5 43	+ 17
57	1,064	1,074	+ 0,010	4 3	4 17	+ 14
58	1,108	1,113	+ 0,005	2 45	2 52	+ 7
59	1,217	1,232	+ 0,015	1 30	1 32	+ 2
60	1,640	1,630	— 0,010	1 13	1 8	— 5
61	1,877	1,842	— 0,035	2 45	2 12	— 33
62	1,923	1,906	— 0,017	4 5	3 39	— 26
63	1,939	1,933	— 0,006	5 46	5 10	— 36
64	1,947	1,948	+ 0,001	7 5	6 43	— 22

Man sieht, dafs Beobachtung und Berechnung so gut stimmt, als diefs bei Cauchy's Formeln der Fall ist.

Der Umstand, dafs starke elliptische Polarisation bei grofsen Brechungsquotienten sich findet, hing dann damit zusammen, dafs bei stärkerer Brechung eine dickere Uebergangsschicht nöthig ist, als bei schwacher Brechung.

Die Formeln (29) bis (36) geben unter allen Umständen, wenn α von 0 bis 90° zunimmt, eine Zunahme der Differenz der Phase des *senkrecht* zur Einfallsebene schwingenden Lichts und der Phase des *in* der Einfallsebene schwin-

genden. Diefs ist die von Jamin »positiv« genannte Reflexion. Um die negative Reflexion zu erklären, müfste in den obigen Formeln $\operatorname{tg}\gamma'$ auch negativ seyn können, was bei dem Werth von γ' nicht wohl denkbar ist, so lange d sehr klein bleibt. (Die absoluten Werthe stimmen z. B. bei Wasser so gut mit den Beobachtungen, wie die nach Cauchy's Formeln berechneten.) Aber auch die Erklärung Jamin's für die negative Reflexion hat, glaube ich, sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

7. Nimmt man an, das dritte Mittel sey dasselbe wie das erste, so ist:

$$\alpha'' = \alpha$$

$$n = \tfrac{1}{2}\pi - m \qquad \nu = \tfrac{1}{2}\pi - \mu$$

und die Formeln (29) bis (36) werden jetzt:

$$\operatorname{tg}(\gamma - f) = \frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\sin 2m} \qquad \operatorname{tg}(\gamma + f_0) = \infty$$

$$s'' = s\,\frac{\cos(\gamma - f)}{\cos\gamma'} \qquad s_0 = -s\cos 2m \sin(\gamma - f)$$

$$\operatorname{tg}(\gamma - \varphi) = \frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\sin 2\mu} \qquad \operatorname{tg}(\gamma + \varphi_0) = \infty$$

$$\sigma'' = \sigma\,\frac{\cos(\gamma - \varphi)}{\cos\gamma'} \qquad \sigma_0 = \sigma\cos 2\mu \sin(\gamma - \varphi)$$

oder wenn man die Amplituden blofs als Functionen von γ', m und μ will:

$$s'' = s\,\frac{\sin 2m}{\cos\gamma'\sqrt{\sin^2 2m + \operatorname{tg}^2\gamma'}} \qquad s_0 = -s\cos 2m\,\frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\sqrt{\sin^2 2m + \operatorname{tg}^2\gamma'}}$$

$$\sigma'' = \sigma\,\frac{\sin 2\mu}{\cos\gamma'\sqrt{\sin^2 2\mu + \operatorname{tg}^2\gamma'}} \qquad \sigma_0 = \sigma\cos 2\mu\,\frac{\operatorname{tg}\gamma'}{\sqrt{\sin^2 2\mu + \operatorname{tg}^2\gamma'}}$$

Die Amplituden sind Functionen von

$$\gamma' = \frac{2\pi d\cos\alpha'}{\lambda'}$$

Es ergeben sich darnach zwei wesentlich verschiedene Erscheinungen, je nachdem d im Verhältnifs zu λ' sehr grofs ist oder nicht, oder je nachdem das zweite Mittel eine dicke oder dünne Platte ist. Bei dicken Platten wird eine kleine Aenderung von α' oder λ' genügen, damit $\frac{2d\cos\alpha'}{\lambda'}$

um eine halbe Einheit zunehme oder $\operatorname{tg}\gamma'$ alle Werthe von 0 bis ∞ durchlaufe, also die Amplituden ihre Maxima und Minima erreichen. Bei dünnen Platten ist eine bedeutende Aenderung von α' oder λ' nöthig, damit $\operatorname{tg}\gamma'$ alle möglichen Werthe annehme.

Bei *dünnen* Platten wird das reflectirte Licht Null, wenn $s_0 = 0$ und $\sigma_0 = 0$ und diefs ist der Fall für $\operatorname{tg}\gamma' = 0$ oder:

$$d \cos \alpha' = K \cdot \frac{\lambda'}{2}$$

wo K eine beliebige ganze Zahl ist. Es ist diefs das bekannte Gesetz für Newton's Ringe. Dann ist:

$$\gamma - f = \gamma - \varphi = 0$$

und:

$$s'' = s, \qquad \sigma'' = \sigma$$

die Amplitude und Phase des durchgelassenen Lichtes ist gleich den des einfallenden.

Das zurückgeworfene Licht wird ein Maximum, wenn $\operatorname{tg}\gamma' = \infty$. Dann ist:

$$s'' = s \sin 2m \qquad s_0 = -s \cos 2m$$
$$\sigma'' = \sigma \sin 2\mu \qquad \sigma'' = \sigma \cos 2\mu$$
$$d \cos \alpha' = (2K + 1) \frac{\lambda'}{4}.$$

Fällt natürliches Licht ein, so ist $s = \sigma$, das zurückgeworfene und durchgelassene Licht ist theilweise polarisirt, und es sind die Intensitäten des zurückgeworfenen und durchgelassenen polarisirten Lichtes gleich, weil:

$$s_0^2 - \sigma_0^2 = s^2 (\cos^2 2m - \cos^2 2\mu)$$
$$= s^2 (\sin^2 2\mu - \sin^2 2m) = \sigma''^2 - s''^2$$

Arago hat dieses Gesetz aufgestellt (*Oeuvres T.* 10, *p.* 14 *et* 15).

Für den Polarisationswinkel ist $m = 45^\circ$, also $s'' = s$ und $s_0 = 0$, d. h. das senkrecht zur Einfallsebene schwingende Licht wird nicht zurückgeworfen, sondern ganz durchgelassen (Arago an derselben Stelle).

Fällt natürliches Licht ein, so ist $s^2 = \sigma^2 = \frac{1}{2}$, wenn die Intensität des einfallenden Lichtes zur Einheit genommen wird. Dann ergiebt sich:

$$s''^2 + \sigma''^2 = \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 2m}{\sin^2 2m + \mathrm{tg}^2\gamma'}(1+\mathrm{tg}^2\gamma') + \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 2\mu}{\sin^2 2\mu + \mathrm{tg}^2\gamma'}(1+\mathrm{tg}^2\gamma')$$

$$s_0{}^2 + \sigma_0{}^2 + \tfrac{1}{2}\frac{\cos^2 2m}{\sin^2 2m + \mathrm{tg}^2\gamma'}\,\mathrm{tg}^2\gamma' + \tfrac{1}{2}\frac{\cos^2 2\mu}{\sin^2 2\mu + \mathrm{tg}^2\gamma'}\,\mathrm{tg}^2\gamma'$$

woraus:

$$s''^2 + \sigma''^2 + s_0{}^2 + \sigma_0{}^2 = \tfrac{1}{2}\frac{\mathrm{tg}^2\gamma'}{\sin^2 2m + \mathrm{tg}^2\gamma'} + \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 2m}{\sin^2 2m + \mathrm{tg}^2\gamma'}$$

$$+ \tfrac{1}{2}\frac{\mathrm{tg}^2\gamma'}{\sin^2 2\mu + \mathrm{tg}^2\gamma'} + \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 2\mu}{\sin^2 2\mu + \mathrm{tg}^2\gamma'} = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} = 1$$

d. h. die Farbenerscheinungen dünner Platten in zurückgeworfenem und durchgelassenem Licht sind complementar (Arago, *Oeuvres T.* 10, *p.* 14).

8. Bei *dicken* Platten, wo d sehr grofs gegen λ' ist, sieht man Newton's Ringe weder bei homogenem noch bei weifsem Licht. Diefs rührt daher, dafs die Aenderung von γ' sehr schnell vor sich geht, während α' und λ' nur langsam sich ändern. Hat man homogenes Licht, d. h. ist λ' constant, so liegen Ringe von entgegengesetzten Intensitäten so nahe an einander, dafs das Auge die einzelnen nicht mehr unterscheiden kann; hat man weifses Licht, so fallen aufserdem bei constantem α' Ringe von sehr wenig verschiedener Farbe auf einander, der eine mit der gröfsten, der andere mit der kleinsten Intensität.

Ist z. B. $d = 1^{mm}$, $\lambda' = 0{,}0005^{mm}$, so ändert sich

$$\frac{2d\cos\alpha'}{\lambda'} = 4000\,.\cos\alpha'$$

um eine Einheit, wenn $\cos\alpha'$ um $\frac{1}{4000}$ seines Werths sich ändert, was im ungünstigsten Fall ($\alpha' = 90^\circ$) eine Aenderung von nicht ganz einer Minute ausmacht: man würde also innerhalb eines Sehwinkels von einer Minute einen hellen und einen dunkeln Ring sehen.

Ist dagegen α' constant, so ändert sich jener Ausdruck um eine Einheit, wenn λ' bei senkrechter Incidenz um $0{,}0000001^{mm}$ zunimmt, bei $\alpha' = 89^\circ$ um 0,000017, bei streifender Incidenz um seine eigene Gröfse. Abgerechnet dieser äufsersten Fälle wird also λ' immer in den Gränzen derselben Farbe für das Auge bleiben.

Daraus ergiebt sich, dafs man bei dicken Platten das einfache Licht in Lichtbündel abtheilen kann, innerhalb welcher γ' von einem Vielfachen von 2π zum nächsten zunimmt, und deren Intensität als das arithmetische Mittel der Intensitäten aller einzelnen Strahlen mit den verschiedenen Werthen von γ' sich betrachten läfst. Denkt man sich diese Intensitäten als Ordinaten einer Curve, je zwei in dem unendlich kleinen Abstand $d\gamma'$ von einander, und quadrirt man diese Curve, so wird das Resultat die mittlere Intensität multiplicirt mit einer Constanten seyn.

Man hat nun für die Intensität eines *einfallenden* Lichtbündels, wo s und σ constant ist:

$$\int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} s^2\, d\gamma' = 2\pi s^2, \quad \int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} \sigma^2\, d\gamma' = 2\pi\sigma^2$$

für die Intensität eines *zurückgeworfenen* Lichtbündels:

$$\int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} s_0{}^2\, d\gamma' = s^2, \quad \int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} \cos^2 2m \frac{\operatorname{tg}^2\gamma'}{\sin^2 2m + \operatorname{tg}^2\gamma'}\, d\gamma'$$

m ist Function von α', also auch von γ', wenn man homogenes Licht hat: bei weifsem Licht kann man für jedes Lichtbündel α' constant nehmen und blofs λ' sich ändern lassen, m ist dann constant. Aber auch bei homogenem Licht wird man m als constant annehmen können, da seine Aenderung innerhalb der Gränzen des Integrals sehr klein ist. Man hat also für beide Fälle, wenn man $\operatorname{tg}\gamma' = x$ setzt:

$$\int \frac{x^2 dx}{(\sin^2 2m + x^2)(1+x^2)} = \int \frac{dx}{(1+x^2)\cos^2 2m} - \operatorname{tg}^2 2m \int \frac{dx}{\sin^2 2m + x^2}$$

$$= \frac{1}{\cos^2 2m} \operatorname{arctg} x - \frac{\sin 2m}{\cos^2 2m} \operatorname{arctg} \frac{x}{\sin 2m}$$

$$= \frac{\gamma'}{\cos^2 2m} - \frac{\sin 2m}{\cos^2 2m} (\gamma - f) \quad \text{(s. 7.)}$$

Folglich, da $\gamma - f$ dieselben Gränzen hat, wie γ':

$$\int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} s_0{}^2\, d\gamma' = s^2 \,.\, 2\pi(1 - \sin 2m).$$

Ganz ebenso ergiebt sich:

$$\int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} \sigma_0{}^2\, d\gamma' = \sigma^2 \,.\, 2\pi\,(1 - \sin 2\mu).$$

Für die Intensität eines *durchgelassenen* Lichtbündels hat man:

$$\int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} s''^2\, d\gamma' = s^2 \sin^2 2m \int_{2K\pi}^{3(K+1)\pi} \frac{d\gamma'}{\cos^2\gamma'\,(\sin^2 2m + \operatorname{tg}^2\gamma')} = s^2 \,.\, 2\pi \sin 2m$$

und ebenso:

$$\int_{2K\pi}^{2(K+1)\pi} \sigma''^2\, d\gamma' = \sigma^2 \,.\, 2\pi \sin 2\mu$$

Fällt natürliches oder unter dem Azimut 45° polarisirtes Licht ein, so ist $s = \sigma$, und wenn man $2\pi s^2$ zur Einheit der Intensität nimmt, so sind die verschiedenen Intensitäten:

für normal zur Einfallsebene schwingendes Licht:

zurückgeworfen: $1 - \sin 2m$, durchgelassen: $\sin 2m$;

in der Einfallsebene schwingendes Licht:

zurückgeworfen: $1 - \sin 2\mu$, durchgelassen: $\sin 2\mu$.

(Auf dasselbe Resultat kommt man aus den Formeln Neumann's, Pogg. Ann. Bd. 99, S. 240, wenn man für eine Platte die Substitution von r ausführt.)

Da:

$$(1 - \sin 2m) - (1 - \sin 2\mu) = \sin 2\mu - \sin 2m$$

so folgt, dafs bei auffallendem natürlichem Licht die Intensität des polarisirten zurückgeworfenen und durchgelassenen Lichtes gleich ist. (Arago, *Oeuvres T.* 7, *p.* 323.)

Arago hat die Intensität des an einer planparallelen Glasplatte zurückgeworfenen und durchgelassenen Lichts gemessen (*Oeuvres T.* 10, *p.* 207), aber ohne den Brechungsquotienten des Glases zu geben. Die sicherste Bestimmung nach der Art der Beobachtung ist die für die gleiche Intensität des zurückgeworfenen und durchgelassenen Lichts bei dem Einfallswinkel 78° 52′, und es findet sich daraus

nach den obigen Formeln der Brechungsquotient $n = 1{,}497$. Ist das zurückgeworfene Licht das $p$fache des durchgelassenen, so ist nach den Formeln:

$$(1 - \sin 2m) + (1 - \sin 2\mu) = p\,(\sin 2m + \sin 2\mu)$$

$$\frac{2}{p+1} = \sin 2m + \sin 2\mu$$

und es ergeben sich folgende Resultate:

Einfallswinkel	p berechnet	p beobachtet von Arago
85° 28′	3,44	4
82 59	1,95	2
78 52	1,00	1
72 43	0,48	0,5
63 32	0,22	0,25

9. Arago und Airy haben beobachtet, dafs eine Glaslinse auf einen Metallspiegel gepreſst, Ringe erzeugt, die zu beiden Seiten des Polarisationswinkels des Glases complementare Erscheinungen zeigen, wenn das Licht vorher oder nachher senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, (Pogg. Ann. Bd. 22, S. 611 und Bd. 26, S. 123.)

Auch dieſs liegt in den Formeln (29) bis (36). An der Berührungsstelle ist $d = 0$, also $\gamma' = 0$, und von da an nimmt γ' mit d zu. Um zu beurtheilen, ob die Mitte hell oder dunkel sey, handelt es sich nur darum, ob die Intensitäten von $\gamma' = 0$ an bei zunehmendem γ' abnehmen oder wachsen. Für dieselben α ändern sich die Amplituden stetig mit γ' und nehmen entweder beständig zu oder beständig ab, wenn γ' von 0 bis $\frac{1}{2}\pi$ wächst. Also wird die Mitte hell oder dunkel, je nachdem die Intensität für $\gamma' = 0$ gröſser oder kleiner ist als die für $\gamma' = \frac{1}{2}\pi$.

Es ist aber, wenn $\left(\frac{s''}{s}\right)_0$ und $\left(\frac{s''}{s}\right)_{\frac{\pi}{2}}$ die Werthe von $\frac{s''}{s}$ bedeuten für $\gamma' = 0$ und $\gamma' = \frac{\pi}{2}$, und ebenso für die übrigen Amplituden:

$$\left(\frac{s''}{s}\right)_0 = \frac{2\cos m\cos n}{\cos(m-n)} \qquad \left(\frac{s_0}{s}\right)_0 = \frac{\cos(m+n)}{\cos(m-n)}$$

$$\left(\frac{s''}{s}\right)_{\frac{\pi}{2}} = \frac{2\cos m\cos n}{\sin(m+n)} \qquad \left(\frac{s_0}{s}\right)_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\sin(m-n)}{\sin(m+n)}$$

also im zurückgeworfenen Licht, welches senkrecht zur Einfallsebene schwingt:

$$\text{Ringe mit } \begin{matrix}\text{heller}\\ \text{dunkler}\end{matrix} \text{ Mitte, wenn } \frac{\cos^2(m+n)}{\cos^2(m-n)} \gtrless \frac{\sin^2(m-n)}{\sin^2(m+n)}$$

$$\text{oder } (1-\operatorname{tg}^2 m)(1-\operatorname{tg}^2 n) \gtrless 0.$$

Für Glas, Luft, Metall ist $\alpha'' < \alpha < \alpha'$, folglich für klein α:

$$\operatorname{tg} n < 1,\ \operatorname{tg} m > 1, \text{ dunkle Mitte;}$$

beim Polarisationswinkel des Glases wird $\operatorname{tg} m = 1$, und nachher:

$$\operatorname{tg} n < 1,\ \operatorname{tg} m < 1, \text{ helle Mitte;}$$

noch später wird auch $\operatorname{tg} n = 1$ werden, und die Mitte wieder dunkel.

Weiter findet man:

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)_0 = \frac{\cos(\mu+\nu)}{\cos(\mu-\nu)} \qquad \left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\sin(\mu-\nu)}{\sin(\mu+\nu)}$$

also im zurückgeworfenen Licht, welches in der Einfallsebene schwingt:

$$\text{Ringe mit } \begin{matrix}\text{heller}\\ \text{dunkler}\end{matrix} \text{ Mitte, wenn } (1-\operatorname{tg}^2\mu)(1-\operatorname{tg}^2\nu) \gtrless 0$$

es ist aber unter allen Umständen $\operatorname{tg}\mu > 1$ und $\operatorname{tg}\nu < 1$, also stets dunkle Mitte.

10. Die Formeln (29) bis (36) sind nicht mehr brauchbar, wenn *vollständige Zurückwerfung* eintritt, weil dann, wenn es an der Gränze des zweiten und dritten Mittels geschieht, keine Welle in dem dritten Mittel entsteht. Man hat dann im dritten Mittel für ζ'', ξ'', η'' allgemeinere Integrale, als die bisherigen, zu setzen, nämlich:

$$\xi'' = \sigma'' \sin\alpha'' e^{2\pi\left(K+\frac{x\cos\alpha''}{\lambda''}\right)\sqrt{-1}}$$

$$\eta'' = \sigma'' \cos\alpha'' e^{2\pi\left(K+\frac{x\cos\alpha''}{\lambda''}\right)\sqrt{-1}}$$

$$\zeta'' = s'' \quad e^{2\pi\left(K+\frac{x\cos\alpha''}{\lambda''}\right)\sqrt{-1}}$$

wobei, wenn n der Brechungsexponent zwischen dem zweiten und dritten Mittel ist,

$$\sin\alpha'' = n\sin\alpha' > 1,\ \cos\alpha'' = \sqrt{1-n^2\sin^2\alpha'} = \sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1}\,.\sqrt{-1}.$$

Die reellen Theile dieser Ausdrücke geben die wirklichen Bewegungen; also, wenn $q = \frac{1}{\lambda''}\sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1}$ ist.

$$\xi'' = \sigma'' n \sin\alpha' . e^{2\pi q x} \cos 2\pi K$$

$$\eta'' = -\sigma'' \sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1} . e^{2\pi q x} \sin 2\pi K$$

$$\zeta'' = s'' . e^{2\pi q x} \cos 2\pi K.$$

Mit diesen Werthen erhält man für *normal* zur Einfallsebene schwingendes Licht:

für $x = 0$, wegen Gleichheit der Verschiebungen und Spannungen:

$$s'' = s_1 \cos f_1 + s' \cos f' \qquad 0 = s_1 \sin f_1 + s' \sin f'$$

$$q s'' \frac{\lambda''^2}{\lambda' \cos\alpha'} = -s_1 \sin f_1 + s' \sin f' \qquad 0 = s_1 \cos f_1 + s' \cos f'$$

und daher:

$$s' \cos f' = s_1 \cos f_1 = \frac{s''}{2},\ s' \sin f' = -s_1 \sin f_1 = q \frac{s''}{2} \frac{\lambda''^2}{\lambda' \cos\alpha'}$$

also; wenn man den Amplituden nur absolute Werthe giebt:

$$1)\ s' = s_1,\ \ 2)\ \operatorname{tg} f' = -\operatorname{tg} f_1 = q \frac{\lambda''^2}{\lambda' \cos\alpha'} = \frac{n\sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1}}{\cos\alpha'}$$

Mit Benutzung dieser Werthe giebt für $x = d$ die Gleichheit der Verschiebungen und Spannungen:

$$2s'\cos(\gamma'-f') = s\cos(\gamma-f)+s_0\cos(\gamma+f_0)$$
$$0 = -s\sin(\gamma-f)+s_0\sin(\gamma+f_0)$$
$$0 = s\cos(\gamma-f)-s_0\cos(\gamma+f_0)$$
$$2s'\frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha}\sin(\gamma'-f') = s\sin(\gamma-f)+s_0\sin(\gamma+f_0)$$

und daraus erhält man:

$$s\cos(\gamma-f) = s_0\cos(\gamma+f_0) = s'\cos(\gamma'-f')$$
$$s\sin(\gamma-f) = s_0\sin(\gamma+f_0) = s'\sin(\gamma'-f')\frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha}$$

also:

$$3)\ s=s_0,\ 4)\ \mathrm{tg}(\gamma-f)=\mathrm{tg}(\gamma+f_0)=\frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha}\mathrm{tg}(\gamma'-f'),\ f_0=-f.$$

Das auffallende und zurückgeworfene Licht hat gleiche Amplituden und den Phasenunterschied $2f$.

Für das *in* der Einfallsebene schwingende Licht giebt für $x=0$ die Gleichheit der Verschiebungen.

$$\sigma'' n\sin\alpha' = (\sigma_1\cos\varphi_1+\sigma'\cos\varphi')\sin\alpha'$$
$$0 = \sigma_1\sin\varphi_1+\sigma'\sin\varphi'$$
$$0 = \sigma_1\cos\varphi_1-\sigma'\cos\varphi'$$
$$-\sigma''\sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1} = (\sigma_1\sin\varphi_1-\sigma'\sin\varphi')\cos\alpha'$$

woraus:

$$\sigma'\cos\varphi' = \sigma_1\cos\varphi_1 = n\frac{\sigma''}{2}$$
$$\sigma'\sin\varphi' = -\sigma_1\sin\varphi_1 = \frac{\sigma''}{2}\frac{\sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1}}{\cos\alpha'}$$

also:

$$5)\ \sigma'=\sigma_1,\ \varphi'=-\varphi_1,\ 6)\ \mathrm{tg}\,\varphi'=\frac{\sqrt{n^2\sin^2\alpha'-1}}{n\cos\alpha'}$$

Vermittelst dieser Werthe erhält man für $x=d$ wegen Gleichheit der Verschiebungen:

$$2\sigma'\sin\alpha'\cos(\gamma'-\varphi') = \sin\alpha[\sigma_0\cos(\gamma+\varphi_0)+\sigma\cos(\gamma-\varphi)]$$
$$0 = \sigma_0\sin(\gamma+\varphi_0)-\sigma\sin(\gamma-\varphi)$$
$$0 = \sigma_0\cos(\gamma+\varphi_0)-\sigma\cos(\gamma-\varphi)$$
$$2\sigma'\cos\alpha'\sin(\gamma'-\varphi') = \cos\alpha[\sigma_0\sin(\gamma+\varphi_0)+\sigma\sin(\gamma-\varphi)]$$

woraus:

$$\sigma \sin(\gamma - \varphi) = \sigma_0 \sin(\gamma + \varphi_0) = \sigma' \frac{\cos\alpha'}{\cos\alpha} \sin(\gamma' - \varphi')$$

$$\sigma \cos(\gamma - \varphi) = \sigma_0 \cos(\gamma + \varphi_0) = \sigma' \frac{\sin\alpha'}{\sin\alpha} \cos(\gamma' - \varphi')$$

und daher:

$$7)\quad \sigma = \sigma_0,\ \gamma - \varphi = \gamma + \varphi_0,$$

$$8)\quad \operatorname{tg}(\gamma - \varphi) = \operatorname{tg}(\gamma + \varphi_0) = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\alpha'}(\gamma' - \varphi')$$

Die von Fresnel aufgestellte Formel für den Phasenunterschied bei vollständig zurückgeworfenem Licht ergiebt sich aus den Werthen von φ_1 und f_1. Man findet für diesen Unterschied aus 2) und 6);

$$\operatorname{tg}(\varphi_1 - f_1) = \operatorname{tg}(f' - \varphi') = \frac{\cos\alpha' \sqrt{n^2 \sin^2\alpha' - 1}}{n \sin^2\alpha'}.$$

Die Formeln 4) und 8) geben den Phasenunterschied des zurückgeworfenen Lichtes im ersten Mittel oder, wenn man wieder d sehr klein gegen λ' nimmt, den Phasenunterschied im vollständig zurückgeworfenen Licht für den Fall, dafs man keinen plötzlichen Uebergang vom einen ins andere Mittel annimmt.

IV. *Ueber die Messung der Inclinations-Variationen mittelst der Induction weicher Eisenstäbe; von Dr. J. Lamont.*

Die Anwendung des weichen Eisens zu Inclinations-Bestimmungen ist ursprünglich von Brugmans in Vorschlag gebracht worden, blieb jedoch völlig unbeachtet, bis Lloyd, ohne von den längst in Vergessenheit verfallenen Arbeiten Brugmans' irgend eine Kenntnifs zu haben, im Jahre 1843 mit demselben Vorschlage auftrat. Gleich nachdem Lloyd die erste Anzeige veröffentlicht hatte, fing ich an,

mit dem Gegenstande mich zu beschäftigen und insbesondere Instrumente zur Messung der Inclinations-Variationen herzustellen. Anstatt nach Lloyd's Vorgang einen einzigen Stab zu gebrauchen, wandte ich zwei an, die *beiderseits* der freien Nadel symmetrisch befestigt wurden, und zwar in der auf der Länge der Nadel senkrechten Ebene; ich untersuchte die Wirkung der Wärme und gab eine Methode an, den Werth der Theilstriche absolut zu bestimmen. Auch zeigte ich, dafs die Inductionsfähigkeit des weichen Eisens mit der Zeit nachläfst, und zwar ungefähr in derselben Weise wie das magnetische Moment einer Nadel allmählich sich vermindert. Endlich erkannte ich, dafs die Nadel in den Eisenstäben einigen Magnetismus inducirt, so zwar, dafs der aus der Entfernung berechnete Angular-Werth eines Theilstriches eine Verbesserung erhalten mufs. Meine Absicht bei gegenwärtiger Gelegenheit ist: unter Berücksichtigung aller bisherigen Erfahrungen die Methode anzugeben, wodurch eine sichere Bestimmung der Inclinations-Variationen mittelst weicher Eisenstäbe erlangt werden kann, wobei ich die allgemeinen Grundlagen, wie sie in meinem »Handbuche des Erdmagnetismus« entwickelt sind, als bekannt voraussetze.

Was die Construction des Inclinations-Instruments betrifft, so werden die wesentlichen Bestandtheile und Bedingungen aus den drei Zeichnungen Fig. 19, 20, 21, Taf. I erkannt werden können. Fig. 19 ist eine perspectivische Ansicht: sie zeigt die freie Nadel *mm* (ohne Spiegel) aufgehängt an dem Coconfaden *ac* und die beiden ablenkenden Eisenstäbe *AB*, *A'B'*, welche in der auf der Mitte der Nadel senkrechten Ebene sich befinden. Die Stäbe sind an der hölzernen Schiene *CD* mittelst feiner Kupferdrähte aufgehängt, wodurch ihre unveränderte verticale Lage weit besser gesichert ist, als wenn man sie in einem Rahmen oder auf einer Schiene festmacht. Fig. 20 zeigt den verticalen Durchschnitt: *AB* und *A'B'* sind die weichen Eisenstäbe, *m* die freie Nadel, *NS* ein Hülfsmagnet, dessen Anwendung bei Bestimmung der Constanten des Instruments sogleich

erklärt werden wird. Die Durchschnittsebene ist senkrecht auf der Mitte der freien Nadel. Fig. 21 Taf. I ist die Projection auf den Horizont und zeigt die freie Nadel mm, die Durchschnitte der Eisenstäbe A und A', das Ablesungsfernrohr F, die Scale pq mit dem dahinter befindlichen Beleuchtungsspiegel PQ und aufserdem den bei der Untersuchung anzuwendenden Magnetstab ns.

Die freie Nadel hat eine Länge von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll und ist entweder einfach oder zusammengesetzt aus mehreren Lamellen (Stücken einer Uhrfeder), die durch kleine Messingblättchen verhindert werden sich zu berühren. Das Gewicht der Nadel mit dem Spiegel mufs so gering seyn, dafs ein gewöhnlicher Coconfaden ausreicht um sie zu tragen. Was die weichen Eisenstäbe betrifft, so kann man sie entweder aus einem prismatischen Stücke oder aus mehreren zusammengeschraubten Theilen bestehen lassen. Die Länge mag zu 12 Zoll angenommen werden; die runde Form ist nicht vortheilhaft.

Um die Constanten des Instruments zu bestimmen, müssen Ablenkungen unter vier verschiedenen Bedingungen vorgenommen, und damit noch eine Ablenkung der Declinationsnadel combinirt werden.

Vor Allem ist es nöthig den Winkel φ, um welchen die freie Nadel durch die Eisenstäbe vom Meridian abgelenkt wird, und den Einflufs der Eisenstäbe auf den Angularwerth der Theilstriche zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wird vor dem Beobachtungsfernrohr der Magnetstab ns (Fig. 21, Taf. I) horizontal und senkrecht auf die Richtung der freien Nadel hingelegt und der Stand, den wir mit n_1 bezeichnen wollen, an der Scale abgelesen. Alsdann wird der Magnetstab umgelegt, d. h. in der horizontalen Ebene um 180° gedreht. Ist im letztern Falle die Ablesung der Scale n_2 und bezeichnet man das magnetische Moment der freien Nadel mit M' und das Drehungsmoment, welches der Stab auf dieselbe ausübt, mit N, den horizontalen Erdmagnetismus mit X, den wahren (aus der Entfernung abgeleiteten) Angularwerth eines Theilstriches mit ε', den durch

die Anziehung der Eisenstäbe verminderten Werth mit $\frac{\varepsilon'}{1+\alpha}$, so hat man:

$$M' X \cos\varphi (n_1 - n_2) \frac{\varepsilon'}{1+\alpha} = 2N \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Werden die Eisenstäbe entfernt und durch zwei seitwärts angebrachte Magnete RS, $R'S'$, welche die freie Nadel um den Winkel φ ablenken [1]), ersetzt, dann die eben beschriebenen Operation wiederholt, so hat man, wenn die Scale-Ablesungen n_3 und n_4 gefunden wurden:

$$M' X \cos\varphi (n_3 - n_4) \varepsilon' = 2N \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Endlich hat man, wenn mit demselben Magnetstab an einer Declinationsnadel von gleicher Gröfse und in gleicher Distanz eine Ablenkung vorgenommen und die Ablesungen n_5 und n_6 gefunden werden:

$$M' X (n_5 - n_6) \varepsilon = 2N \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wo ε den Werth eines Theilstriches des Declinations-Instrumentes bedeutet. Aus diesen Gleichungen erhält man.

$$1 + \alpha = \frac{n_1 - n_2}{n_3 - n_4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\cos\varphi = \frac{(n_5 - n_6)\varepsilon}{(n_3 - n_4)\varepsilon'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Während, wie oben erwähnt, die seitwärts horizontal hingelegten Magnetstäbe die Nadel um den Winkel φ abgelenkt halten, bringe man vertical über dem Instrumente den Magnetstab NS (Fig. 20, Taf. I) an seine Stelle. Dieser Hülfsstab mufs um eine horizontale Axe C in einer auf die Richtung der freien Nadel senkrechten Ebene drehbar seyn, und zwar wird derselbe zuerst in die horizontale Lage gebracht, wie in der Figur dargestellt ist. Um das Drehungsmoment, womit der Hülfsmagnet in dieser Lage die Nadel seitwärts ablenkt, zu erhalten, hat man die Wirkung zu bestimmen, welche das magnetische Element dm

1) Ob durch einen oder mehrere Stäbe die Ablenkung hervorgebracht wird, und welche Stellung man denselben giebt, ist gleichgültig: nur die eine Bedingung ist dabei zu erfüllen, dafs durch die Stäbe der Nadel eine Directionskraft nicht gegeben werde.

in der Entfernung x von der Mitte des Hülfsstabes auf das magnetische Element dm' in der Entfernung x' von der Mitte der freien Nadel ausübt, und dann die Gesammtheit dieser Wirkungen zu summiren. Bezeichnet man die Entfernung Cm mit e, die magnetischen Momente des Hülfsstabes und der freien Nadel mit M und M', und das Drehungsmoment, welches der Hülfsmagnet auf die Nadel ausübt, mit $MM'Q$, so hat man

$$MM'Q = \iint \frac{xx'dmdm'}{(e^2+x^2+x'^2)^{\frac{3}{2}}}$$

Wenn der Hülfsmagnet um 180° gedreht wird und für beide Lagen die Ablesungen der Scale n_7 und n_8 sind, so hat man

$$X \cos\varphi\,(n_7 - n_8)\,\varepsilon' = 2MQ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Befände sich der Hülfsmagnet genau über der Mitte der Nadel, so würde er in die verticale Lage $N'S'$ gebracht, keinen Einflufs auf die Nadel ausüben. Indessen kann diese Bedingung nicht mit Sicherheit erfüllt werden, und man mufs den Einflufs bestimmen einmal mit Nordpol oben, dann mit Nordpol unten [1]). Die Ablesungen in beiden Lagen wollen wir mit n_9 und n_{10} bezeichnen, so dafs deren Differenzen $n_9 - n_{10}$ den doppelten directen Einflufs des Hülfsmagnetes in verticaler Lage bedeutet.

Nun beseitige man die neben der Nadel hingelegten Magnete RS und $R'S'$, hänge die Eisenstäbe AB, $A'B'$ wieder auf, und bringe den Hülfsmagnet NS in die verticale Lage, mit Nordpol oben.

Betrachten wir ein Element dx'' des Stabes AB in der Entfernung x'' oberhalb der Mitte f des Stabes, so wird darin durch das in der Entfernung x von der Mitte des Hülfsstabes befindliche magnetische Element dm der Magnetismus

1) Es müssen Marken angebracht oder sonst auf irgend eine Weise die Stellungen des Hülfsmagnets *genau* bezeichnet werden, damit er bei den folgenden Versuchen *dieselben* Stellungen erhalte.

$$\frac{dm\,dx''(e'-x-x'')}{[(e'-x-x'')^2+k^2]^{\frac{3}{2}}}$$

hervorgerufen werden, $e' = cd$ und $k = df$ gesetzt ist. Ohne auf die Theorie der Induction einzugehen [1]) wird leicht begriffen werden können, dafs um die ganze auf den Eisenstab wirkende inducirende Kraft zu finden man nur diesen Ausdruck bezüglich auf die ganze Länge des Hülfsmagnets und des Eisenstabes zu integriren habe. Da dieses Integral die Länge des Stabes (die wir $=2\lambda''$ setzen wollen) und das magnetische Moment M des Hülfsmagnets als Factoren enthält, so kann dasselbe durch $2\lambda''MP$ bezeichnet werden. Nennt man für den Eisenstab $A'B'$ das analoge Integral $2\lambda''MP'$, und wird $eg=fd=k$ und $ce=e''$ gesetzt, so hat man

$$2\lambda''MP=\iint\frac{dm\,dx''(e''-x-x'')}{[(e''-x-x'')^2+k^2]^{\frac{3}{2}}}$$

Der freie Magnetismus, welcher in einem Punkte des Stabes AB entsteht, ist der inducirenden Kraft $2\lambda''MP$ und einer gewissen Function der Entfernung von der Mitte des Stabes proportional. Demnach wird auch das Drehungsmoment, welches der in AB hervorgerufene Magnetismus auf die Nadel ausübt, den Factor $2\lambda''MP$ enthalten und man wird das von beiden Stäben ausgeübte Drehungsmoment durch

$$2\lambda''MM'V(P+P') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

darstellen können, wo V eine Function von λ', λ'', k ist, die wir nicht näher zu bestimmen brauchen. In der angegebenen Stellung wird der Hülfsstab NS die Ablenkung

1) Die Grundzüge der Theorie habe ich in dem Jahresbericht der Münchener Sternwarte für 1854 gegeben: eine vollständigere Darstellung wird demnächst erscheinen. Ich habe nicht blofs theoretisch, sondern auch durch Versuche nachgewiesen, dafs die Induction proportional ist dem Cosinus des Winkels, den die Axe des Stabes mit der Richtung der Kraft macht; ebenso habe ich gezeigt, dafs wenn auch der Stab schief gegen die Richtung der Kraft steht, die magnetische Axe mit der Längen-Axe des Stabes zusammenfallen wird, ein Umstand, worüber Zweifel ausgesprochen worden sind.

vermehren, und wir wollen annehmen, dafs der Stand bis auf n_{11} hinaufgehe. Dreht man aber den Hülfsstab um 180°, so dafs das Nordende abwärts steht, so wird die Ablenkung vermindert, und man wird eine kleinere Ablesung $= n_{12}$ erhalten. Die Differenz $n_{11} - n_{12}$ ist die doppelte Ablenkung, welche die Induction des Hülfsstabes hervorbringt.

Da aber, wie oben schon bemerkt wurde, nicht vorausgesetzt ist, dafs der Hülfsstab genau vertical über der Mitte der Nadel sich befinde, so wird die Bewegung der Nadel $n_{11} - n_{12}$ auch die Aenderung enthalten, welche durch *directe* Wirkung des Hülfsstabes zu Stande kommt, und eben vorhin $= n_9 - n_{10}$ bestimmt worden ist. Wird diese Wirkung in Abzug gebracht, so erhält man

$$\left(\frac{n_{11} - n_{12}}{1+\alpha} - (n_9 - n_{10})\right)\varepsilon' X \cos\varphi = 4\lambda'' M V (P + P') \quad (8)$$

Daraus folgt:

$$2\lambda'' V = \frac{(n_{11} - n_{12})\frac{1}{1+\alpha} - (n_9 - n_{10})}{n_7 - n_8} \cdot \frac{Q}{(P+P')} \quad (9)$$

Betrachten wir nun das Inclinations-Instrument in seinem normalen Stande bei einer Ablenkung φ. Die Ablenkung φ wird theils durch den permanenten Magnetismus der Eisenstäbe, theils durch den Magnetismus welchen die verticale Intensität Y in denselben inducirt, zu Stande gebracht. Bezeichnet man das Drehungsmoment des permanenten Magnetismus der Stäbe mit AM', und das Drehungsmoment des inducirten Magnetismus mit $BM'Y$, so hat man:

$$X \sin\varphi = A + BY \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Aendert sich der Stand des Erdmagnetismus, so dafs X um δX und Y um δY zunehmen, so ändert sich auch der Stand der freien Nadel um n' Theilstriche und der Winkel φ geht in $\varphi + n' \frac{\varepsilon'}{1+\alpha}$ über; da aber die Ablenkung vom jedesmaligen magnetischen Meridian gerechnet wird, so mufs die Aenderung der Declinationsnadel, welche wir dem Obi-

gen zufolge mit $n\varepsilon$ bezeichnen wollen, abgezogen werden, und wir erhalten als wahren Ablenkungswinkel

$$\varphi + n' \frac{\varepsilon'}{1+\alpha} - n\varepsilon$$

Was das Drehungsmoment betrifft, welches durch die Vermehrung der Vertical-Intensität δY hervorgebracht wird, so erhalten wir dasselbe, wenn wir in dem Ausdrucke (7) anstatt $M(P+P')$ die Gröfse $2\delta Y$ substituiren. Hiernach hat man:

$$(X+\delta X)\sin\left(\varphi + \frac{n'\varepsilon'}{1+\alpha} - n\varepsilon\right) = A + BY + 4\lambda'' V\delta Y \quad (11)$$

Zieht man von dieser Gleichung die vorhin gefundene Gleichung (10) ab, so bleibt

$$\delta X \sin\varphi + X\cos\varphi\left(\frac{n'\varepsilon'}{1+\alpha} - n\varepsilon\right) = 4\lambda'' V\delta Y \quad . \quad (12)$$

Da $Y = X \operatorname{tg} i$ (wo i die magnetische Inclination bezeichnet) so hat man

$$\delta Y = \delta X \operatorname{tg} i + X \frac{\delta i}{\cos^2 i}$$

Diese Gleichung mit der letzteren combinirt giebt:

$$\delta i = \left(\frac{\varepsilon' n'}{(1+\alpha)\varepsilon} - n\right)\varepsilon \frac{\cos\varphi\cos^2 i}{4V\lambda''} + \frac{\delta X}{X}\left(\frac{\sin\varphi\cos^2 i}{4V\lambda''} - \tfrac{1}{2}\sin 2i\right) \quad (13)$$

Es bleibt uns jetzt noch übrig dem Werthe von V eine bequeme Form zu geben. Wenn man die Ausdrücke für P, P', Q nach den negativen Potenzen von e', e'', e entwickelt und sich überall mit den ersten Gliedern begnügt, so hat die Integration keine Schwierigkeit; will man dagegen die höheren Glieder berücksichtigen, so ist es nöthig das Vertheilungs-Gesetz des Magnetismus in der Nadel wie in dem Hülfsmagnet zu kennen. Da jedoch die höheren Glieder im Resultate immer sehr wenig ausgeben, so reicht es hin, einen Näherungswerth für das Vertheilungs-Gesetz anzunehmen. Ich setze deshalb

$$dm = A\,x\,dx$$
$$dm' = A'x'\,dx'.$$

Bezeichnet man die halbe Länge des Hülfsmagnets und der Nadel mit λ, λ', und ihre magnetischen Momente wie oben mit M, M', so hat man

$$M = \int_{-\lambda}^{+\lambda} A x^2 \, dx = \tfrac{2}{3} A \lambda^3$$

$$M' = \int_{-\lambda'}^{+\lambda'} A' x'^2 \, dx' = \tfrac{2}{3} A' \lambda'^3$$

Substituirt man diese Werthe in den Ausdrücken für P und Q nach ausgeführter Integration, und wird die halbe Länge des Eisenstabes AB mit λ'' bezeichnet, so ergiebt sich:

$$P = \frac{2}{e'^3}\Big(1 + \frac{\frac{8}{5}\lambda^2 + 2\lambda''^2 - 3k^2}{e'^2} + \frac{\frac{8}{7}\lambda^4 + 6\lambda^2\lambda''^2 + 3\lambda''^4 - 9k^2\lambda^2 - 15k^2\lambda''^2 + \frac{45}{8}k^4}{e'^4} + \ldots\Big)$$

$$Q = \frac{1}{e^3}\Big(1 - \frac{9}{10}\frac{\lambda^2 + \lambda'^2}{e^2} + \frac{\frac{44}{35}\lambda^4 + \frac{27}{10}\lambda^2\lambda'^2 + \frac{44}{35}\lambda'^4}{e^4} + \ldots\Big)$$

P' erhält man einfach dadurch, dafs man, in dem Werthe von P, e'' anstatt e' schreibt. Was die höheren Glieder betrifft, so kann man um ihren Betrag zu beurtheilen annehmen, dafs bei gehöriger Wahl der Dimensionen $\frac{\lambda}{e}$ und $\frac{k}{e}$ etwa $\frac{1}{10}$, $\frac{\lambda''}{e'}$, etwa $\frac{1}{8}$ und $\frac{\lambda'}{e}$ etwa $\frac{1}{30}$ im Maximum betragen werden. Darnach erhält man folgende numerische Werthe:

$$P = \frac{2}{e'^3}(1 + 0{,}013 - 0{,}00089 \ldots)$$

$$Q = \frac{1}{e^3}(1 - 0{,}010 + 0{,}00009 \ldots)$$

Man ersieht hieraus, dafs es vollkommen hinreicht, die beiden ersten Glieder zu berücksichtigen.

Sind die Eisenstäbe, wie immer vorausgesetzt werden mufs, von gleicher Gröfse und symmetrisch beiderseits des Magnets gestellt, und bezeichnet man $dm = me$ mit h, so folgt

$$e' = e - h \ldots e'' = e + h$$

und hiernach geht die Gleichung (9) in folgende über:

$$4\lambda'' V = \frac{(n_{11} - n_{12})\frac{1}{1+\alpha} - (n_9 - n_{10})}{n_7 - n_8} \times \left(1 - \frac{2{,}1\lambda^2 + 0{,}9\lambda'^2 + 2\lambda''^2 - 3k^2 + 3h^2}{e^2}\right)$$

Auf der hiesigen Sternwarte werden die Variationen der Inclination zur Controle an zwei Instrumenten beobachtet; für das Hauptinstrument hat die Beobachtung am 28. Juli 1859 folgende Bestimmungen gegeben:

	Vormittags	Nachmittags
$n_1 - n_2$	61,00	60,95
$n_3 - n_4$	56,72	56,33
$n_5 - n_6$	47,27	47,02
$n_7 - n_8$	53,07	52,71
$n_9 - n_{10}$	0,37	0,35
$n_{11} - n_{12}$	27,06	26,65

Jede Bestimmung ist das Mittel aus zwei Versuchen. Die Werthe der Theilstriche aus den Entfernungen abgeleitet sind:

$$\varepsilon' = 0{,}9674$$
$$\varepsilon = 0{,}9478$$

Aufserdem ist durch Messung gefunden worden:

$$e = 4{,}10 \text{ Fufs}$$
$$\lambda = 0{,}35$$
$$\lambda'' = 0{,}50$$
$$\lambda' = 0{,}14$$
$$k = 0{,}40$$
$$h = 0{,}50$$

Nimmt man das Mittel aus den oben gegebenen Werthen, so ergiebt sich

$$1 + \alpha = 1{,}079$$
$$\varphi = 35^\circ\ 11'$$
$$4\,V\lambda'' = 0{,}2175$$

und da die Inclination 64° 36′ beträgt, so erhält man zur Berechnung der Inclinations-Variationen den Ausdruck

$$\delta i = 0',655\,(n'.0,9462 - n) + 343'.\frac{\delta X}{X}$$

Aus der Uebereinstimmung der obigen Beobachtungen kann man sich überzeugen, dafs es keine Schwierigkeit hat, die für den Zweck nöthige Genauigkeit zu erlangen: zugleich beweist das gefundene Resultet wie weit man von der Wahrheit abgewichen wäre durch Annahme einer *vollkommenen* Inductionsfähigkeit bei den Eisenstäben und durch Vernachlässigung der übrigen oben angeführten speciellen Beschränkungen. Auf solche Weise hätte man nämlich

$$\delta i = 0',52\,(n'.1,021 - n)$$

gefunden, und es ist einleuchtend, dafs die Berechnung der Beobachtungen nach dieser Formel nicht blofs eine ganz unrichtige Gröfse, sondern auch eine ganz unrichtige Form der täglichen Inclinations-Curve geben würde. Nur eine Bedingung giebt es bei dem Inclinations-Instrumente, welche durch die Theorie gefordert wird, aber practisch schwer zu erreichen ist, nämlich die genaue verticale Stellung der Stäbe. Indessen wird man mittelst eines Lothes immer dahin kommen können, dafs die Gestalt der täglichen Curve richtig erhalten, die absolute Gröfse aber nicht über $\frac{1}{20}$ von dem wahren Werthe abweichen wird.

V. *Ueber die eigenthümliche Beschaffenheit der täglichen Barometeroscillation in Madrid; von Dr. Lamont.*

Die früher in der Meteorologie eingeführte Ansicht über das Bestehen einer Luft-Atmosphäre und einer davon unabhängigen Wasserdampf-Atmosphäre, deren Druck durch das Psychrometer zu bestimmen sey, habe ich schon vor

zwei Jahren als unzulässig nachgewiesen [1]) und dargethan, dafs das Psychrometer den von der atmosphärischen Feuchtigkeit auf das Barometer ausgeübten Druck nicht anzeige, vielmehr den Angaben desselben eine von der gewöhnlichen Annahme ganz verschiedene und in der Meteorologie sehr untergeordnete Bedeutung beigelegt werden müsse. Die Beziehungen dieses Satzes, zu dessen Begründung ich später noch einige Betrachtungen beigebracht habe [2]), reichen sehr weit: insbesondere werden dadurch die mannichfaltigen Folgerungen aufgehoben, welche auf den sogenannten »*Druck der trockenen Luft*« (den man durch Subtraction des Dunstdruckes vom Barometerstand erhielt) gegründet worden waren.

Zu den Problemen, welche man durch den »Dunstdruck« erklären wollte, und für welche jetzt eine andere Erklärung gesucht werden mufs, gehört vor Allem die *tägliche Bewegung des Barometers*. Bekanntlich zeigt der Barometerstand in einigen Gegenden der Erde ein doppeltes, in anderen ein einfaches Maximum und Minimum, jedoch in solcher Weise vertheilt, dafs ein einfaches Gesetz darin nicht zu erkennen ist. Eine richtige Grundlage glaube ich in neuster Zeit [3]) hergestellt zu haben, indem ich die tägliche Barometerbewegung in zwei Theile auflöste, wovon der eine eine 24stündige Periode hat und von der Aenderung der Temperatur herrührt, der andere aber in 24 Stunden zwei Maxima und Minima zeigt analog mit der Ebbe und Fluth des Meeres. Letztere Wirkung, die vom Aequator an gegen Norden und Süden allmählich abnimmt, kann, wie ich gezeigt habe, nur einer der Gravitation analogen Kraft der Sonne zugeschrieben werden; vorläufig habe ich eine elek-

1) Resultate aus den an der k. Sternwarte veranstalteten meteorologischen Untersuchungen, nebst Andeutungen über den Einflufs des Klima von München auf die Gesundheitsverhältnisse der Bewohner.

2) Jahresbericht der Münchener Sternwarte für 1858.

3) Monatliche und jährliche Resultate der an der k. Sternwarte bei München von 1825 bis 1856 angestellten meteorologischen Beobachtungen.

trische Anziehung der Atmosphäre durch die Sonne angenommen.

Den aus diesen Grundsätzen abgeleiteten Regeln zufolge sollte im mittlern und südlichen Europa die tägliche Barometer-Bewegung zwei Maxima von verschiedener Gröfse und zwei Minima von verschiedener Gröfse zeigen, und hiemit stimmen auch die Beobachtungen, die man an verschiedenen Punkten angestellt hat, überein. Nur in Madrid offenbart sich ein ganz abnormes Verhältnifs, auf welches ich vor zwei Jahren, während meines Aufenthaltes daselbst, aufmerksam gemacht wurde; an diesem Punkte nämlich ist die tägliche Bewegung nahe um das Doppelte gröfser als an anderen Orten von gleicher geographischer Breite, und soll, den schon vor zwanzig Jahren gemachten Beobachtungen des Hrn. Delgado zufolge, nur ein Maximum und ein Minimum zeigen [1]). Ueber die Beobachtungen des Hrn. Delgado ist mir nichts näheres bekannt geworden; dagegen habe ich von Hrn. Professor Rico, welcher gegenwärtig auf der Madrider Sternwarte die meteorologischen und magnetischen Beobachtungen leitet, vom März 1859 anfangend monatliche Bulletins erhalten, wo die Beobachtungsresultate von 6^h und 9^h Morgens, 12^h Mittags, 3^h Nachmittags, 9^h und 12^h Nachts mitgetheilt werden. Die bis jetzt mir zugekommenen Resultate für Barometer und Thermometer sind wie folgt:

Barometer (Millimeter)

1859	12^h	3^h	6^h	9^h	12^h	6^h	9^h
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
März	709,73	708,68	708,75	709,50	709,61	709,75	710,52
April	705,45	704,46	704,46	705,23	705,27	705,08	705,56
Mai	703,19	702,41	702,42	703,48	703,39	703,22	703,47
Juni	706,56	705,48	705,78	706,65	706,59	706,99	707,18
Juli	709,28	708,28	708,11	708,90	709,26	709,65	709,88
August	706,70	705,77	705,41	706,17	706,50	706,95	707,43

1) *Resumen de los trabajos meteorologicos correspondientes al año* 1854 *verificados en el real observatorio de Madrid bajo la Direcion de D. Manuel Rico y Sinobas, catedrático de Fisica en la Universidad central, p.* 27. Hr. Rico versucht, unter Berufung auf

Thermometer (Celsius)

1859	12h	3h	6h	9h	12h	6h	9h
März	15°,0	17°,2	14°,0	9°,6	7°,5	4°,2	8°,4
April	17 ,7	19 ,5	17 ,1	13 ,3	10 ,4	9 ,0	13 ,7
Mai	17 ,9	19 ,0	16 ,4	12 ,9	11 ,0	10 ,0	14 ,3
Juni	20 ,9	22 ,7	20 ,9	16 ,9	14 ,7	13 ,6	17 ,7
Juli	31 ,5	33 ,6	31 ,0	26 ,0	22 ,7	20 ,3	26 ,8
August	30 ,2	31 ,8	30 ,0	25 ,0	21 ,8	18 ,8	24 ,4

Man könnte zwar diese Zahlen, wie sie sind, durch periodische Reihen darstellen; indessen habe ich vorgezogen die Stunde 3h Morgens durch eine graphische Construction zu interpoliren, und dann das bekannte Verfahren [1]) anzuwenden. Auf solche Weise ergaben sich für die n^{te} Stunde, vom mittlern Mittag an gerechnet, folgende Werthe:

Barometer (Pariser Linien).

März	$314''',53+0''',269\sin(15^\circ n+176^\circ 40')+0''',207\sin(30^\circ n+153^\circ 18')$
April	$312\ ,57+0\ ,226\sin(15\ n+181\ \ 6\ )+0\ ,189\sin(30\ n+136\ 12\ )$
Mai	$311\ ,69+0\ ,183\sin(15\ n+210\ 27\ )+0\ ,172\sin(30\ n+142\ 50\ )$
Juni	$312\ ,99+0\ ,228\sin(15\ n+183\ 24\ )+0\ ,170\sin(30\ n+165\ 42\ )$
Juli	$314\ ,34+0\ ,339\sin(15\ n+182\ \ 8\ )+0\ ,145\sin(30\ n+143\ 24\ )$
August	$313\ ,17+0\ ,349\sin(15\ n+172\ 44\ )+0\ ,151\sin(30\ n+142\ \ 7\ )$

Temperatur (Réaumur).

März	$8^\circ,14+4^\circ,82\sin(15^\circ n+38^\circ 10)+1^\circ,27\sin(30^\circ n+42^\circ 27')$
April	$10\ ,93+4\ ,36\sin(15\ n+44\ 34)+0\ ,46\sin(30\ n+61\ 11\ )$
Mai	$11\ ,10+3\ ,89\sin(15\ n+49\ \ 2)+0\ ,56\sin(30\ n+62\ 31\ )$
Juni	$13\ ,99+3\ ,95\sin(15\ n+45\ \ 4)+0\ ,29\sin(30\ n+61\ 23\ )$
Juli	$21\ ,15+5\ ,56\sin(15\ n+43\ 53)+0\ ,59\sin(30\ n+82\ \ 9\ )$
August	$20\ ,03+5\ ,50\sin(15\ n+39\ 37)+0\ ,66\sin(30\ n+77\ 40\ )$

Eine Zunahme der Temperatur bewirkt stets ein Fallen des Barometers, und zwar nehme ich an, dafs einem Grade Temperatur-Erhöhung eine Verminderung des Barometerstandes $= f$ entspreche. Die Wirkung tritt jedoch nicht augenblicklich, sondern nach einem gewissen Intervall (wir wollen sagen nach x Stunden) ein. Multiplicirt man hiernach die Temperatur-Reihen mit f und setzt man $n - x$

die Theorie des Hrn. Prof. Dove und eine Note des Hrn. Sabine zu der englischen Uebersetzung des »Kosmos«, den Gang des Barometers in Madrid durch den Dunstdruck zu erklären.

2) Dove's Repertorium der Physik Bd. II, S. 275.

anstatt n, so erhält man die Wirkung der Wärme auf das Barometer zu der n^{ten} Stunde. Ich habe, wie ich glaube, überzeugende Gründe beigebracht, um zu beweisen, dafs wenn man die Wirkung der Wärme von der Barometer-Oscillation abzieht, das erste Glied gänzlich wegfällt, d. h. ich betrachte das erste Glied der obigen Barometer-Reihen als ganz von der Temperatur abhängig. Hiernach hat man z. B. für den Monat März:

$$0''',269 \sin^{\circ}(15n+176^{\circ}40') = -4^{\circ},82 f \sin(15^{\circ}n+38^{\circ}10'-15x)$$
$$= 4^{\circ},82 f \sin(15^{\circ}n-15x+38^{\circ}10'+180^{\circ}).$$

Hieraus kann f und x abgeleitet werden, und man erhält für die einzelnen Monate folgende Werthe:

	f	x
März	0,055	2^h 47′
April	0,053	2 54
Mai	0,047	1 6
Juni	0,058	2 47
Juli	0,061	2 47
August	0,064	3 8

Zieht man, wie eben angedeutet worden ist, die Wirkung der Temperatur von der Barometer-Oscillation ab, so bleiben noch folgende Glieder übrig:

März	$0''',140 \sin(30^{\circ} n + 160^{\circ} 11')$
April	$0,165 \sin(30 n + 133 31)$
Mai	$0,162 \sin(30 n + 134 38)$
Juni	$0,153 \sin(30 n + 166 33)$
Juli	$0,117 \sin(30 n + 133 13)$
August	$0,113 \sin(30 n + 134 12)$

Diefs ist der Theil der Barometer-Oscillation, welcher wie schon oben bemerkt wurde mit der Ebbe und Fluth des Meeres Analogie hat, und den ich deshalb als atmosphärische Ebbe und Fluth bezeichnet habe.

Vergleicht man die vorhergehenden Ausdrücke mit denen, die ich für München gegeben habe, so wird man vor Allem bei den Madrider Resultaten die weit geringere Uebereinstimmung der einzelnen Monate und den Mangel eines

regelmäfsigen Ueberganges von einem Monate zum andern bemerken, eine natürliche Folge des Umstandes, dafs die Zahlen aus einem *einzigen* und noch dazu sehr abnormen Jahrgange abgeleitet sind; im Ganzen stellt sich aber unzweideutig heraus:

1) dafs die Temperatur in Madrid und München auf gleiche Weise den Luftdruck modificirt, die Wirkung jedoch am ersteren Orte bedeutend stärker ist (ungefähr $2\frac{1}{2}$mal stärker) als am letzteren;
2) dafs die Wirkung in Madrid wie in München ungefähr drei Stunden nach der Ursache eintritt;
3) Dafs die atmosphärische Ebbe und Fluth in Madrid und München ganz in gleicher Weise, nur an ersterem Orte wegen der südlicheren Lage etwas stärker sich offenbart.

Als Schlufssatz folgt hieraus, dafs die tägliche Oscillation des Barometers in Madrid nicht blofs keine Ausnahme bildet, sondern vollkommen mit der von mir aufgestellten Theorie übereinstimmt und eine merkwürdige Bestätigung derselben liefert.

VI. *Einige Versuche über Electricitäts-Entwicklung durch chemischen Procefs; von A. Wüllner.*

(Der Naturforschenden Gesellsch. zu Marburg mitgeth. am 20. Aug. 1859.)

Die Frage, welches die Ursache der in der Volta'schen Kette beobachteten Elektricität sey, ob der Contact heterogener Substanzen oder die chemische Action, ist nach vielfacher Bearbeitung seit einiger Zeit so ziemlich ruhen gelassen worden, ohne dafs ein entscheidender Sieg für die eine oder die andere der strittigen Ansichten erfolgt wäre. Während eine Reihe von Physikern die Einwände der HH. Faraday, de la Rive, u. a. gegen die Annahme einer Entstehung der hydroelektrischen Ströme durch Con-

tact für gewichtig genug halten, um die Volta'sche Theorie zu verlassen, hat eine wohl eben so grofse Anzahl, auf die Arbeiten der HH. Poggendorff, Fechner, Pfaff, Kohlrausch u. a. gestützt, dem Ausspruche des Hrn. Poggendorff [1]) beigepflichtet: »dafs die Contacttheorie nicht widerlegt und die chemische Theorie nicht erwiesen sey.« Während für den Contactisten durch den Volta'schen Fundamentalversuch und durch das Fechner'sche [2]) oder Pfaff'sche [3]) *Experimentum crucis* eine Elektricitätsentwicklung durch Contact aufser Zweifel gestellt ist, indem im letztern Falle jede merkliche chemische Action, natürlich aufser der durch den Strom bedingten Zersetzung der feuchten Leiter, ausgeschlossen ist, im anderen sich ein Uebergewicht der Kette zeigte, in welcher keine chemische Action oder doch eine gegen die in der andern verschwindende stattfand, haben die Anhänger der chemischen Theorie solche *Experimenta crucis* nicht aufzuweisen. Denn wenn es auch nicht gelang alle Erscheinungen auf diesem strittigen Gebiete von dem Standpunkte der Contacttheorie aus zu erklären, so konnten doch wohl die Versuche, welche die Anhänger der chemischen Theorie zum Beweise einer Elektricitätsentwicklung durch chemischen Procefs anstellten, auf Contact heterogener Substanzen oder Thermoströme zurückgeführt werden. Es wird überflüssig seyn, hier die einzelnen Versuche durchzugehen, da sie so mannichfach und von so competenter Seite discutirt worden sind, dafs wohl angenommen werden darf, jeder habe sich sein Urtheil darüber gebildet.

Auch die theoretischen oder wenn man will philosophischen Gründe, welche u. A. Hr. Faraday (17. Reihe von Experimentaluntersuchungen über Elektricität S. 2066 bis 2073) gegen die Contacttheorie vorführt sind wie Hr. Helmholtz [4]) nachwies, durch eine präcisere Fassung der Con-

1) Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 210.
2) Fechner, Maafsbestimmungen S. 54 und Poggend. Ann. Bd. LXII, S. 509.
3) Pogg. Ann. Bd. LIII, S. 306.
4) Ueber die Erhaltung der Kraft S. 46 bis 47.

tactkraft widerlegbar, so dafs es zum mindesten eine offene Frage ist, welches die Ursache der Elektricität in den hydroelektrischen Strömen sey.

Dieses zugegeben, darf doch wohl jetzt angenommen werden, dafs alle Physiker der Ansicht des Hrn. de la Rive [1]) beipflichten werden, dafs wohl jeder Vorgang, welcher das moleculare Gleichgewicht störe, von Elektricitätserregung begleitet sey; so dafs die Streitfrage zwischen Contactisten und Anhängern der chemischen Hypothese nicht die ist, ob das eine oder das andere eine Quelle von Elektricität sey, sondern welche der beiden Kräfte eine, in oder bei dem Contact sich äufsernde oder die chemische Kraft die Hauptquelle der hydroelektrischen Ströme sey.

Wenn nun hier einige Versuche mitgetheilt werden sollen, welche auch für Anhänger der Contacttheorie den Beweis zu liefern scheinen, dafs eine chemische Action eine Elektricitätserregung veranlassen kann, so soll damit nicht zwischen den strittigen Theorieen entschieden (wie ein jeder schon aus dem bisher bemerkten ersehen wird) sondern nur ein experimenteller Beitrag geliefert werden für jene wahrscheinliche Allgemeinheit der Elektricitätsentwicklung bei molecularen Vorgängen, welcher für den Contactisten bisher nicht vorhanden war.

Damit der chemische Procefs unzweideutig als Ursache eines elektrischen Stromes erkannt werde, mufs natürlich jede anderweitige vom Standpunkt der Contactheorie mögliche Elektricitätsquelle ausgeschlossen seyn, der chemische Procefs also in einem homogenen Schliefsungsbogen oder doch in einem so geordneten erzeugt werden, dafs der Contact in demselben aufgehoben ist. Oder mit anderen Worten, da der chemische Procefs um einen Strom erzeugen zu können, jedenfalls eine bestimmte Richtung haben mufs, ist ein Verfahren anzuwenden, in welchem ihm diese Richtung ertheilt wird, ohne dafs ein einseitiger Contact dabei vorkommt. Ich habe vor einiger Zeit ein Verfahren angewandt und beschrieben [2]), um die Elektricitätsentwicklung

1) Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 495.
2) Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 459.

beim Lösen von Salzen nachzuweisen, bei denen also ebenfalls solche Anforderungen an die Anordnung des Versuches gestellt werden mufsten: einige bei jener Gelegenheit gemachte Beobachtungen machten mich auf die hier mitzutheilenden Versuche aufmerksam. Es zeigte sich nämlich[1]), dafs bei einer doppelten Zersetzung, bei der ein Bestandtheil in Gasform frei wurde, ein Strom entstand. In die mittlere Zelle des damals beschriebenen Apparates wurde eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron gebracht, darauf eine Lösung von doppeltschwefelsaurem Natron hinzugesetzt und rasch der Kreislauf geschlossen. Sofort zeigte die Nadel eines Multiplicators von 4000 Windungen feinen Kupferdrahtes einen Strom an, welcher so lange dauerte als die Gasentwicklung und im Apparate von unten nach oben, also in der Richtung der aufsteigenden Kohlensäure sich bewegte. Da keine andere Ursache des Stromes zu erkennen war und da die Dauer des Stromes mit der der Gasentwicklung also der der chemischen Action zusammenfiel, so schien der Schlufs berechtigt, dafs die im Apparate stattfindende Zersetzung als die Ursache des Stromes anzusehen sey.

Der etwas veränderte Apparat diente zu den jetzigen Versuchen. Aus zwei mehrmals stark vergoldeten (es war ungefähr ein Dukat darauf niedergeschlagen) Messingplatten von etwa 12^{cm} Durchmesser, Glasringen von etwas kleinerem Durchmesser und 1^{cm} Höhe, und porösen Thonplatten wurde ein Gefäfs hergestellt, welches 4 von einander abzuhebende Zellen (von unten an gezählt *a*, *b*, *c*, *d*) hatte, dessen Boden und Deckel eben jene vergoldeten Platten bildeten. Ueber den auf die untere Metallplatte mit Kitt aus Colophonium und Wachs befestigten Glasring, also unter der ersten Thonplatte, wurde überdiefs noch eine doppelte thierische Membran ausgebreitet. In der Zelle *c*, welche also von der oberen Platte durch eine, von der untern durch zwei Zellen und die doppelte thierische Membran getrennt war, sollte der chemische Procefs erzeugt werden.

1) A. a. O. S. 471.

Zunächst wurde nun um die Metallplatten auf ihre Homogenität zu prüfen der ganze Apparat mit destillirtem Wasser gefüllt und jede Metallplatte mit einem Ende eines physiologischen Multiplicators von 20080 Windungen verbunden. Die vorher wohlgereinigten ganz gleichmäfsig behandelten Platten zeigten sich vollständig gleichartig. Die Nadel verliefs ihre Ruhelage nicht, weder im ersten Augenblicke noch bei dauerndem Schlufs, oder es zeigten sich nur ganz unbedeutende Schwankungen nach beiden Seiten, welche sehr bald aufhörten.

Nachdem so die Platten sich als gleichartig bewiesen hatten, mufste ich mich zunächst überzeugen, dafs eine Elektricitätsquelle, welche in dem nach beiden Richtungen gleichmäfsig geordneten Schliefsungsbogen, in einer Zelle des Gefäfses angebracht wurde, einen Strom durch den Multiplicator hindurchgehen machte, und dafs nicht die Nebenschliefsungen in der Flüssigkeit eine vorhandene Elektricitätsentwicklung für die Beobachtung verschwinden machten. Zu dem Ende legte ich auf den Boden der Zelle (*c*) einen Bausch von Fliefspapier, auf diesen einen Kupferstreifen und auf diesen eine Zinkplatte. Es zeigte sich dann eine sehr heftige Ablenkung der Nadel, so zwar, dafs ich den feinen Multiplicator nicht anwenden durfte. Die Nadel eines Multiplicators von 4000 Windungen des gleichen Kupferdrahtes wurde um 40° bis 50° abgelenkt. Legte ich die Zinkplatte auf das Fliefspapier, darauf den Kupferstreifen, so kehrte sich der Strom natürlich um.

Es wurde, nachdem also insoweit die Brauchbarkeit der Methode gezeigt war, nun aus der mittleren Zelle (*c*) etwas Wasser entfernt, statt dessen reine Schwefelsäure zugesetzt, und der Apparat wieder geschlossen. Es war auch dadurch in der Gleichmäfsigkeit des Schliefsungsbogens nach beiden Seiten hin nichts geändert, da die in der Zelle (*c*) enthaltene verdünnte Schwefelsäure nach beiden Seiten hin durch die Thonplatten mit destillirtem Wasser in Verbindung stand, und da auch die Diffusion nach beiden Seiten hin merklich gleich war. Ein lange dauernder Schlufs des

Kreislaufes zeigte nun auch, dafs die Gleichartigkeit hinreichend lange dauere, dafs es geraume Zeit erforderte ehe die Schwefelsäure durch Diffusion mit einer der Platten oder mit beiden in verschiedener Concentration in Berührung kam und so durch den Contact des Goldes mit der Flüssigkeit ein Strom entstand, denn nach einer Viertel-Stunde zeigte sich noch keine Ablenkung der Nadel.

Es mufste nun gezeigt werden, dafs bei dem Einbringen eines Metalls in die mittlere Zelle (*c*), welches keine Zersetzung des sauren Wassers veranlafste, etwa dadurch, dafs der Contact des auf der mit der Flüssigkeit durchdrungenen Unterlage aufliegenden Metalles mit dieser immerhin etwas anders seyn konnte als an der andern Seite mit der Flüssigkeit kein Strom erzeugt wurde. Zu dem Ende wurde wieder in die jetzt mit angesäuertem Wasser erfüllte Zelle ein kleiner viereckiger Bausch von Fliefspapier gebracht, und auf dieser dann, nachdem er von der Flüssigkeit durchfeuchtet war, ein Platinblech gelegt. Nach geschlossenem Kreislaufe verhielt sich jedoch die Nadel genau wie früher, sie verliefs entweder die Ruhelage gar nicht, oder zeigte nur unbedeutende Schwankungen.

Nachdem nun durch diese häufig wiederholten Vorversuche die Brauchbarkeit des Apparates, sowie erwiesen war, dafs durch die eben erwähnte mögliche Contactverschiedenheit ein Strom nicht erzeugt wurde, wurde das kreisförmige Platinblech durch ein derartiges Zinkblech ersetzt; sofort trat eine Entwicklung von Wasserstoff ein und als der Kreislauf mittelst des feinen Multiplicators geschlossen war, zeigte die Nadel eine Ablenkung, welche allmählich bis auf 80° stieg und nach kurzer Zeit bei 75° constant wurde. Der Sinn der Ablenkung wies nach, dafs der Strom im Apparate von unten nach oben, also in der Richtung des aufsteigenden Wasserstoffgases circulirte. Der gleiche Erfolg wurde bei mehren Versuchen erhalten, und als statt des Multiplicators von 20080 Windungen jener von 4000 Windungen eingeschaltet wurde, war auch dort eine Ablenkung

zu beobachten, welche bei mehreren Versuchen constant zwischen 5° und 8° betrug.

Wurde die Zelle (*c*), in welcher der chemische Procefs stattfand, ausgeschaltet und der Kreislauf ohne dieselbe geschlossen, so zeigte sich der entgegengesetzt gerichtete Polarisationsstrom.

Nach dem vorigen steht es nun jedenfalls fest, *dafs der Sitz der Quelle des beobachteten Stromes die Zelle* (*c*) *ist*, jene in der der chemische Procefs eingeleitet wurde, und *dafs mit oder durch die Einwirkung des gesäuerten Wassers auf das Zink* der Strom entstand; es fragt sich nun: sind wir berechtigt den chemischen Procefs selbst als diese Quelle anzusehen oder kann irgend eine in Folge des chemischen Processes eingetretene Contactverschiedenheit die Ursache des Stromes seyn.

Zunächst läfst sich nun gegen die erstere Annahme einwenden, dafs die Gasentwicklung an beiden Seiten des Zinkblechs vor sich geht, dafs aber die Gasblasen an der oberen Seite aufsteigen, an der unteren aber gegen die Platte gedrückt werden, und dafs so eine Aenderung im Contact des Zinks mit der verdünnten Säure an den verschiedenen Seiten eintrete. Dem mufs aber erwidert werden, dafs eine solche Aenderung selbst nach den Principien der Contacttheorie keinen Strom zur Folge haben kann. Zunächst ist klar, dafs nur ein Theil der Platte auf der untern Seite mit Wasserstoff bedeckt seyn kann, nicht aber die ganze Platte wie die Fortdauer des Stromes zeigt. Denn wenn die ganze untere Seite mit Wasserstoffblasen bedeckt wäre, so dafs die Flüssigkeit das Metall gar nicht mehr berührte, so wäre die Platte, da Gase den galvanischen Strom nicht leiten, mit einer nichtleitenden Schicht überzogen. Als ich aber künstlich eine solche nichtleitende Bedeckung herstellte, indem ich die Platte mit einer Wachsschicht an der einen Seite überzog, zeigte sich gar kein Strom wenn die so präparirte Platte in die mit saurem Wasser gefüllte Zelle gelegt wurde. Die Fortdauer des Stromes zeigt also, dafs die Flüssigkeit auch an der untern Seite noch mit dem Metalle in Berührung war. Wenn nun auch die Berührungsfläche

an der untern Seite nicht dieselbe Ausdehnung hatte, wie an der oberen Seite, so kann das nach den Principien der Contacttheorie keinen Strom zur Folge haben, da nach diesen die Gröfse der Berührungsflächen ohne Einflufs ist auf die elektromotorische Kraft einer Combination.

Ein anderer Einwurf konnte daher genommen werden, dafs sich der Fliefspapierbausch auf welchem die Zinkplatte auflagert mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd anfüllte, und dafs es der Contact des Zinkes mit dem Zinksalze sey, welcher den Strom veranlasse. Dieser Einwurf ist jedoch auch theoretisch nicht haltbar und überdiefs durch Versuche widerlegt. Was das erste anbetrifft, so ist klar, dafs sich sowohl auf der Zinkplatte als unter derselben schwefelsaures Zinkoxyd bildet, und dafs, wenn sich der Papierbausch mit einer solchen Lösung tränkt, immerhin auch etwas dieser Lösung auf der oberen Seite gelagert bleibt, dafs daher auch der Contact des Metalles mit dem Salze auf beiden Seiten stattfindet und keinen Strom zur Folge haben kann.

Wenn aber eingewandt werden konnte, dafs die Salzlösung in dem Fliefspapier sich ansammele, während sie auf der obern Seite der Platte durch die geneigte Lage derselben und die durch das Aufsteigen der Gasblasen entstehende Bewegung der Flüssigkeit nicht lagern bleibe, und dafs demnach der Contact mit der concentrirteren Lösung auf der untern Seite der Platte den Strom veranlasse, so liefs sich dieser Einwand leicht experimentell prüfen dadurch, dafs der Papierbausch vorher mit einer Lösung reinen Zinkvitriols getränkt wurde. Es zeigte sich dann eine entgegengesetzte Ablenkung der Nadel, welche nach und nach abnahm zu 0 wurde und in die früher beobachtete überging. Ebenso wurde die Zinkplatte auf einen mit Zinkvitriol getränkten Papierbausch gelegt, während die mittlere Zelle nur Wasser enthielt, auch hier zeigte sich eine Ablenkung der Nadel, welche anzeigte, dafs der Strom im Apparate von oben nach unten circulirte, dafs sich das Metall negativ gegen die Salzlösung verhielt.

Wäre also der beobachtete Strom Folge des Contactes

der im Fliefspapier enthaltenen Salzlösung mit dem Metalle, so hätte er die entgegengesetzte Richtung haben müssen. Daraus erklärt sich dann sofort wie in dem eben erwähnten Versuche, als der Papierbausch in dem sauren Wasser mit schwefelsaurem Zinkoxyd getränkt war und darauf die Zinkplatte gelegt wurde, die Ablenkung der Nadel erst eine der frühern entgegengesetzte war, allmählich zu Null wurde und später in die früher beobachtete überging. Der anfängliche Strom war Folge des Contactes des Metalls mit der Lösung des Zinksalzes. Diese diffundirte nach und nach in der Flüssigkeit; dadurch und durch die elektromotorische Kraft, welche den früher beobachteten Strom hervorrief, wurde der Contactstrom abgeschwächt, bis er von dem Strom überwogen wurde, welcher sich zeigte, wenn im Papierbausch keine Lösung von Zinkvitriol enthalten war.

Darnach ist nun der Schlufs berechtigt, dafs der Contact des Zinkes mit dem Zinksalze nicht den beobachteten Strom erzeugt habe.

Die möglichen Aenderungen in der gleichmäfsigen Ordnung nach beiden Seiten des Schliefsungsbogens scheinen diese zu seyn, so dafs nach dem bisher Ausgeführten der Schlufs berechtigt erscheint, dafs die beobachteten Ströme nicht durch irgend welchen Contact entstehen. Ehe ich nun entwickele, wie nach meiner Ansicht der chemische Procefs die Ursache des Stromes ist, will ich noch einige Versuche mit anderen Zersetzungen erwähnen.

Zunächst beobachtete ich bei einer Zersetzung von Schwefeleisen einen ebenso gerichteten und ungefähr gleich starken Strom. Nachdem der Apparat in gleicher Weise wie zu den vorigen Versuchen eingerichtet war, wurde auf einen gröfseren Papierbausch Schwefeleisen grob gestofsen ausgebreitet. Nach eingetretener Gasentwicklung und geschlossenem Kreislauf zeigte die Nadel einen im Apparat von unten nach oben circulirenden Strom bei einer Ablenkung von 70° bis 80°.

Ebenso wurde auf dem Fliefspapierbausch bei anderen Versuchen gröblich zerschlagene Kreide ausgebreitet. Auch hier zeigte sich stets nach eingetretener Zersetzung ein

Strom, welcher die Nadel in dem früheren Sinne bei mehren Versuchen gegen 70° ablenkte.

Bei den Versuchen mit Kreide ist der zweite der vorhin beleuchteten Einwürfe, dafs der Strom Folge sey eines Contactes der Kreide mit dem sich bildenden Salze, dem schwefelsauren Kalke, gar nicht möglich, da trockene Kreide sowohl als Gyps Nichtleiter des Stromes sind.

In allen diesen Versuchen kann also irgend ein Contact nicht Ursache des beobachteten Stromes seyn, Thermoströme können es, wie jeder sofort sieht, ebensowenig seyn. Da nun der einzige Vorgang im Innern des Apparates, der chemische Procefs ist, so mufs dieser als die Ursache des Stromes angesehen werden. Durch diesen entsteht der Strom etwa folgendermafsen.

Das in dem sauren Wasser liegende Zinkblech zieht vermöge der chemischen Verwandtschaft den Sauerstoff an. Dadurch erhalten die Wassermoleküle, welche das Zink umgeben, eine bestimmte Richtung, indem die Sauerstoffatome der zusammengesetzten Moleküle sich dem Metalle zuwenden, die Wasserstoffatome nach der entgegengesetzten Seite gerichtet sind. Die Bestandtheile des Wassers sind jeder für sich elektrisch, der Sauerstoff ist mit negativer, der Wasserstoff mit positiver Elektricität geladen. Dadurch werden nun die Schichten der Flüssigkeit, welche die an dem Metall anliegenden umgeben, ebenfalls gerichtet, und diese Richtung pflanzt sich durch die ganze Flüssigkeit, natürlich durch den einmaligen Procefs nur als eine theilweise, nicht alle Moleküle umfassende bis zu den Begränzungen fort. Zunächst ist das auf beiden Seiten der Zinkplatte nach oben und nach unten hin gleich, durch diesen ersten Vorgang kann sich also kein Strom bilden. Im weitern Verlaufe stellt sich die Sache jedoch anders. Auf der obern wie auf der untern Seite verbindet sich nun der Sauerstoff mit dem Zinke, der Wasserstoff wird frei. An der obern Seite kann er frei entweichen, da er in der Flüssigkeit emporsteigen kann, an der untern wird aber das entbundene Gas durch die Flüssigkeit gegen die Platte ge-

drückt und bedeckt dieselbe zum Theil. An der obern Seite kann sich daher der Procefs in vollem Maafse wiederholen, an der untern nur theilweise, nach der einen Seite wird daher die Richtung der Wassermolekülе in einem gröfsern Maafse sich wiederholen, oder es werden die Molekülе der Flüssigkeit vorherrschend so gerichtet seyn, dafs die elektropositiven Wasserstoffmolekülе nach oben, die elektronegativen Sauerstoffmolekülе nach der untern Seite der Flüssigkeitsschichten hin liegen. Wie nun in Leitern zweiter Classe, welche nur elektrolytisch leiten, der Strom nur durch eine solche Richtung der Molekülе zwischen den Electroden fortgepflanzt und unterhalten wird, so auch hier. Die Richtung der Molekülе veranlafst den Strom und da die Einwirkung des chemischen Processes an der Zinkplatte dieselbe bleibt, so dauert der Strom fort.

Bei anderen Zersetzungen ist die Sache *mutatis mutandis* dieselbe, weshalb eine nähere Ausführung, welche im Wesentlichen nur eine Wiederholung des zuletzt dargelegten seyn würde, überflüssig erscheinen mag. Die Versuche mit der Zersetzung des Wassers durch Zink sind jedenfalls die, welche den Vorgang am deutlichsten hervortreten lassen. Deswegen möge folgender Versuch hier noch Platz finden, welcher einerseits noch einen Beleg hinzufügt, dafs der Strom nicht vom Contact des Zinkes mit dem Zinkvitriol herrührt, andererseits die angeführte Anschauungsweise zu rechtfertigen scheint. Als auf den Papierbausch in der mit saurem Wasser angefüllten Zelle (*c*) ein ringförmig gebogenes Zinkblech, welches fast die Höhe der Zelle hatte, mit der unten zugeschärften Kante aufgelegt wurde, zeigte sich kein Strom, obwohl der chemische Procefs kräftig eingeleitet war und von dem cylinderförmigen Bleche eine Menge von Gasblasen aufstieg. Hier war jedenfalls ein einseitiger Contact des Zinks mit der Lösung des gebildeten schwefelsauren Zinkoxyds vorhanden, indem das gebildete Salz an den Wänden des Cylinders auf den Papierbausch herabsank. Dafs kein Strom beobachtet wurde zeigt, dafs wenigstens so lange der Versuch dauerte (und

es wurde ebenso lange, ja noch länger als bei den andern Versuchen gewartet), die auf dem Papierbausch lagernde Lösung nicht concentrirt genug war, um einen merklichen Strom durch Contact mit dem Metalle zu bewirken. Denn der vorhin angeführte Versuch mit den Zink- und Kupferstreifen zeigte, dafs trotz bedeutender Nebenschliefsungen ein Strom durch den Multiplicator ging, wenn eine Elektricitätsquelle von nicht sehr grofsem Querschnitt im Apparat war.

Der Versuch spricht aber auch für die angegebene Ansicht über die Entstehung des Stromes. Denn hier wo kein Unterschied nach den verschiedenen Richtungen hin in der Ausdehnung des chemischen Processes vorhanden war, konnte auch keine vorherrschende Richtung der Moleküle, d. i. kein Strom auftreten.

Schliefslich sey noch die Bemerkung gestattet, dafs wenn auch diese Versuche den experimentellen Beweis selbst für Nichtanhänger der chemischen Hypothese zu liefern scheinen, dafs eine chemische Action einen Strom zur Folge haben kann, es doch wohl ungerechtfertigt seyn würde daraus zu schliefsen, dafs es in den hydroelektrischen Strömen die chemische Action sey, welche den Strom erzeuge. Dem stehen die eingangs erwähnten Fundamentalversuche von Volta, Pfaff, Fechner entgegen; diese und besonders die Versuche der letzteren zeigen kräftige Ströme in Folge des Contactes, oder, wie Hr. Poggendorff sich präcise ausdrückt, in Folge einer in oder beim Contact sich äufsernden Kraft. Meine Absicht war, ich wiederhole es, einen Beitrag zu liefern für jene wahrscheinliche Allgemeinheit der Elektricitätsentwicklung bei Vorgängen, welche das molekulare Gleichgewicht stören in einem Falle, der zwar für Anhänger der chemischen Theorie keinem Zweifel unterworfen, für diejenigen der Contacttheorie jedoch noch nicht experimentell erwiesen war.

Marburg im October 1859.

VII. *Ueber die elektrischen Ströme und die Spannungsgesetze bei den Elektrolyten;*
von L. Schmidt in Halle.

Nachdem durch Nobili [1]) und Fechner [2]) die Existenz der Hydroströme experimentell erwiesen war, die sich in vorher gemachten Untersuchungen überall durch Metallketten erklären liefsen [3]), und Letzterer auch Anregung zur Untersuchung möglicher Thermohydroströme gegeben hatte, stellte Wild [4]) für die Elektrolyte geltende, bestimmte Gesetze auf, nach denen das Volta'sche Spannungsgesetz auch den Elektrolyten, zwar nicht allgemein, sondern bestimmten Gruppen derselben unter sich zukäme; er fand ferner, dafs sie, auch der thermo-elektrischen Erregung fähig, dem thermo-elektrischen Spannungsgesetz gehorchten, bei denen diefs in elektrischer Beziehung der Fall war; ja endlich ging aus seinen Untersuchungen eine merkwürdige Uebereinstimmung der gefundenen thermo-elektrischen Spannungsreihe mit der gewöhnlichen der Radicale der betreffenden Salze hervor.

Diese Untersuchungen und das Interesse, das für physikalische und chemische Theorien aus ihnen hervorgeht, veranlafsten mich zur Wiederaufnahme derselben, vor Allem der Frage:

Ist es rein zufällig oder hat es einen innern Zusammenhang, dafs die thermo-elektrische Spannungsreihe dieselbe ist wie die der Radicale dieser Elektrolyte?

Dazu erschien es aber nothwendig:

1) das von Wild experimentell nur für die Gruppe $\dot{R}\dddot{S}$ aufgestellte Spannungsgesetz zu erweitern, und

1) Pogg. Ann. Bd. 14, S. 157. (1828).
2) Dieselben Bd. 48. S. 1 u. 225.
3) Becquerel *Ann. de chim. et phys. T. XXV, p.* 122; de la Rive *Ann. de chim. et phys. T. XXXIX.*
4) Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 3. (1858).

2) zu untersuchen, welches denn die gewöhnliche Spannungsreihe der betreffenden Gruppen sey.

Offenbar wenn letztere dieselbe wäre wie die der Radicale, wäre allerdings die von Wild gefundene Uebereinstimmung nicht widerlegt; sie würde aber das überraschende, der Theorie nach schwer erklärliche Resultat geben, dafs die thermo-elektrische Spannungsreihe mit der gewöhnlichen bei den Elnktrolyten identisch sey.

I.

1. Erweiterung des Volta'schen Spannungsgesetzes über die Gruppen $\dot{R}\dot{S}$, $\dot{R}\ddot{N}$, RCl der Elektrolyte.

Eine Hauptbedingung für das Gelingen dieser äufserst subtilen Untersuchungen ist die chemische Reinheit der dem Versuch zu unterwerfenden Substanzen; schon Wild macht darauf aufmerksam, und mancherlei Umstände während des Experimentirens wiesen mich darauf hin, dafs in vielen Fällen der richtige Erfolg allein von dieser Bedingung abhing. Ich erhielt sie zum Theil durch die Güte des Hrn. Prof. Heintz aus dem hiesigen chemischen Laboratorium der Universität, oder aus einer hiesigen Apotheke, wo sie ein mir befreundeter Chemiker für mich darstellte. Sie wurden, wenn sie in Wasser löslich waren, in wässeriger Lösung mit Hülfe des von Wild angegebenen Apparats angewandt; waren sie es nicht, mit Hülfe eines besonders von mir dazu construirten Instruments als feuchte oder trockne Scheiben. Mit Hülfe eines genauen Geifsler'schen Aräometers bestimmte ich die specifischen Gewichte und die Temperaturen der Lösungen; erstere bewegten sich sämmtlich zwischen 1,05 und 1,15. Die Lösungen wurden natürlich auf gleiche Temperaturen gebracht zur Verhütung eines möglichen Thermostroms.

Der zur Strommessung angewandte Multiplicator war ein von Dubois in Berlin gefertigtes Galvanometer. Es gehört dem hiesigen Institut der physiologischen Anatomie an, von wo ich es durch die Güte des Directors Hrn.

Prof. Dr. Volkmann erhielt. Es hatte 20300 Windungen. Da seine Nadel (im Stadium der Ruhe) nicht auf den Nullpunkt der Theilung zeigte, so mufste sie mittelst eines Eisenstabes corrigirt werden. Bestimmte Messungen über ihre Empfindlichkeit, der Gröfse des Widerstandes im Kupferdraht, habe ich nicht angestellt. Nach einer Vergleichung mit Wild's Multiplicatorwiderstand aber beträgt er etwa das 11000fache des Jacobi'schen Etalon. Wie bedeutend aber die Empfindlichkeit des Instruments ist, ersieht man daraus, dafs das blofse Anfassen der Enddrähte mit einem Finger eine Ablenkung der Nadel von 20° und mehr bewirkte.

Für Flüssigkeiten benutzte ich also Wild's Apparat, jedoch mit einigen mir zweckmäfsig erscheinenden Aenderungen. Ich fand es für gut die Elektrodenkapseln nicht an die Röhren anzukitten, sondern anzuschleifen, weil ich fürchtete durch Berührung des Kittes und der Flüssigkeit, die nie ganz zu hindern ist, Nebenströme zu erhalten, wie ich zum Beispiel bei Verschlufs einer nicht mehr recht schliefsenden Kapsel durch Baumwachs wegen der chemischen Einwirkung des Chlorkupfers auf dasselbe die elektrische Differenz der Elektroden zu keiner Constanten bringen konnte. Die Elektroden selbst waren übrigens, um die Differenz von Anfang an so klein als möglich zu haben, von demselben Kupfer- oder Zinkblech gefertigt. Ich schlug aber den von Wild eingeschlagenen Weg der Verkupferung resp. Verzinkung nicht ein, da ich ohne dieselbe in kürzerer Zeit zur Constanten gelangte, die allerdings höher als die von Wild gefundenen, jedoch niedrig genug waren geringste secundäre Ströme zu messen. Es genügte diefs um so mehr, als ich keiner messenden Untersuchungen zu bedürfen glaubte.

Bei dem Bestimmen der Constanten, sowie beim Aufbauen der Flüssigkeitsketten, wurde in ganz derselben Weise verfahren und dieselben Vorsichtsmafsregeln getroffen, wie sie Wild zur Genüge angewandt und erörtert hat.

Zur Untersuchung unlöslicher Substanzen (gröfstmöglich-

ster Vollständigkeit halber) liefs ich folgenden Apparat machen:

Auf ein parallelepipedisches Brett waren mittelst metallener Hülsen vier starke Glasstäbe in gerader Linie neben einander befestigt. Von diesen trugen die beiden äufseren zwei festgekittete Metallkapseln, die durchbohrt eine Mikrometerschraube trugen. Die beiden inneren Glasstäbe trugen mittelst metallener mit Tuch ausgeschlagener Hülsen zwei einander im Durchmesser gleiche Glasröhren, so dafs sie an einander geschoben werden können. Wo sie an einanderstofsen, sind sie durch Schleifen genau an einander gepreſst. In ihnen bewegt sich ein Stempel von Metall mit metallener Stange, die durch einen Kork geht und am freien Ende einen durchbohrten und mit einer Klemmschraube versehenen Knopf trägt. Leichterer Manipulation halber waren die die Röhren tragenden Hülsen zerschnitten und die obere Hälfte durch Charniere an die untere auf die Röhre gekittete befestigt. Mittelst einer Schraube wurden beide Theile an einander an- und die Glasröhre fest in sie eingepreſst. Die Mikrometerschraube stiefs gerade auf den aufserhalb der Röhre befindlichen Stangenknopf und trieb ihn, sobald er gedreht wurde, weiter in die Röhre hinein. Zwei auf dem Brett noch befindliche Klemmschrauben verbanden die Galvanometerenden mit den Stangenknöpfen durch Verbindungsdrähte.

Der Theorie nach müssen also drei dem Spannungsgesetz gehorchende Substanzen a, b und c bei ihrer Verbindung zur Kette die Resultate 0 geben nach der Formel

$$R = a - c + c - b + b - a = 0,$$

wo nicht, eine andere, wenn $a - c = k$, $c - b = l$,

$$R = k + l + b - a.$$

$R = 0$ unter der Voraussetzung, dafs die Constante $= 0$ ist, was bei diesen Untersuchungen nie der Fall war. Dann aber mufs die Kette dieselbe Stromintensität ergeben, wie die Constante. Um sich zu vergewissern, dafs bei Veränderung der Constanten man es nicht mit einer andern elektromotorischen Kraft, sondern nur mit einer Veränderung

des Leitungsvermögens in der Kette zu thun habe, wurde, wie Wild ebenfalls gethan, die Ordnung der Salze umgekehrt. War dann die secundäre Ablenkung dieselbe wie vorher, so konnte man sicher seyn, dafs eine neue Kraft nicht in der Kette wirke.

Um mich nun experimentell mittelst meines höchst empfindlichen Galvanometers von den Wild'schen Untersuchungen zu überzeugen, untersuchte ich noch einmal die Reihe der neutralen schwefelsauren Salze von der Formel $\dot{R}\dddot{S}$, und zwar zunächst die löslichen der Radicale K, Na, Mg, Ni, Mn, Zn, Fe, Cu, Co, und fand das Gesetz der galvanischen Spannung für sie vollkommen bestätigt.

Darauf untersuchte ich die neutralen salpetersauren Salze derselben Formel Cu, Sr, Na, K, Mg, Co, Pb, Ba, Ca, Ag, Zn, und fand das Spannungsgesetz für sie ebenfalls bestätigt, ebenso endlich für die untersuchten Chlorsalze derselben Formel der Radicale Ba, Cu, Ca, Mg, Fe, Na, K, Hg, Zn, Sr.

Ebenso stellte sich heraus, dafs das Gesetz in der That nur innerhalb dieser Gruppen gilt und nicht für Ketten aus Salzen verschiedener Säuren, verschiedener Zusammensetzung oder mit Säuren.

Der von mir angegebene Apparat war also bestimmt die Untersuchungen durch die der unlöslichen Salze zu vervollständigen. Da nun auch einige dieser Salze durch das Wasser zersetzt werden, so versuchte ich ihre Anwendung auf trockenem Wege. Dieser Methode stellten sich nun aber zwei Bedenken entgegen, einmal ob es möglich sey, die in Pulvern anzuwendenden Salze auch vollkommen homogen zu machen, dann, ob die Elektrolyte im vollkommen trockenen Zustande Leiter seyen oder nicht. Das erste Bedenken glaubte ich dadurch zu beseitigen, dafs ich die Salze zerrieb und durch Müllergaze siebte. Ein solches mehlartiges Pulver brachte ich nun (es war $\dot{K}\dddot{N}$) in eine der beiden Glasröhren und prefste es mittelst zweier metallener Stempel zu einer Scheibe zusammen. Die Dicke

der Scheibe betrug 5^{mm}. Es zeigte sich ein mit dem Grade des Zusammendrückens bis zu 7° wachsender Strom. Als ich nun die Röhre mit Pulver und Stempeln mehrere Tage liegen gelassen und sie dann von Neuem mit dem Galvanometer in Verbindung setzte, fand ich einen Strom von 11°, der zu 13° wuchs. Der Strom erreichte also keine Constante, und diefs schien nur davon herrühren zu können, dafs das Pulver Wasser angezogen hatte. Um mich davon zu überzeugen, dafs nur dadurch die Leitung verbessert sey, gofs ich eine einen Zoll lange, dicke Glasröhre mit geschmolzenem Salpeter aus, liefs die Stange langsam erkalten und versuchte nun den Strom, den der Wild'sche Apparat mit verdünnter Schwefelsäure gab, (die Nadel wurde durch ihn an die Hemmung geworfen) durch die Stange hindurch zu leiten; die Nadel rührte sich nicht von der Stelle, während nach einigen Tagen derselbe Strom eine Intensität der hindurchgegangenen Elektricitätsmenge von 3° zeigte. Es schien mir daraus hervorzugehen, dafs die wasserfreien Elektrolyte wenigstens für solche Ströme als absolute Nichtleiter betrachtet werden können [1]). Diefs schien mir aber, wenigstens für die sich nicht zersetzenden Salze, kein Hindernifs bei der Methode zu bleiben; ich brauchte ja nur das hygroskopische Wasser zu vermehren um die Leitungsfähigkeit der Stangen zu erhöhen. Ich brachte also zu der vorher angewandten Scheibe von $\dot{K}\dddot{N}$ einen Tropfen Wasser und der Strom wuchs von 11° auf 27°. Ich liefs die Kette 6 Stunden geschlossen und erhielt einen constanten Strom von 15°, der auch am anderen Tage noch derselbe war.

1) In einer Abhandlung »Ueber die Elektrolyse höherer Verbindungsstufen« (Ann. der Chem. und Pharm. Band CX, Heft 3) führt Buff an, dafs mehrere Elektrolyte auch im gewöhnlichen wasserfreien Zustande leiten. Man ersieht aber aus dem angeführten Beispiele (unter dem Einflufs von 16 Bunsen'schen Paaren wurde durch Bleichlorid eine Elektricitätsmenge getrieben, die aus $\dot{Ag}\dddot{N}$ in Zeit von 100 Stunden nur 6 Mgr. Silber niedergeschlagen haben würde), dafs für die Intensität der Hydroströme die wasserfreien Elektrolyte dennoch als absolute Nichtleiter anzusehen sind.

Die Constante der Elektrodenplatten wurde auf folgende Art bestimmt. Auf jedem der Stempel wurde um sie vor unmittelbarer Berührung mit dem feuchten Pulver zu schützen ein Scheibchen Fliefspapier gelegt und dann eine der gepulverten, mit ein Paar Tropfen Wasser zu einem steifen Brei angefeuchteten Substanzen zu gleichen Hälften (2^{mm} bis 3^{mm} dick) auf jeden geschichtet. Die Röhren wurden dann so in ihrem Lager befestigt, dafs sie sich mit den abgeschliffenen Rändern innig berührten, jedoch mittelst eines beide Röhren trennenden Stückes Fliefspapier. Mittelst der Mikrometerschrauben wurden die Stempel und die Pulver in der Röhre vorgeschoben, dafs sie sich innig jedoch ohne die Papiermembrane zu zerreifsen, berührten. Sofort erschien ein meist so starker Strom, dafs er mittelst eingeschaltenen Widerstandes reducirt werden mufste. Gröfseres Zusammendrücken der Substanzen bewirkte hier keine Erhöhung der Stromintensität, sobald die Pulver nur selbst die Metalle und sich selbst innig genug berührten; aufserdem vermied ich auch wo möglich das Zusammenpressen, da dadurch die Feuchtigkeit hinter die Stempel getrieben werden und Irrthümer veranlassen konnte. War die Constante erreicht, so wurden die Röhren getrennt, die darin erhaltenen Substanzen mittelst eines dritten in die Röhren passenden, erst in der Säure des betreffenden Salzes, dann in einer concentrirten Lösung desselben wohl abgespülten metallischen Stempels in die Röhre zurückgeschoben und die beiden andern feuchten Salze auf die eine und andere Elektrodenscheibe geschichtet, die Berührung möglichst innig bewerkstelligt, und nun beide Röhren von Neuem mit den Substanzen an einander gebracht. Die Einschaltung zweier Scheiben konnte aber die Constante durch Veränderung der Leitung modificiren; ich suchte mich also darüber ins Klare zu bringen, indem ich die Constante mehrerer Pulver suchte und nun auf beiden Seiten neue etwa 4^{mm} dicke Scheiben desselben Salzes aufschichtete. Zwischen diesen und den Elektrodenscheiben konnte wegen der symmetrischen Anordnung kein Strom entstehen. Indessen auch der

vermehrte Leitungswiderstand verschwand gegen die schon vorhandenen, denn ich erhielt durchaus die Constante unverändert wieder. Bei diesen Untersuchungen schien es mir, und es ist leicht erklärlich, als wenn die elektrolytischen Substanzen in Form blofs angefeuchteter Pulver bedeutend besser leiteten als in Lösungen auch von stärkster Concentration. Es scheint also, als wäre die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte als trockne Substanzen am geringsten, als erreiche sie für feuchte ihr Maximum und nehme dann wieder ab mit dem Grade der Verdünnung.

Ein Bedenken noch schien den in dieser Weise auszuführenden Untersuchungen entgegen zu stehen, ob sich nicht etwa die Feuchtigkeiten der Scheiben so mit einander vermischten, dafs sie durch Berührung der neuen Flüssigkeit mit dem Metall die Constante modificirten. Dafs die dem Spannungsgesetz gehorchenden Flüssigkeiten sich vermischten, schadete nichts, um aber zu verhindern, dafs sie die Metalle berührten, wurde darauf gesehen, dafs die Elektrodensubstanzen feuchter waren als die aufgeschichteten; so konnte eine stattfindende Vermischung nur von den Elektroden weg, nicht zu ihnen hingehen. Aufserdem wurden, da es sich als unnöthig herausgestellt hatte, die Substanzen nicht durch die Stempel gepreſst, sondern nur eben in Berührung gesetzt.

Vorläufige Untersuchungen mit in dieser Hinsicht schon bekannten löslichen Salzen gaben mir hinreichende Sicherheit über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens. Die Constante wurde stets mit neuer Substanz gesucht.

Endlich aber versuchte ich, diese Methode auch für die sich im Wasser zersetzenden Substanzen anzuwenden, indem ich eine ihrer Untersuchung sehr günstige Elektrodensubstanz fand. Diefs war bei den schwefelsauren Salzen nämlich $\dot{C}a\,\ddot{\ddot{S}}$, bei den salzsauren $CuCl$, das erstere wegen seiner Eigenschaft, auch nachdem es ganz hart geworden, doch von seiner Leitungsfähigkeit als weicher Brei nichts zu verlieren, das andere, da es schon Feuchtigkeit genug

in sich enthielt, um nicht erst angefeuchtet werden zu müssen, die es nicht leicht abgiebt. Die Constante also wurde mittelst dieser Salze bestimmt, dann die beiden anderen Salze ohne befeuchtet zu seyn in sehr dünner Scheibe aufgefüllt, schnell combinirt ohne zwischen liegendes Fliefspapier und die Schliefsung, da die Constante vermindert ward, nur augenblicklich bewerkstelligt. Schnell wurden dann die Salze umgekehrt geordnet und die neue Combination beobachtet. Obgleich hierbei mit möglichster Genauigkeit und Vorsicht verfahren ist, verkenne ich keineswegs die, für diese Substanzen wenigstens, aus dieser Methode hervorgehende Unsicherheit. Indessen führten die Untersuchungen doch zu befriedigenden Resultaten und füllten ziemlich gut die vorhandenen Lücken aus.

Auf diese Weise wurden noch folgende Substanzen untersucht: $\dot{P}b\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{B}a\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{S}n\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{H}g\ddot{\ddot{S}}$, Pb Cl und Sn Cl; auch für sie gilt das Spannungsgesetz, und man kann es nun allgemein aussprechen:

»Das galvanische Spannungsgesetz gilt für alle neutralen Salze von der Formel $\dot{R}\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{R}\ddot{\ddot{N}}$, R Cl und diesen entsprechende Verbindungen; im Allgemeinen gilt es aber nicht für die Elektrolyte, ja es treten im Allgemeinen Ströme auf, die bedeutend sind, wenn man sie mit den Metallen vergleicht.«

2. Aufstellung der Spannungsreihe obiger elektrolytischer Verbindungsgruppen.

Nachdem das Spannungsgesetz seine Erweiterung über obige Gruppen gefunden, handelte es sich darum, ob die Spannungsreihe dieser Gruppen dieselbe oder eine andere wäre, wie die der betreffenden Radicale. Offenbar mufsten sie sich zu einer Spannungsreihe ordnen lassen; über sie selbst konnte nur das Experiment bestimmte Auskunft geben.

Nach dem Rathe des Hrn. Prof. Knoblauch, in dessen physikalischem Laboratorium diese Untersuchungen alle auszuführen mir von diesem gütigst gestattet wurde, wurde

ganz so verfahren, als wollte man eine Metallkette bilden. Diefs geschah auf folgende Art: Mit Hülfe des Wild'schen Apparats wurde erst die Constante der Elektrodenplatten mit der sie berührenden Flüssigkeit wie früher gesucht, auf beiden Seiten dann mittelst der Pipette die Flüssigkeiten wieder herausgesogen bis auf eine Menge von etwa 5^{cm} Höhe. Dann wurden die zwei zu vergleichenden Flüssigkeiten aufgefüllt bis auf einen Abstand vom Boden des Kästchens von 12^{mm}, worauf die Kette durch eine verdünnte Säure geschlossen wurde. Das dieser Methode zu Grunde liegende Princip war offenbar folgendes: Es ist zu bestimmen, welche der beiden Flüssigkeiten positiv wird, welche negativ. War b positiv gegen c und auch positiv gegen eine dritte e, diese aber positiv ebenfalls gegen c, so war die Reihe offenbar $b:e:c$; war dagegen e negativ gegen c, so ist sie $b:c:e$. Diese Methode, wenn sie ausführbar war, mufste leichter und eben so sicher zum Ziele führen als eine schwierige Compensationsmethode. Durch obige Methode aber wurde diefs erreicht. Denn wenn sich die drei dem Spannungsgesetz gehorchenden Flüssigkeiten allein berührten, so entstand kein secundärer Strom; bewirkte aber denselben eine eingeschaltete Säure zwischen den oberen Flüssigkeiten, so war dieser allein erzeugt durch die elektrische Differenz dieser beiden. Die Elektrodenflüssigkeit ist hier nur Leiter, wie man sofort aus der Formel ersieht:

$$R = a - b + b\,(d + d)\,c + c - a = b\,(d + d)\,c.$$

wo a die Spannungszahl der Elektrodenflüssigkeit, d die der schliefsenden Säure ist.

Da nun aber das Leitungsvermögen der Salze viel geringer ist als das der verdünnten Säuren (nach Horsford ist der Leitungswiderstand des $\dot{C}u\ddot{S}$ fast 13 Mal gröfser als der von $\ddot{S}$ von 1,1 Dichte) so wäre es leicht möglich, dafs die verbesserte Leitungsfähigkeit der Kette durch die Säure zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Um mich davon zu überzeugen, füllte ich den Apparat erst ganz mit einer

Lösung von $\dot{Cu}\dddot{S}$ vom spec. Gewicht 1,17 und erhielt eine constante Ablenkung von 23°. Dann nahm ich die Flüssigkeit aus dem Kasten und den Röhren bis 12^{mm} Abstand vom Boden des Kastens, füllte verdünnte $\dddot{S}$ vom spec. Gewicht 1,02 darauf. Drei Versuche aber ergaben übereinstimmend keine Veränderung der Constante. Bei so geringem spec. Gewicht der Säuren war also keine Veränderung der eigentlichen elektromotorischen Kraft zu fürchten. Es war übrigens, wie ich sah, ganz gleich, wie hoch die Säure im Kästchen stand, wenn nur die Leitung zwischen beiden Schenkeln vollkommen war. Undeutliche secundäre Ablenkungen wurden wie früher durch Veränderung der Reihenfolge der Kettenglieder corrigirt.

Es lag nun nahe zunächst die Reihenfolge der Salze aufzustellen, deren Radicale schon geordnet waren: Zn, Sn, Fe, Cu, Ag. In der Gruppe der schwefelsauren Salze waren untersuchbar $\dot{Zn}\dddot{S}$, $\dot{Fe}\dddot{S}$, $\dot{Cu}\dddot{S}$. Es resultirte aus den Versuchen das Gesetz:

»Die Spannungsreihe der neutralen schwefelsauren Salze $\dot{R}\dddot{S}$ ist dieselbe wie die ihrer Radicale«.

Salze	Radicale
$\dot{Zn}\dddot{S}$	Zn
$\dot{Fe}\dddot{S}$	Fe
$\dot{Cu}\dddot{S}$	Cu.

Die mit den Salzen $\dot{Zn}\ddddot{N}$, $\dot{Pb}\ddddot{N}$, $\dot{Fe}\ddddot{N}$, $\dot{Cu}\ddddot{N}$ und $\dot{Ag}\ddddot{N}$ angestellten Versuche führten zu der Reihe der

Salze	Die Radicale
$\dot{Zn}\ddddot{N}$	Zn
$\dot{Pb}\ddddot{N}$	Pb
$\dot{Fe}\ddddot{N}$	Fe
$\dot{Cu}\ddddot{N}$	Cu
$\dot{Ag}\ddddot{N}$	Ag,

woraus dasselbe Gesetz für diese Gruppe resultirt. Endlich

ordneten sich die salzsauren Salze Zn Cl, Fe Cl und Cu Cl zu derselben Reihe, folglich ist es ein Gesetz, »dafs die neutralen Salze der Formeln $\dot{R}\dddot{S}$, $\dot{R}\dddot{N}$ und R Cl dieselbe Spannungsreihe haben wie ihre Radicale«, und wahrscheinlich ist es, dafs Folgendes allgemein gilt:

»Diejenigen Elektrolyte, die unter sich in Gruppen dem Spannungsgesetz gehorchen, haben dieselbe Spannungsreihe wie ihre Radicale.«

Diese Thatsache aber macht die Erklärung der Wild'schen Thatsache sehr schwierig, und ich habe mir noch keine zu geben vermocht.

Zugleich aber scheinen mir die gemachten Experimente den sichersten Beweis für die Contacttheorie zu enthalten.

In einer Combination wie $\dot{Zn}\dddot{S}$, $\dddot{S}$, $\dot{Cu}\dddot{S}$ ist der von $\dot{Cu}\dddot{S}$ durch den Multiplicator zum $\dot{Zn}\dddot{S}$ gehende Strom allein Wirkung der elektrischen Potentiale der beiden Salze. Es kann aber hier offenbar von einem chemischen Einflusse der $\dddot{S}$ auf die Salze ebensowenig wie von durch $\dddot{S}$ hervorgerufenen Temperaturunterschieden die Rede seyn; findet doch dieselbe Erscheinung statt, wenn Salze $\dot{R}\dddot{N}$ durch $\dddot{N}$, Salze B Cl durch H Cl verbunden wurden. Mir scheint es, als wenn wir es hier durchaus mit dem Volta'schen Fundamentalversuche ähnlichen Erscheinungen zu thun haben, als wenn hier allein der Contact der Atome verschiedener Substanzen fliefsende Elektricität hervorgerufen. Ich glaube sicher, dafs man einen Strom wird hervorrufen können durch Verbindung von $\dot{Zn}\dddot{S}$ mit $\dddot{S}$ und ebenso von $\dot{Zn}\dddot{S}$ mit $\dot{Cu}\dddot{S}$, wenn man erst Ketten aus nur zwei flüssigen Leitern bestehend construirt haben wird, und halte somit die Contacttheorie für die einzige, die so umfangreiche Erscheinungen, wie sie die Ketten bieten, vollkommen umfafst. Aus der Vergleichung obiger Kette mit der Zink-Kupferkette ging hervor, dafs die Stromesrichtung in beiden dieselbe ist. Am Kupferende austretend geht der positive Strom durch den Schliefsungsdraht zum Zink. Der Contact

nun weist uns auf die von Berzelius und Faraday vermutheten polaren Erscheinungen mit Entschiedenheit hin. $\dot{Z}n\dddot{S}$ wird positiv, $\dot{C}u\ddot{S}$ negativ an ihren Berührungsstellen mit $\dddot{S}$. Nehmen wir mit Daniell an, dafs bei der Elektrolyse das Metall allein nach dem negativen, Säure mit Sauerstoff combinirt nach dem positiven Pole wandere, oder wie Buff sagt [1]) dafs die Säure Träger der negativen Elektricität, Metall der positiven sey, so wird im $\dot{Z}n\ddot{S}$ die Elektricität durch die Berührung mit $\dddot{S}$ so vertheilt seyn, dafs $\dot{Z}n$ wesentlich positiv, SO_4 negativ elektrisch ist. Die negative Schicht der angränzenden Schwefelsäure mufs also eine andere Lagerung der Salzatome bewirken, das Metall wird angezogen, die Säure abgestofsen; in gleicher Weise ordnen sich die Schichten in der $\dot{Z}n\dddot{S}$-säule und die oberste wird negativ seyn. Umgekehrt ist die Erscheinung am Kupfer und der Schliefsungsdraht bringt ein Ausgleichen der positiven Elektricität am Kupferende mit der negativen am Zinkende hervor. Eine andere zur Schliefsung verwandte Säure aber kann eine solche Vertheilung bewirken, dafs sie am Zink- und Kupferpole die Säure $\dddot{S}$ vollkommen aus ihrer Verbindung trennt, und selbst mit dem Metall eine innigere Verbindung eingeht; die Wirkung dieser Säure auf die Säure der Salze kann sich als Strom nicht zeigen, da sie auf beiden Seiten gleich ist; ihre Wirkung auf die Basen mufs der auf die Metalle gleich seyn. So fand ich in der That durch NO_5 einen Strom von gleicher Richtung in obiger Kette, doch von geringerer Intensität. Nach dem Obigen scheint es auch, als wenn der elektrische Strom nicht immer Auskunft über chemische Processe geben könne, z. B. darüber, ob man in einer Lösung $\dot{N}a\dddot{S}$ mit $\dot{K}$ das $\dot{K}$ oder $\dot{N}a$ an die Schwefelsäure gebunden habe.

Endlich aber geben obige Untersuchungen ein Mittel an die Hand, diese Seite des physikalischen Charakters von Radicalen zu bestimmen, deren Natur in dieser Hinsicht

1) In der citirten. Abhandlung.

man mit den bisherigen Hülfsmitteln nicht zu erkennen vermochte; ich meine: einfach ist es nun, die Stellen noch nicht placirter Radicale in der Spannungsreihe zu bestimmen, da wir ja nur die ihrer Salze zu suchen brauchen.

II.

Ich stellte mir also diese Aufgabe in diesem zweiten Theile meiner Untersuchungen. Dazu war natürlich der einfachste Weg der, die zu untersuchenden Salze zwischen die schon bekannten einzuschalten. Ich will nur eine der Versuchstabellen hier anführen, und zwar die der Gruppe $\dot{R}\dddot{S}$ angehörige: [1])

Elektroden	links	rechts	Const.	secundärer Strom
$\dot{K}\dddot{S}$	Na	Zn	— 44°	— 52°
	Zn	Na	— 46	— 32
	Mg	Zn	+ 18	+ 23
	Zn	Mg	+ 18	+ 11
	Mg	Na	— 18	+ 7
	Mg	Fe	— 18	— 29
	Fe	Mg	— 18	— 5
$\dot{Mg}\dddot{S}$	Mn	Zn	+ 18	+ 6
	Mn	Zn	+ 18	+ 13
	Mn	Na	+ 15	+ 11,5
	Mn	Na	+ 15	+ 12
	Na	Mn	+ 15	+ 16
	Mn	Cu	+ 16	+ 25
	K	Zn	+ 9	+ 7
	Zn	K	+ 9	+ 18
	Fe	K	+ 9	+ 15
$\dot{Cu}\dddot{S}$	K	Mg	+ 21	+ 22,5
	Mg	K	+ 21	+ 19

»In folgender Reihe schwefelsaurer Salze ist also bei

1) Das Variiren der Constanten in bedeuterem Maafse kommt theils durch Vertauschung der Schenkel, theils durch das Anstellen der Versuche zu verschiedenen Zeiten. Unter der Bezeichnung »secundärer Strom« ist die durch die Kette aus drei Salzen und der Säure bewirkte Stromintensität, unter »Constante« die elektrische Differenz zwischen den Elektrodenplatten verstanden.

Berührung je zweier mittelst ihrer Säure das voranstehende jedesmal positiv gegen das folgende:

$\dot{Mn}\,\dddot{S}$	die	resultirende	Reihe	der	Radicale:	Mn
$\dot{Na}\,\dddot{S}$	»	»	»	»	»	Na
$\dot{Zn}\,\dddot{S}$	»	»	»	»	»	Zn
$\dot{Mg}\,\dddot{S}$	»	»	»	»	»	Mg
$\dot{K}\,\dddot{S}$	»	»	»	»	»	K
$\dot{Fe}\,\dddot{S}$	»	»	»	»	»	Fe
$\dot{Cu}\,\dddot{S}$	»	»	»	»	»	Cu.

Aus der Untersuchung der Gruppe der dem Spannungsgesetz unterworfenen Salze der Säure $\dddot{N}$ resultirt die Reihe:

$\dot{Na}\,\dddot{N}$;	also	die	der	Radicale:		Na
$\dot{Zn}$ »	»	»	»	»		Zn
$\dot{Mg}$ »	»	»	»	»		Mg
$\dot{Ca}$ »	»	»	»	»		Ca
$\dot{K}$ »	»	»	»	»		K
$\dot{Pb}$ »	»	»	»	»		Pb
$\dot{Cu}$ »	»	»	»	»		Cu
$\dot{Sr}$ »	»	»	»	»		Sr
$\dot{Ba}$ »	»	»	»	»		Ba
$\dot{Ag}$ »	»	»	»	»		Ag
$\dot{Co}$ »	»	»	»	»		Co

endlich ordnen sich die salzsauren Salze zu der Reihe:

Na Cl;		also	der	Radicale:	Na
Zn »		»	»	»	Zn
Sn »	(?)	»	»	»	Sn
Mg »		»	»	»	Mg
Ca »		»	»	»	Ca
K »		»	»	»	K
Cu »		»	»	»	Cu
Sr »		»	»	»	Sr
Ba »		»	»	»	Ba
Ag »		»	»	»	Ag.

Auch hier war es wieder wegen der Unlöslichkeit meh-

rerer Salze nicht möglich die Flüssigkeitsreihen in aller Vollständigkeit aufzustellen; diese Salze mufsten also wieder in Scheibenform untersucht werden. Die Combinationen wurden in derselben Weise wie bei den Flüssigkeiten gemacht; nachdem die Constante der Elektroden gefunden, wurden rechts und links auf die Elektrodensubstanz möglichst dünne Scheiben zu vergleichender Salze aufgefüllt und die Kette mittelst eines mit der betreffenden Säure befeuchteten Stückes Fliefspapier geschlossen. Weder die dünnen Scheibchen, noch das angefeuchtete Papier ergaben übrigens Leitungsveränderungen. Zunächst wurden die sich zersetzenden Salze unberücksichtigt gelassen. In der Reihe der schwefelsauren Salze blieben $\dot{P}b\,\dddot{S}$, $\dot{B}a\,\dddot{S}$, $\dot{C}a\,\dddot{S}$, $\dot{S}r\,\dddot{S}$ zu bestimmen. Bei ihnen allen konnten die Scheiben angefeuchtet werden. Dabei wurden die Salze in der Kette so geordnet, dafs der Wahrscheinlichkeit nach eine Erhöhung der Constanten eintreten mufste, weil dadurch der Einwand möglicher Leitungsverminderung von selbst gehoben wurde. Im Uebrigen wurde in gleicher Weise wie früher bei Erweiterung des Spannungsgesetzes verfahren. Einige vorläufige Versuche mit schon bekannten Salzen ergaben auch hier die nöthige Sicherheit.

$\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{Z}n\,\dddot{S} + \dddot{S} + \overrightarrow{\dot{N}a\,\ddot{S}} + \dot{C}a\,\dddot{S}$,	Stromdifferenz	20°
$\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{N}a\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{M}n\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S}$,	»	10
$\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{M}g\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{Z}n\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S}$,	»	13

Es ergab sich:

$\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{S}r\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S}$,	»	20
$\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{B}a\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{S}r\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S}$,	»	10
$\dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{K}\,\dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S}$,	»	43
$\dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{Z}n\,\dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S}$,	»	33
$\dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{M}g\,\dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S}$,	»	14
$\dot{B}a\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{B}a\,\dddot{S}$,	»	58
$\dot{B}a\,\dddot{S} + \dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{B}a\,\dddot{S}$,	»	27
$\dot{B}a\,\dddot{S} + \dot{F}e\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + \dot{B}a\,\dddot{S}$,	»	20
$\dot{B}a\,\dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S} + \dddot{S} + \dot{F}e\,\dddot{S} + \dot{B}a\,\dddot{S}$,	»	17

Der Strom ging überall in der Richtung des Pfeils. Es ordnen sich die schwefelsauren Salze und daher die Radicale wie folgt:

$\dot{Mn}\,\dddot{S}$ $\dot{Ca}\,\dddot{S}$ $\dot{Cu}\,\dddot{S}$
$\dot{Na}\,\dddot{S}$ $\dot{K}\,\dddot{S}$ $\dot{Sr}\,\dddot{S}$ also ebenso die Radicale.
$\dot{Zn}\,\dddot{S}$ $\dot{Pb}\,\dddot{S}$ $\dot{Ba}\,\dddot{S}$
$\dot{Mg}\,\dddot{S}$ $\dot{Fe}\,\dddot{S}$

In der Reihe der salzsauren Salze waren einzuschalten Sn Cl, Pb Cl, Ag Cl, Hg Cl. Davon wurden also zunächst die drei letzten untersucht, unter sich und mit den anderen Salzen verglichen und Pb Cl fand seine Stelle zwischen Fe Cl und K Cl, Ag Cl dieselbe unter Ba Cl, Hg Cl dieselbe unter Ag Cl.

Um endlich auch dem Sn Cl seinen Platz anzuweisen, verfuhr ich so: Der eine Schenkel wurde, nachdem die Constante gefunden, fertig gemacht, d. h. eine andere mit dem Sn Cl zu vergleichende Substanz in Scheibchen von 2^{mm} Dicke aufgefüllt und, nachdem sie gepreſst mit Hülfe eines in die Röhre passenden zweiten Stempels, bis an den Rand der Röhre vorgeschoben und Röhre und Stempel mittelst der hinter ihm befindlichen Mikrometerschraube so befestigt, daſs beides vollkommen unbeweglich war. Darauf wurde zwischen Flieſspapier ein Scheibchen Sn Cl gepreſst und dieſs auf die andere Elektrode aus der Röhre, in der es gepreſst worden, hinübergeschoben. Während die Röhre mit dem Sn Cl an die andere gelegt wurde, schob man ein feuchtes Papier zwischen beide, und zugleich wurde der indirecte Strom abgelesen, und zwar nur ein Hin- und Hergang der Nadel beobachtet, worauf sofort der Apparat auseinander genommen wurde. Da die Elektrodenscheiben trocken (d. h. nicht befeuchtet), das Flieſspapier aber nur wenig befeuchtet war, damit sich die Flüssigkeit nicht augenblicklich in die Pulver ziehen konnte, so glaube ich hatte die [illegible] Zersetzung keinen oder einen höchst geringen Ein- [illegible] die elektromotorische Kraft beider Salze. Auſser-

dem wurden alle Versuche zwei Mal und in umgekehrter Folge der Salze ausgeführt. Mit grofser Wahrscheinlichkeit also glaube ich als richtig befunden zu haben, dafs das Sn Cl zwischen Zn Cl und Mg Cl rangirt, und es resultirt somit als Reihe der salzsauren Salze:

Na Cl	Pb Cl	und	daraus	der	Radicale:		Na	Pb
Zn Cl	Fe Cl	»	»	»	»		Zn	Fe
Sn Cl	Cu Cl	»	»	»	»		Sn	Cu
Mg Cl	Sr Cl	»	»	»	»		Mg	Sr
Ca Cl	Ba Cl	»	»	»	»		Ca	Ba
K Cl	Ag Cl	»	»	»	»		K	Ag
	Hg Cl	»	»	»	»			Hg.

Aus der Vergleichung obiger Reihen folgt also als Reihe der Metalle und Metalloide:

Mn
Na
Zn
Sn
Mg
Ca
K
Pb
Fe
Cu
Sr
Ba
Ag
Hg, Co.

Den beiden letzten Salzen ihre bestimmte Stelle anzuweisen war mir unmöglich, da mir nicht zwei derselben Säure zu Gebote standen, so wie ich auch späteren Versuchen die Verhältnisse anderer schon bekannter Metalle wie Bi, Sb, Pl etc. zu obiger Reihe überlassen mufs. Ich bescheide mich vorläufig mit den erhaltenen Resultaten und damit den Weg zu genaueren Bestimmungen eröffnet zu haben.

Einzelne wenige Versuche habe ich noch angestellt, indem ich zum Beispiel Ketten von schwefelsauren Salzen durch Salpetersäure, von salpetersauren Salzen durch Schwefelsäure schlofs. In beiden Fällen fand ich die Stromesrichtung gleich der, die durch Schliefsung mit ihren resp. Säuren gefunden worden war.

VIII. *Bemerkungen über die Schlagweite der elektrischen Batterie; von P. L. Rijke.*

1. Diejenigen Leser dieser Annalen, welche Kenntnifs nahmen von den Mittheilungen, welche wir, Hr. Riefs und ich, über das Gesetz zwischen der Schlagweite der elektrischen Batterie und der mittleren Dichte der darin angehäuften Elektricität veröffentlichten, werden wissen, dafs wir über das, was ich mir erlauben werde die experimentelle Seite der Frage zu nennen, einig sind. Hr. Riefs giebt zu, dafs meine Versuche [1]), deren Genauigkeit er nicht bestreitet, nicht vorgestellt werden können durch eine Formel, welche ausdrückt, dafs die Schlagweite einer elektrischen Batterie proportional sey der elektrischen Dichtigkeit derselben, und er räumt auch ein, dafs die von mir erhaltenen

1) Diese Annal. Bd. 106, S. 411. — In dieser Abhandlung sind folgende Redactions- und Druckfehler zu verbessern:

S. 411 Z. 12 v. u.	statt: *a*	lies: *d*	
S. 420 Z. 17 v. o.	statt: verschlechtert	lies: angegriffen	
S. 430 Z. 1 v. u.	statt: 0,01430	lies: 0,01439	
S. 436 Z. 18 v. u.	statt: nach	lies: auf	
S. 436 Z. 17 v. u.	statt: hinneige	lies: mangelhaft sey	
S. 440 Z. 2 v. u.	statt: entlud	lies: lud	
S. 442 Z. 4 v. u.	statt: 0,20539	lies: 0,20536	
S. 443 Z. 2 v. o.	statt: 89	lies: 87	
S. 444 Z. 2 v. u.	statt: 0,54549	lies: 0,55549	
S. 448 Z. 5 v. u.	statt: 0,61	lies: 0,62	

Resultate genau durch die Gleichung der Hyperbel vorgestellt werden. Allein, wenn wir, weitergehend, die Frage aus einem gewissen Gesichtspunkt betrachten, dem Hr. Riefs grofse Wichtigkeit beizulegen scheint, so mufs ich gestehen, dafs es mir sehr schwer hält, seine Anschauungsweise zu theilen. In der That, wenn man Hrn. Riefs fragt, was man beobachten würde, wenn man den Einflufs der Elektroden auf einander unterdrücken könnte, so antwortet der berühmte Physiker, dafs in diesem Falle die Schlagweite ganz sicher proportional der elektrischen Dichtigkeit gefunden werden würde. Nun bekenne ich, dafs diese Ansicht nicht die meinige ist, und dafs ich nicht glaube, dafs diefs das Resultat wäre, zu welchem man gelangen würde. Ich glaube bewiesen zu haben [1]) dafs, wenn das Gesetz der Proportionalität theoretisch richtig wäre, die Abänderung, welche es vermöge des gegenseitigen Einflusses der Elektroden erleiden würde, die Folge hätte, die Schlagweite weniger rasch als die elektrische Dichtigkeit wachsen zu machen, während genau das Gegentheil stattfindet.

2. Meine Bemerkungen sind seitens des Hrn. Riefs der Gegenstand einer *Entgegnung* gewesen, die in eins der letzten Hefte dieser Annalen eingerückt ist [2]). Obwohl Hr. Riefs anzuerkennen scheint, dafs der Einflufs der Elektroden im Allgemeinen den von mir ihm beigelegten Effect haben mufs, so macht er mir doch bemerklich, dafs dieser Einflufs *Glimm-* und *Büschel-Entladungen* veranlassen könne, welche der *Funken-Entladung* vorhergehen, und dafs in Folge defs die Zahl der Entladungen der Maafsflasche nicht mehr die elektrische Dichtigkeit der Batterie anzeigen würde, weil ein Theil der darin angehäuft gewesenen Elektricität durch die *Glimm-* und *Büschel-Entladung* verschwunden wäre. Hr. Riefs zeigt ferner, dafs, angenommen, es gehe jeder Funken-Entladung eine andere Entladung voraus, die Schlagweiten rascher als die elektrischen Dichtigkeiten wachsen müssen. Gewifs bin ich weit entfernt

1) Diese Ann. Bd. 107, S. 479.
2) Ebendaselbst Bd. 108, S. 171.

zu läugnen, dafs man beim Experimentiren über die Schlagweite der elektrischen Batterie jemals diese Glimm- und Büschel-Entladungen antreffe. Es bleibt blofs zu wissen, ob sie in den von mir veröffentlichten Versuchs-Reihen zugegen waren und mich zur Aufstellung des hyperbolischen Gesetzes verleiteten.

3. Wenn es sich um *zufällige* Glimm-Entladungen handelt, so kann ich versichern, dafs keine die in Rede stehenden Reihen beeinträchtigt hat. In der That erhält man, sobald eine dieser Entladungen stattgefunden hat, für die elektrische Dichtigkeit, welche der nachfolgenden Funken-Entladung entspricht, eine so starke Zahl, dafs es sogleich in die Augen springt. Jede Regelmäfsigkeit verschwindet aus der Reihe, welche, da sie nicht mehr gebraucht werden kann, nothwendig verworfen werden mufs. Ich könnte von diesen Unregelmäfsigkeiten nachsagen, denn es würde mir sehr schwer seyn, die Zahl der Reihen anzugeben, die ich aus diesem Grunde nicht benutzen konnte. Ich mufs indefs hinzufügen, dafs diese Störungen mir an einem Tage mehr als an einem anderen begegneten, und dafs sie fast immer aus dem wenig befriedigenden Zustand der Elektroden entsprangen.

4. Anlangend die Glimm- und Büschel-Entladungen, die regelmäfsig jeder Funken-Entladung vorangegangen wären, so mufs ich bekennen, dafs es mir unmöglich ist, an sie zu glauben. Ich müfste annehmen, dafs ich sie in *allen* Fällen erhielte, wie auch die Form der angewandten Elektroden und der Abstand derselben war. In einer meiner Reihen, der fünften, waren die Schlagweiten (in Millimetern):

0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0

Die letzte war also zwanzig Mal gröfser als die erste. Nun wurde jeder Versuch vier Mal wiederholt, was im Ganzen 44 Entladungen ausmacht. Man müfste also annehmen, dafs 44 Mal hintereinander jeder Funken-Entladung eine Glimm-Entladung vorangegangen wäre, und zwar, als die Schlagweiten von 1 bis 20 verändert wurden. Wahr-

lich ich glaube nicht, dafs viele Physiker geneigt seyn werden, die Möglichkeit einer so erstaunlichen Regelmäfsigkeit anzuerkennen, besonders wenn sie einen Augenblick darüber denken, wie viele Vorsichtsmafsregeln man ergreifen müfste, wenn man diese Entladungen absichtlich hervorbringen will.

5. Sollten die Physiker, welche an dem Proportionalitätsgesetz festhalten, durch vorstehende Betrachtungen noch nicht überzeugt worden seyn, so könnte ich sagen: Nun gut, es sey! Wir wollen für einen Moment annehmen, dafs jeder Funken-Entladung eine Glimm-Entladung vorangehe, und die Zahl der Entladungen der Maafsflasche nicht mehr das Maafs der in einer elektrischen Batterie angehäuften Elektricitätsmenge liefere, was, beiläufig gesagt, den Credit, dessen die Maafsflasche bisher genofs, nicht eben erhöhen würde: folgt daraus, dafs meine Formel (III) unrichtig sey? Keineswegs, denn man mufs nicht aus dem Auge verlieren, dafs diese Formel auf Resultaten beruht, welche nach *zwei* ganz verschiedenen Methoden erhalten worden sind. Wenn die erste Methode mangelhaft ist, sie nicht, wie man behauptet, die elektrische Dichtigkeit für den Moment der Entladung durch Funken angiebt, so bleibt immer die zweite, welcher man nicht denselben Vorwurf machen kann, weil das Sinus-Elektrometer die disponible Ladung für jeden Augenblick angiebt und folglich auch für den Moment, wo die Entladung durch Funken stattfindet. Da nun die Resultate, welche nach der zweiten, in vieler Beziehung vorzüglicheren Methode erhalten wurden, eben so gut zu der Gleichung der Hyperbel führen wie die mittelst der Maafsflasche erlangten, so mufs man annehmen, dafs die bezeichnete Fehlerquelle in Wirklichkeit nicht existirt, und dafs folglich noch zu erklären bleibt, wie der gegenseitige Einflufs der Elektroden an dem Proportionalitätsgesetz Modificationen herbeiführen könnte, welche es mit den von mir erlangten Resultaten verträglich machten.

In meiner ersten Abhandlung sagte ich, dafs ich durchaus nicht behauptete, das physische Gesetz der Erscheinung aufgefunden zu haben, und dafs ich die Gleichung der Hy-

perbel nur als eine empirische Formel hinstelle, welche, innerhalb der Beobachtungsgränzen, die mittlere elektrische Dichtigkeit in Function der Schlagweite ausdrücke. Es scheint Hrn. Riefs, dafs ich in meiner Notiz ein wenig von meinem anfänglichen Vorbehalt abgewichen sey und nun gröfsere Ansprüche erhebe. Seyen mir hierüber einige erläuternde Worte erlaubt.

Ich habe immer geglaubt und glaube noch, dafs man in der Physik niemals gewifs ist, die wahre Function, welche zwei Gröfsen verknüpft, gefunden zu haben, so lange man nicht die Theorie des Agens besitzt, welches die Erscheinung hervorbringt. Nun bekenne ich gern, dafs ich nicht weifs, was Elektricität sey, und noch weniger, was ein elektrischer Funke sey. Es ist also klar, dafs ich fortfahre, die Gleichung der Hyperbel als eine einfache empirische Formel hinzustellen, aber als eine, die unter allen bisher aufgestellten empirischen Formeln am meisten der wahren Function nahe kommt. In der That, wenn die Methode der kleinsten Quadrate einigen Werth hat in der Physik, so scheint es mir unmöglich, angesichts der von mir, namentlich mit dem Sinus-Elektrometer erhaltenen Resultate [1]), nicht anzuerkennen, dafs von den drei Formeln:

$$\delta = a d \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

$$\delta = b + c d \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

$$\delta^2 = c d + f d^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

sicherlich die dritte sich am meisten dem wahren Ausdruck nähert, welcher vielleicht sehr verwickelt, vielleicht aber auch sehr einfach seyn kann. Ich bekenne sogar, nicht einzusehen, warum nicht *möglicherweise* die Formel (III) der Ausdruck des wahren Gesetzes zwischen Schlagweite und elektrischer Dichtigkeit seyn könnte. Man darf nicht vergessen, dafs man in der Optik auf experimentellem Wege das wahre Gesetz mehrer Erscheinungen aufgefunden hat, lange bevor man in Besitz der wahren Theorie dieses Theils der Physik war.

6. Am Ende seiner Notiz macht Hr. Riefs bemerklich,

1) Diese Ann. Bd. 106, S. 452.

man könne es so einrichten, dafs bei gewissen Abständen jede Entladung unmöglich wird, und diefs scheint ihm ein völliger Widerspruch mit meiner Formel zu seyn. Erlaube mir Hr. Riefs dagegen zu bemerken, dafs dieser Widerspruch nur scheinbar ist. In der That, um was handelt es sich hier? Einzig darum, das Gesetz zu finden, welches die elektrische Dichtigkeit verknüpft mit der Entladung, nicht durch Glimmen oder Büschel, sondern durch *Funken*. Sobald aber die Funken-Entladung unterdrückt ist, findet sie sich immer, selbst nach Hrn. Riefs [1]), ersetzt durch leuchtende Entladungen einer anderen Natur.

7. Die vorstehenden Betrachtungen werden, hoffe ich, die Anschauungsweise der noch am Proportionalitätsgesetz festhaltenden Physiker modificiren. Mögen sie mir jedenfalls die Bemerkung erlauben, dafs wenn die Erfahrung lehrt, das in Rede stehende Gesetz müsse abgeändert werden, dasselbe nur das Schicksal anderer Gesetze theilen würde, die ganz ebenso wichtig waren und sich auch durch Einfachheit empfahlen. Ich brauche nur das Mariotte'sche Gesetz anzuführen. Als es die ersten Angriffe erfuhr und man bewiesen hatte, dafs bei einigen Gasen die Volume rascher abnehmen als es diefs Gesetz anzeigt, glaubte man freilich eine Zeit lang es dennoch als theoretisches Gesetz aufrecht halten zu können. Nach Einigen genügte die Annahme, dafs es nur auf Körper von vollkommnem Gaszustande anwendbar sey, verbunden mit der, dafs Gase, welche davon abwichen, unvollkommen elastisch seyen; nach Anderen würden sich die beobachteten Abweichungen leicht erklären lassen durch Condensationen, welche diese Gase an den Wänden der sie einschliefsenden Gefäfse erlitten. Allein von dem Moment an, da Hr. Regnault beobachtete, dafs das Wasserstoffgas sich im *umgekehrten* Sinn wie die übrigen Gase von dem Mariotte'schen Gesetz entfernt, war diese einzige, mit beiden der eben angeführten Hypothesen im Widerspruch stehende Thatsache hinreichend in den Augen aller Physiker um zu beweisen, dafs das Mariotte'sche Gesetz selbst

1) Ebendaselbst Bd. 99, S. 3.

als ein theoretisches nicht mehr aufrecht erhalten werden könne.

8. Bevor ich diese Notiz beende, mufs ich eine Ungenauigkeit berichtigen, die ich in meiner Abhandlung über die Schlagweite der elektrischen Batterie beging. Ich sagte, die Physiker nähmen allgemein an, dafs die Schlagweite einer elektrischen Batterie proportional sey der auf ihr angehäuften Elektricität. Nun hat man mir bemerkt, dafs ich hätte eine Ausnahme machen müssen zu Gunsten des Hrn. Knochenhauer, der in seinen »*Beiträgen zur Elektricitätslehre*, Berlin, 1854« aus seinen Versuchen den Schlufs zog, dafs die Schlagweite erst von $\frac{1}{2}$ Linie ab proportional der Entladung der Batterie wachse. Ich brauche wohl nicht zu sagen, dafs wenn ich Hrn. Knochenhauer's Werk eher gekannt hätte, ich nicht ermangelt haben würde, ihm gerecht zu seyn.

Leyden, den 20. Oct. 1859.

IX. *Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch Platin;* *von C. F. Schönbein.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. der Naturf. Gesellschaft zu Basel 1859.)

Wenn meiner Annahme nach das Wasserstoffsuperoxyd durch eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen, welche ich Ozonide nenne, namentlich durch die Oxyde der edeln Metalle in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerlegt wird und diese Zersetzung auf einer Ausgleichung des im HO_2 enthaltenen $\oplus$ mit dem $\ominus$ der Ozonide zu O zunächst beruht, so mufs die schon von Thénard gemachte Beobachtung, gemäfs welcher auch unter dem Berührungseinflusse der edeln Metalle selbst, namentlich des Platins, HO_2

in HO und O zerfällt, sehr auffallend, ja Manchem vielleicht im Widerspruch mit meiner Ansicht über die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse der Ozonide und Antozonide erscheinen und jedenfalls zu der Frage Anlafs geben, auf welche Weise der positiv-active Sauerstoff von HO_2 in den O-Zustand übergeführt werde. So lange wir freilich noch nicht wissen, worauf die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes beruhen und wie gewisse gewichtige und gewichtslose Agentien Zustandsveränderungen in diesem Elemente bewerkstelligen, dürfte es schwierig, wo nicht unmöglich seyn, die gestellte Frage genügend zu beantworten; es giebt indessen einige Thatsachen, von welchen ich glaube, dafs sie mit dem von den edlen Metallen auf das Wasserstoffsuperoxyd ausgeübten katalytischen Einflufs in engem Zusammenhange stehen und deshalb auch geeignet seyen, als Anhaltspunkte für die genauere Erforchung dieser noch so räthselhaften Erscheinung zu dienen.

Da unter den edelen Metallen das Platin durch seine eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff sicherlich das merkwürdigste und interessanteste ist, so will ich dasselbe auch hier mit Bezug auf sein Verhalten gegen das Wasserstoffsuperoxyd zum alleinigen Gegenstande meiner Erörterungen wählen und dabei bemerken, dafs alles, was von diesem Metalle gesagt wird, auch auf die übrigen edeln Metalle bezogen werden kann. Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zu der Angabe der vorhin angedeuteten Thatsachen über.

1) Bekanntlich ist das Guajak ein specifisches und äufserst empfindliches Reagens sowohl auf gebundenen als auf freien ozonisirten Sauerstoff, mit welchem es eine intensiv blau gefärbte Verbindung eingeht, während der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes und der Antozonide überhaupt gegen die Guajaktinctur indifferent sich verhält. Meine früheren Versuche haben nun gezeigt, dafs die HO_2-haltige Harzlösung, mit Platinmohr in Berührung gesetzt, sofort auf das Tiefste gebläut wird, gerade so, als ob zu der reinen Tinctur

Bleisuperoxyd, Uebermangansäure oder andere Ozonide gefügt worden wären.

2) In einer früheren Mittheilung habe ich erwähnt, dafs Wasserstoffsuperoxyd leicht vom Aether aufgenommen werde und beide Substanzen neben einander bestehen können, ohne dafs Oxydationswirkungen: Säurebildung u. s. w. eintreten, freier oder gebundener ozonisirter Sauerstoff aber in Berührung mit Aether verschwinde und diesen sauer mache.

Wird an HO_2 reichhaltiger Aether, ein solcher also, welcher beim Schütteln mit einiger verdünnten Chromsäurelösung auf das Tiefste sich bläut und auch das Lakmuspapier nicht röthet, mit Platinmohr nur sehr kurze Zeit geschüttelt, so hat er die Fähigkeit, mit CrO_3 sich zu bläuen, des Gänzlichen verloren und reagirt bald deutlich sauer, wobei noch zu bemerken ist, dafs unter diesen Umständen keine Sauerstoffgasentwickelung stattfindet.

3) Wiederholt schon habe ich bemerkt, dafs das Wasserstoffsuperoxyd die Indigotinctur nur allmählich entbläue, während wohl bekannt ist, dafs durch freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff dieselbe augenblicklich zerstört wird. Schüttelt man ein Gemisch von Indigotinctur und Wasserstoffsuperoxyd mit Platinmohr, so oxydirt sich rasch das Indigoblau zu Isatin, d. h. wird die Flüssigkeit entbläut.

Diese Thatsachen zeigen, dafs das unter den Berührungseinflufs des Platins gestellte Θ des Wasserstoffsuperoxydes die gleichen Oxydationswirkungen hervorbringt, welche der freie oder gebundene ozonisirte Sauerstoff verursacht, und die als charakterische des Letztern betrachtet werden können. Sollte nun wohl aus dieser Gleichheit der Wirkungen nicht geschlossen werden dürfen, dafs das Platin das Vermögen besitze, dem positiv-activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in den negativ-activen Zustand überzuführen, worauf auch immer die Fähigkeit des Metalles und die Umwandlung von Θ in Θ beruhen mag?

Gehen wir nun von der Annahme aus: da, wo das Platin in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd tritt, finde wirklich eine solche Umkehr des Θ dieses berührten HO_2 statt, so begreift sich leicht, dafs das entstandene Θ mit dem Θ des unmittelbar benachbarten und aufser Berührung mit dem Metalle stehenden Wasserstoffsuperoxydes nicht zusammen bestehen könnte. Dieses Wasserstoffsuperoxyd (durch seinen Θ-Gehalt) würde gegenüber dem am Platin auftretenden und aus Θ entstandenen negativ-activen Sauerstoff gewissermafsen die Rolle eines oxydirbaren Körpers spielen oder das Guajak, den Indigo oder Aether vertreten, es gliche sich mit anderen Worten Θ und Θ zu O aus und zerfielen die beiden dem Metalle zunächst liegenden Schichten von HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff. Nach stattgefundener Katalyse dieser beiden Portionen von HO_2 käme aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Flüssigkeit mit dem Platin ein neuer Antheil von Wasserstoffsuperoxyd in Berührung, dessen Θ abermals in Θ übergeführt würde, welches dann wieder mit dem Θ der angränzenden Theilchen HO_2 sich zu O ausgliche u. s. w., und leicht sieht man ein, dafs diese Vorgänge der Umkehr von Θ eines Theiles des vorhandenen Wasserstoffsuperoxydes in Θ und der Ausgleichung dieses Θ mit dem Θ eines andern aequivalenten Theiles von HO_2 zu O so lange fortdauern würde, als noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden wäre; so dafs also eine gegebene Menge von Platin jede mögliche Menge von HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zu zerlegen vermöchte, wenn nach einander je zwei aequivalente Portionen von Wasserstoffsuperoxyd, die Eine mit dem Metalle und diese mit der andern Portion in unmittelbare Berührung gesetzt würde.

Wäre die eben entwickelte Ansicht gegründet, so würde durch das Platin die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes nur mittelbar bewerkstelligt, insofern nämlich dem Metalle das Vermögen zukäme, das Θ des mit ihm in Berührung tretenden HO_2 in Θ umzukehren; die unmittelbare Ursache des Zerfallens dieser Verbindung in HO und O selbst aber

läge in dem Ausgleichungsacte der entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten, gerade so, wie diefs beim Zusammenbringen eines Ozonides mit einem Antozonid geschieht. Von diesem Standpunkte aus die durch Platin verursachte Katalyse von HO_2 betrachtet, würde dieselbe in keinem Widerspruche mit der Ansicht stehen, dafs diese Erscheinung auf einer Gegensätzlichkeit thätiger Sauerstoffzustände und deren Ausgleichung beruhe; es wäre die durch Platin verursachte Katalyse nur ein einzelner Fall einer allgemeinen Thatsache.

X. *Einige Notizen über den HO_2-haltigen Aether; von C. F. Schönbein.*

In der Abhandlung über die langsame Verbrennung des Aethers [1]) ist erwähnt, dafs der Aether Wasserstoffsuperoxyd in merklicher Menge aufnehme und letzteres als solches mit AeO zusammen bestehen könne. Ich habe seither mit diesem Gemisch einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse mir der Mittheilung werth zu seyn scheinen.

Um Aether mit möglichst viel HO_2 zu beladen, bringe ich ein Gramm BaO_2 mit so viel etwas verdünnter Salzsäure zusammen, dafs die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und schüttle das Gemeng von HO_2 und Ba Cl mit etwa 40 Grammen reinen Aethers zusammen. Ein so behandelter Aether, nachdem er sich von der Chlorbariumlösung abgeschieden hat, wird sich beim Schütteln mit einiger gelösten Chromsäure bis zur Undurchsichtigkeit bläuen und läfst sich überdestilliren, ohne dafs er die Fähigkeit verlöre, durch CrO_3 sich bläuen zu lassen, die Kalipermanganatlösung unter Sauerstoffgasentwickelung zu entfärben, die Guajaktinctur unter Mithülfe von Blutkörperchenlösung zu bläuen,

1) S. Ann. Bd. 108, S. 479.

kurz alle die dem HO_2 zukommenden Reactionen hervorzubringen. Das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein ist so leicht zersetzbar, dafs es sich nicht destilliren läfst; vergesellschaftet mit einer so oxydirbaren Substanz wie der Aether erlangt es diese Fähigkeit, wie es überhaupt in dieser Verbindung vor spontaner Zersetzung geschützt ist.

Schüttelt man besagten Aether mit Wasser, einen Raumtheil des erstern mit etwa vier Raumtheilen des letztern, so wird vom Wasser aufser Aether auch alles HO_2 aufgenommen, so dafs der obenauf schwimmende Aether keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd mehr enthält, wie schon daraus erhellt, dafs derselbe nicht im Mindesten mehr mit Chromsäurelösung sich bläut, während die untere Flüssigkeitsschicht alle Reactionen von HO_2 hervorbringt. Kalihaltiges nimmt noch rascher als das reine Wasser HO_2 aus dem Aether weg, wie daraus hervorgeht, dafs wenige Tropfen Kalilösung mit einigen Grammen HO_2-haltigen Aethers nur kurze Zeit geschüttelt, keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd enthält. Letzteres befindet sich in der Kalilösung; denn schüttelt man mit ihr und einigem frischen Aether einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Chromsäure zusammen, so färbt sich AeO tief blau.

XI. *Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure; von A. Lipowitz in Posen.*

Die Phosphorsäure sowohl auf maafs- als gewichts-analytischem Wege quantitativ nachzuweisen, ist, wie diefs auch Mohr in seinem Lehrbuch der Titrirmethode hervorgehoben hat, mit Unsicherheiten und Ungenauigkeiten verbunden. Wie wichtig jedoch eine sichere und leicht ausführbare Methode zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure ist, wird besonders Denen fühlbar, welche öfter Ge-

legenheit haben, sie in organischen Verbindungen zu bestimmen.

Seit Jahren mit Untersuchungen von Futterstoffen, Dungstoffen und ähnlichen, Phosphorsäure enthaltenden Substanzen aller Art beschäftigt, habe ich jede Methode, vorzugsweise aber diejenigen geprüft, welche leicht in kürzester Zeit die Bedingung einer quantitativen Analyse gestatten.

Die maafsanalytische Methode der Phosphorsäurebestimmung nach Liebig ist in den Händen eines mit der Titrirmethode vertrauten Chemikers wohl die beste, wenn die Phosphorsäure nicht mit Eisen oder Thonerde in Verbindung vorkommt, zumal die gleichzeitige Gegenwart organischer Stoffe, z. B. bei Harnuntersuchungen, nicht störend ist. Es hat diese Methode jedoch auch ihre von Mohr bezeichneten Uebelstände und bietet wegen des langsamen Verlaufes nicht die Vortheile, welche sonst maafsanalytische Methoden gewähren.

Ich richtete daher seit Jahr und Tag mein Augenmerk auf den gelben Niederschlag, welcher durch molybdänsaures Ammoniak in mit Salzsäure und Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuerten und Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeiten entsteht; wodurch bekanntlich zugleich die empfindlichste Reaction auf Phosphorsäure, welche wir Struve und Svanberg zu verdanken haben, hervorgebracht wird. Zu den Versuchen wendete ich genau auf ihren Gehalt an Phosphorsäure bestimmte Flüssigkeiten an, konnte jedoch selten aus gleichen Mengen durch Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak Niederschläge erhalten, welche getrocknet ein übereinstimmendes Gewicht zeigten.

Ein Aufsatz des Dr. J. Sopp in den »Landwirthschaftlichen Mittheilungen von Dr. Hartstein Heft 1. 1858« worin eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure angegeben wird, bestimmte mich, dessen Verfahren zu prüfen und meine früheren Versuche wieder aufzunehmen. In Folge dieser Prüfung fand ich den Beobachtungsfehler, welcher sich bei Beurtheilung und Un-

tersuchung des gelben Niederschlages überall eingeschlichen hatte.

Der Niederschlag, welcher durch Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak aus einer mit Mineralsäuren versetzten Flüssigkeit, die Phosphorsäure zugleich enthält, gewonnen wird, wurde von den Entdeckern Struve und Svanberg für eine besondere Modification der Molybdänsäure gehalten. Sonnenschein lieferte den Beweis, dafs diese Verbindung phosphormolybdänsaures Ammoniak sey und gab den Gehalt als Mittel mehrerer Analysen zu 3 Proc. PO_5, 86 Proc. MoO_3, 11 Proc. AmO und HO an; während Seligsohn darin 3,14 Proc. PO_5, 90,7 Proc. MoO_3, 3,57 AmO und 2,19 Proc. HO fand. Dieses verschiedene Resultat hatte Sopp veranlafst, die Untersuchung der gelben Verbindung aufzunehmen und darin die Verhältnisse der Phosphorsäure und der Molybdänsäure nochmals zu bestimmen, Er nimmt in Folge dessen die procentische Zusammensetzung aus 3,20 Proc. PO_5, 86 Proc. MoO_3, 5,91 AmO und 4,91 HO bestehend an und berechnet darnach die Formel. Sopp, welcher dieses Verhältnifs nicht für veränderlich hält, glaubt somit unter den von ihm angegebenen Vorsichtsmafsregeln, den Niederschlag zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benutzen zu dürfen. Er bewirkte diefs dadurch, dafs er den Niederschlag in calibrirten Röhren mifst und 3 Proc. gefundene Phosphorsäure berechnet; oder er sucht die Molybdänsäure, welche bei Anwendung einer gemessenen und vorher titrirten molybdänsauren Ammoniaklösung in Auflösung verbleibt, durch Restbestimmung festzustellen, indem er sie durch Zink reducirt mit Chamäleonlösung titrirt und dann die Molybdänsäure im Niederschlage berechnet, welche darin so gut, wie die Phosphorsäure constant seyn soll.

Wie ich vorher bereits anführte, konnte ich bei meinen sehr zahlreichen Versuchen, in den Niederschlägen, zu deren Herstellung gleiche Mengen Phosphorsäure verwendet waren, getrocknet dennoch selten ein einigermafsen übereinstim-

mendes Gewicht erhalten. Den Grund fand ich darin, dafs die molybdänsauren Alkalisalze, hier das Ammoniaksalz, durch weiteren Zusatz von Mineralsäuren auch bei Verdünnungen zerlegt werden, und somit ein Theil reiner Molybdänsäure gleichzeitig mit dem Niederschlage ausgeschieden wird. Dadurch müssen natürlich die Verhältnisse von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammoniak und Wasser im Niederschlage stets andere seyn. Ein zweiter Grund ist der: dafs das angesäuerte molybdänsaure Ammoniaksalz beim Erhitzen oder Kochen, was zum vollständigen Abscheiden des gelben Niederschlages nöthig ist, wenn nicht eine Verschwendung von molybdänsaurem Ammoniak stattfinden soll, ebenfalls noch Molybdänsäure abscheidet.

Mit Bezug hierauf ist es erklärlich, dafs der gelbe Niederschlag, von phosphormolybdänsaurem Ammoniak nur eine constante Zusammensetzung haben kann, wenn das dazu verwendete angesäuerte und gelöste molybdänsaure Ammoniak, weder bei der Verdünnung noch auf Zusatz weiterer Säure oder beim Erhitzen Molybdänsäure abscheidet.

Ist man im Besitz einer Lösung, welche diesen Bedingungen entspricht und arbeitet man mit gelösten Substanzen von bekanntem Phosphorsäuregehalt, so werden gleiche Mengen Phosphorsäure auch gleichen Gewichtsniederschlägen entsprechen.

Bereitet man nach Sonnenschein eine Auflösung aus 1 Theil Molybdänsäure und 8 Th. Ammoniakflüssigkeit und setzt 20 Theile Salpetersäure zu, so scheiden sich bei dieser Uebersättigung zwei Drittel bis drei Viertel der Molybdänsäure aus, und es bleibt eine mit Salpetersäure überladene verdünnte Lösung von Molybdänsäure und Ammoniak übrig. Wird diese zum Sieden erhitzt, so erfolgt eine noch weitere Ausscheidung der Molybdänsäure und in der Auflösung bleibt kaum der vierte Theil der verwendeten Molybdänsäure übrig. Mit dieser Auflösung erhält man dann aber aus jeder Flüssigkeit, welche frei von organischen Verbindungen ist und die Phosphorsäure oder deren Verbindungen

enthält, einen gleichförmigen gelben Niederschlag von constantem phosphorsaurem Gehalt.

Die nach Vorstehendem bereitete Auflösung ist, durch das Uebermaafs von Salpetersäure, als eine Verschwendung dieser anzusehen; sie wird aufserdem durch ihre starke Verdünnung unbequem und die wiederholte Lösung der ausgeschiedenen Molybdänsäure ist überdiefs langweilig. Ich versuchte daher eine concentrirtere Flüssigkeit herzustellen, welche eine vollständige Fällung der Phosphorsäure ohne Nebenfällung der Molybdänsäure gestattet.

Die Bereitung dieser Probeflüssigkeit ist folgende. Man nehme 2 Theile chemisch reiner Molybdänsäure, 1 Theil Weinsteinsäure, bringe diese beiden Stoffe in einem dazu passenden Glase mit 15 Theilen Wasser zusammen, und befördere durch öfteres Umschütteln oder durch sehr schwaches Erwärmen die Lösung. Darauf setze man 10 Theile Ammoniakflüssigkeit von 0,97 spec. Gewicht hinzu und zuletzt 15 Theile Salpetersäure. Hat nach der Sättigung mit Ammoniakflüssigkeit eine Abkühlung stattgefunden, so scheidet der Zusatz von Salpetersäure keine Molybdänsäure aus. Zuletzt erhitzt man das Ganze in einer Porcellanschaale zum Sieden, wobei sich etwa der 15. Theil der Molybdänsäure abscheidet, und filtrirt nach dem Erkalten. Die abgeschiedene Molybdänsäure kann, ausgewaschen, bei Bereitung einer nächsten Probeflüssigkeit verwendet werden.

Diese Probeflüssigkeit bleibt auf Zusatz von Säuren und beim Kochen klar, und wird auch nicht von Eisen, Kupfer und den gewöhnlichen Erdsalzen gefällt, wenn diese nicht als phosphorsaure Salze darin vorhanden sind.

Beim Gebrauch thut man soviel von dieser Probeflüssigkeit, als man für nöthig hält (gewöhnlich genügen 5 bis 6 CC. um aus einer Auflösung 0,05 Grm. Phosphorsäure zu fällen) in eine Porcellanschaale, erhitzt sie bis zum Sieden und läfst die abgewogene oder pipettirte auf Phosphorsäure zu untersuchende angesäuerte Flüssigkeit zulaufen. Es erfolgt sofort die Ausscheidung des schön und gleich-

förmig canariengelb gefärbten Niederschlages, welche man noch durch Umrühren mit einem Glasstabe unterstützen kann. Um sich zu überzeugen, dafs die Fällung beendet sey, braucht man nur eine Kleinigkeit der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit abzufiltriren und im Probirglase zu versuchen, ob noch weiterer Zusatz der Probeflüssigkeit nöthig sey. Den Niederschlag bringt man auf ein vorher gewogenes Filtrum. Das Aussüfsen ist mit Wasser vorzunehmen, dem man vorher ein Funfzigstel Salpetersäure zugesetzt hat, da reines Wasser häufig eine Zersetzung des Niederschlages herbeiführt und das Ablaufende dann grünlich gelb und trübe wird. Die Filtra werden nach dem Pressen zwischen Fliefspapier bei höchstens 20 bis 30° Wärme oder am besten unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet, und schnell gewogen.

Will man sich, wie es wohl für einzelne seltene Fälle genügen kann, mit der empirischen Methode den Niederschlag zu messen begnügen, so verweise ich auf den im Eingange von Sopp angegebenen Aufsatz in Dr. Hartstein's Landwirthschaftlichen Mittheilungen. Ich bemerke dazu nur, dafs diese Niederschläge weil sie constant zusammengesetzt sind, auch stets denselben Raum einnehmen, und dafs man daher den Niederschlag, wenn man ihn in ein 8 bis 10^{mm} weites unten zugeschmolzenes und calibrirtes Glasrohr sammt der Flüssigkeit hineinspült und absetzen läfst, messen kann.

Alle Niederschläge, welche mit der angegebenen Probeflüssigkeit aus einer mit Salpeter- oder Salzsäure bereiteten sauren Lösung der auf Phosphorsäure zu prüfenden Substanz erhalten werden, enthalten nach meiner Ermittlung im Durchschnitt 3,607 Proc. Phosphorsäure. Ich lasse zum Beweis die controlirenden Versuche folgen, welche mit genau auf ihren Phorsphorsäure-Gehalt geprüften Flüssigkeiten von mir angestellt worden sind.

Die Phosphorsäure-haltigen Flüssigkeiten, welche zu den Versuchen dienten, enthalten in jedem Cubikcentimeter genau 0,005 Gramm Phosphorsäure. Es waren davon vorräthig:

a) 12,562 Grm. neutrales phosphorsaures Natron (HO_2, $NaO, PO_5 + 24aq.$) zu 500 CC. in destillirtem Wasser gelöst.

b) 8,627 Grm. über Schwefelsäure getrocknete phosphorsaure Ammoniakmagnesia ($2MgO, AmPO_5 + 12aq.$) in Salpetersäure und Wasser zu 500 CC. gelöst.

c) 8,627 Grm. ebenso getrocknete, *dann aber geglühte*, phosphorsaure Ammoniakmagnesia, gleichfalls zu 500 CC. mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen.

Diese Phosphorsäure-haltigen Flüssigkeiten nach der Liebig'schen Methode unter Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Natron mit Eisenchlorid (1 CC. entsprechend 0,01 Grm. PO_5) titrirt, entsprechen bei sorgfältiger und abwartender Arbeit ihrem Gehalt von 0,005 Grm. PO_5 für jeden CC. Auffallend war nur, dafs die frisch bereitete Lösung der geglühten phosphorsauren Ammoniakmagnesia weniger vom Eisentiter bedurfte, als nach längerer Zeit des Stehens, wie Versuch 6 angiebt; während der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak der dazu verwendeten Menge von Phosphorsäure entsprach.

Versuch 1. 5 CC. der Phosphorsäurelösung *b*, worin 0,025 Grm. PO_5 enthalten, erforderten 29 CC. der Molybdänsäure-haltigen Probeflüssigkeit und lieferten einen Niederschlag, welcher 0,695 Grm. wog.

Versuch 2. 10 CC. der Phosphorsäurelösung *b*, gaben mit der Probeflüssigkeit versetzt, einen Niederschlag von 1,392 Grm.

Versuch 3. 5 CC. der Phosphorsäurelösung *c*, mit 30 CC. Probeflüssigkeit behandelt, gaben einen Niederschlag von 0,687 Grm.

Versuch 4. 5 CC. der Phosphorsäurelösung *a*, mit Probeflüssigkeit versetzt, gaben einen Niederschlag von 0,702 Grm.

Versuch 5. 10 CC. Phosphorsäurelösung *a*, mit Probeflüssigkeit versetzt, gaben einen 1,39 Grm. wiegenden Niederschlag.

Versuch 6. 5 CC. der Phosphorsäurelösung *c*, mit Probe-

flüssigkeit behandelt, lieferten einen Niederschlag von 0,697 Grm. in Gewicht. Von dieser Phosphorsäurelösung frisch bereitet, wurden zu 10 CC. nur 4,2 und zu 20 CC. 9,1 CC. Eisenchloridtiter verbraucht, von denen jedes CC. 10 Millim. Phosphorsäure entsprach.

Versuch 7. 5 CC. Phosphorsäurelösnng *a*, mit einer in Chlorwasserstoffsäure bereiteten Auflösung von Gyps versetzt und dazu Probeflüssigkeit, lieferten einen Niederschlag von 0,69 Grm. in Gewicht.

Versuch 8. 5 CC. Phosphorsäurelösung *a*, mit Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenchlorid versetzt, gaben einen Niederschlag von 0,688 Grm.

Versuch 9. 10 CC. Phosphorsäurelösung *b*, in der Art bereitet, dafs, statt Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia genommen war, gaben mit genügender Menge Probeflüssigkeit einen Niederschlag, welcher 1,39 Grm. wog.

Versuch 10. 5 CC. Phosphorsäurelösung *a*, 5 CC. Phosphorsäurelösung *b* und 5 CC. Phosphorsäurelösung *c* in Summa 15 CC. gemischter Phosphorsäurelösung mit Probeflüssigkeit versetzt, lieferten einen Niederschlag von 2,079 Grm.

Aus diesen Versuchen resultirt die procentische Mittelzahl von 3,607 für den Phosphorsäuregehalt des Niederschlages. Man wird daher keinen grofsen Fehler begehen, wenn man bei den Analysen den Gehalt an Phosphorsäure im Niederschlage zu 3,6 Proc. berechnet. Annähernd ist diefs auch diejenige Zahl, welche Struve und Svanberg (3,631 Proc.) in dem gelben Niederschlag nachgewiesen haben.

Hat man Probeflüssigkeit, welche sich ohne zu zersetzen leicht aufbewahren läfst, in Vorrath, und befindet sich die auf Phosphorsäure zu untersuchende Substanz bereits in Auflösung, so wird man stets im Stande seyn, in einer Viertelstunde den Niederschlag auf einem Filtrum ausgesüfst und zum Trocknen bereit zu haben.

Kommt die Phosphorsäure in organischen Verbindungen

wie Knochenmehl, Guano u. d. gl. zur Bestimmung vor, so ist es nur nöthig, von diesen eine gewogene Menge im Tiegel zu verkohlen und den kohligen Rückstand mit Salpetersäure und Wasser bis zu einem runden Maafstheile eines Liters aufzunehmen, und hiervon einen abpipettirten Theil mit der Probeflüssigkeit zu versetzen und wie angegeben zu verfahren. Eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz zu Asche halte ich, wenn bei der Untersuchung nur Phosphorsäure nachzuweisen ist, nicht blofs für überflüssig, sondern glaube gefunden zu haben, dafs sie das Resultat durch Zersetzung der Phosphorsäure trübt. Soll jedoch die Verbrennung vollständig seyn, so verkohle ich zuerst die Substanz und setze derselben, nach Entfernung vom Feuer und erfolgter Abkühlung im Tiegel, Salpetersäure zu und bewirke durch wiederholtes Eintrocknen und Glühen die vollständige Verbrennung. Die nachstehenden Versuche mit Dampfknochenmehl bestätigen diefs.

Versuch 11. 2 Grm. Knochenmehl wurden im Platintiegel nur verkohlt und mit Salpetersäure und Wasser zu 100 CC. aufgenommen.

a) 10 CC. dieser Auflösung mit Eisenchlorid titrirt, verbrauchten 4,6 CC., da jedes CC. Eisentiter 0,01 Grm. PO_5 repräsentirt, so sind 23 Proc. Phosphorsäure im Knochenmehl vorhanden.

b) 5 CC. der Knochenmehlauflösung mit der Molybdänsäure-haltigen Probeflüssigkeit gefällt, lieferten einen Niederschlag, welcher 0,65 Grm. wog und worin somit 0,0234 Phosphorsäure, welche 23,4 Proc. hiervon in den Knochen repräsentiren.

Versuch 12. 2 Grm. desselben Knochenmehls, wie im vorigen Versuch, wurden im Tiegel unter Mithülfe von Salpetersäure zur Asche verkohlt und dann mit Salpetersäure und destillirtem Wasser zu 100 CC. aufgenommen.

a) 10 CC. dieser Lösung gebrauchten 4,5 CC. Eisentiter und repräsentirten somit 22,5 Proc. Phosphorsäure in den Knochen.

b) 5 CC. der Knochenlösung mit Probeflüssigkeit gefällt,

lieferten einen Niederschlag von 0,64 Grm., worin 0,023 Grm. PO_5, mithin 23,0 Proc. in dem Mehle vorhanden sind. Um ungetrübte Resultate zu erhalten, habe ich eine Menge Versuche angestellt und Beobachtungen gemacht, von denen ich noch einige anführen will, um Andern die Mühe der Wiederholung zu ersparen.

Wer öfter Niederschläge von phosphormolybdänsaurem Ammoniumoxyd dargestellt hat, wird in weifsen Porcellanschälchen leicht nach der Reinheit ihrer Farbe und schnellem Absetzen in der Flüssigkeit beurtheilen können, ob denselben noch MoO_3 beigemengt sey.

Setzt man zu Molybdänsäure, welche mit einem Ueberschufs von Ammoniak aufgenommen ist, Schwefelsäure im Ueberschufs zu, so bleibt die MoO_3 gelöst und scheidet sich selbst beim Kochen nicht ab. Giebt man aber noch Salpetersäure hinzu, so scheidet sich beim Erhitzen Molybdänsäure ab; und man kann diese Abscheidung nach wiederholtem Filtriren und darauf folgendem Erhitzen aufs neue hervorrufen; aufserdem färbt sich die Flüssigkeit gelblich. Wird zu der mit Schwefelsäure bereiteten Auflösung Salzsäure gesetzt, so scheidet sich die MoO_3 noch leichter ab. Scheidet man daher mittelst der Schwefelsäure-haltigen Auflösung aus Phosphorsäurelösungen und unter Zusatz von Salpetersäure phosphormolybdänsaures Ammoniakoxyd ab, so ist dasselbe oft mit so viel MoO_3 vermischt, dafs ich ein Mal nur 1,13 Proc. PO_5 in dem Niederschlage fand.

Ein Uebermaafs von Weinsteinsäure bei Bereitung der Probeflüssigkeit ist zu vermeiden, so wie auch eine starke Erwärmung beim Auflösen der MoO_3 unstatthaft ist.

Wollte man durch die recht hübsche und sinnreiche Restmethode nach Sopp die Molybdänsäure bestimmen, welche nicht bei Erzeugung des Niederschlages zur Perception gelangte, so würde man sich die Arbeit unendlich erschweren und verlangsamen.

Die chemische Constitutiou des Niederschlages zu bestimmen, in welchem ich constant 3,607 Phosphorsäure fand, war mir wegen Zeitmangels nicht möglich; ich vermuthe je-

doch nach einigen Vorversuchen, dafs die von Struve und Svanberg gefundene Zusammensetzung 3,631 Proc. PO_5, 86,881 MoO_3, 9,488 Proc. AmO und HO annähernd die richtige seyn dürfte.

XII. *Anhaltendes Tönen einer Röhre durch eine Flamme; von P. Riefs.*

In früher mitgetheilten Versuchen [1]) wurde der Grundton offener Röhren angeblasen durch die Flamme einer gewöhnlichen Kerze oder eines Leuchtgasbrenners mit Einer Oeffnung. Der Ton hatte eine grofse Stärke, aber nur eine Dauer von höchstens 70 Sekunden. Konnte das Aufhören des Tönens dem zu gering gewordenen Temperaturunterschiede der Flamme und des Metallnetzes in der Röhre zugeschrieben werden, so mufste durch Abkühlung des Netzes während des Versuches dem Ton eine längere Dauer gegeben werden.

Durch den Boden eines cylindrischen, mit Wasser gefüllten Kupfergefäfses ($5\frac{3}{4}$ par. Zoll hoch, $7\frac{1}{2}$ Zoll weit) war der obere Theil einer Kupferröhre hindurchgeführt, deren ganze Länge $12\frac{1}{4}$ Zoll und deren Weite $14\frac{3}{4}$ Linien betrug. An einer Scheibe von der Weite der Röhre aus feinem Messingdrahtnetze (40 Maschen = 1 Zoll) wurden die breiten Ränder umgebogen und durch einen breiten federnden Kupferring an die Röhrenwand gedrückt, die Fläche des Netzes $2\frac{1}{4}$ Zoll vom oberen Röhrenrande entfernt. Eine dünne Glasröhre war durch ein kurzes conisches, mit Baumwollendocht gestopftes Messingrohr verlängert, das eine Oeffnung von $\frac{1}{3}$ Linie hatte, aus der Leuchtgas mit einer Flamme von nahe 2 Zoll Höhe brannte. Als die Flamme in den untern Theil der Kupferröhre eingeführt

1) Diese Ann. Bd. 108, S. 653.

und ihre Spitze dem Drahtnetze bis etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll genähert war, tönte die Röhre 10 Minuten lang sehr stark; der Ton war unrein, zumeist *cis*^{2} periodisch nahe bis *d*^{2} steigend. In der Absicht, die Temperatur des Netzes noch mehr zu erniedrigen, wurde aus dünnem Kupferblech eine Scheibe von $11\frac{1}{4}$ Linien Durchmesser geschnitten und mit zwei bandartigen Fortsätzen versehen, die umgebogen und durch einen Kupferring an die innere Röhrenwand über dem Drahtnetze gedrückt wurden. Ehe die Scheibe das Netz berührte, als sie von ihm $\frac{1}{2}$ Linie entfernt war, fing die Röhre an zu tönen, und zwar reiner und tiefer als zuvor. Die Wirkung der Kupferscheibe bestand also hier in einer Beschränkung des Luftstromes, welche das Zustandekommen der Impulse unter dem Netze erleichterte.

In einem folgenden Versuche wurde die Kupferscheibe in innige Berührung mit dem Drahtnetze, und genau in dessen Mitte gebracht. Die Temperatur des Zimmers betrug 8°,5 C., die des Wassers im Gefäfse 12°,2. Die Flamme brachte die Röhre zum Tönen mit einem glockenreinen *c*^{2} von grofser Stärke. Der Ton hielt (mit gleicher Reinheit und Stärke, wenn Bewegungen der Luft im Zimmer vermieden wurden) eine Stunde 11 Minuten an, während dessen das Wasser im Gefäfse zuweilen umgerührt wurde. Nach dieser Zeit nahm der Ton an Stärke ab, an Höhe zu, und konnte zuletzt nur durch beständiges Umrühren des Wassers zu seiner früheren Beschaffenheit gebracht werden. Nachdem die Röhre im Ganzen 1 Stunde 31 Minuten getönt hatte, wurde der Versuch abgebrochen; die Temperatur des Wassers im Gefäfse betrug 35°,4 C. Man wird demzufolge mit Anwendung von mehr und kälterem Wasser oder der Erneuerung desselben während des Versuchs, im Stande seyn, dem durch Anblasen mittels einer Flamme erzeugten Tone einer Röhre eine beliebig längere Dauer zu geben.

Die folgende Erfahrung beseitigt den, auch sonst nicht zulässigen Verdacht, es sey bei dem Versuche der Ton der chemischen Harmonika im Spiele gewesen. Nachdem

das Wasser im Gefäfse sich völlig abgekühlt, und die Röhre durch die Flamme einige Minuten rein und voll getönt hatte, wurde das Wasser abgelassen. Als der Wasserstand um 2 Zoll gesunken, und dadurch die Stelle der Röhre äufserlich entblöfst war, an der innerlich das Metallnetz lag, hörte der Ton plötzlich auf und konnte nicht wieder hervorgerufen werden.

24. November 1859.

XIII. *Eine neue Art von Klangfiguren durch Flüssigkeitstropfen gebildet; von F. Melde.*

Bei Anstellung des Versuchs, wo man ein glockenförmiges Gefäfs mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit füllt, um auf der Oberfläche derselben die sich bildenden Wellenbewegungen zu beobachten, wenn das Gefäfs angestrichen wird, gewahrte ich oft, wenn ich Wasser wählte, dafs vom Rande des Gefäfses aus einzelne Wassertropfen nach der Mitte hin abgeschleudert wurden und sich einige Augenblicke über der Flüssigkeit *hielten*, ähnlich der Erscheinung welche sich bei dem Leidenfrost'schen Versuch darbietet, wenn man einen Aethertropfen auf die Oberfläche einer erwärmten Flüssigkeit bringt.

Wählt man nun statt Wasser, Weingeist oder Aether und füllt damit ein Trinkglas oder einen Trichter von ungefähr 3 Zoll Durchmesser am Rande und führt einen starken und einmaligen Strich aus, so wird man auf der Flüssigkeit eine ganz kurze Zeit lang eine Klangfigur entstehen sehen, welche von lauter Flüssigkeitstropfen gebildet ist. Gab das Gefäfs den Grundton, so bildet jene Figur einen *vierstrahligen* Stern, dessen Spitzen nach den vier Knotenpunkten laufen; bei dem zweithöhern Ton dagegen, welchen das Gefäfs giebt, wird der Stern *sechsstrahlig* und man

würde im Stande seyn noch mehrstrahlige Sterne zu erhalten, wenn das Gefäfs noch höhere Töne mit Leichtigkeit erklingen liefs. Die Fig. 18 und 19, Taf. II geben ein Bild von zweien derartigen Sternen im nächsten Moment nach dem Anstrich an der Stelle *o*. Von einer Spitze zur andern läuft eine hyperbelähnliche Begränzungscurve. Von dieser Regelmäfsigkeit zieht sich die Figur bald zusammen; die einzelnen Flüssigkeitstropfen vereinigen sich unter einander zu gröfseren und diese wieder mit der Gesammtflüssigkeit.

XIV. *Ueber die Fraunhofer'schen Linien; von G. Kirchhoff.*

(Aus d. Monatsbericht. d. Berl. Acad. October 1859.)

Bei Gelegenheit einer noch nicht veröffentlichten, von Bunsen und mir in Gemeinschaft ausgeführten Untersuchung über die Spectren farbiger Flammen, durch welche es uns möglich geworden ist, die qualitative Zusammensetzung complicirter Gemenge aus dem Anblick des Spectrums ihrer Löthrohrflamme zu erkennen, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche einen unerwarteten Aufschlufs über den Ursprung der Fraunhofer'schen Linien geben und zu Schlüssen berechtigen von diesen auf die stoffliche Beschaffenheit der Atmosphäre der Sonne und vielleicht auch der helleren Fixsterne.

Fraunhofer hat bemerkt, dafs in dem Spectrum einer Kerzenflamme zwei helle Linien auftreten, die mit den beiden dunklen Linien *D* des Sonnenspectrums zusammenfallen. Dieselben hellen Linien erhält man leicht stärker von einer Flamme, in die man Kochsalz gebracht hat. Ich entwarf ein Sonnenspectrum und liefs dabei die Sonnenstrahlen, bevor sie auf den Spalt fielen, durch eine kräftige Koch-

salzflamme treten. War das Sonnenlicht hinreichend gedämpft, so erschienen an Stelle der beiden dunklen Linien *D* zwei helle Linien; überstieg die Intensität jenes aber eine gewisse Gränze, so zeigten sich die beiden dunklen Linien *D* in viel gröfserer Deutlichkeit, als ohne Anwesenheit der Kochsalzflamme.

Das Spectrum des Drummond'schen Lichtes enthält der Regel nach die beiden hellen Natriumlinien, wenn die leuchtende Stelle des Kalkcylinders noch nicht lange der Glühhitze ausgesetzt war; bleibt der Kalkcylinder unverrückt, so werden diese Linien schwächer und verschwinden endlich ganz. Sind sie verschwunden oder nur schwach hervortretend, so bewirkt eine Alkoholflamme, in die Kochsalz gebracht ist, und die zwischen den Kalkcylinder und den Spalt gestellt wird, dafs an ihrer Stelle zwei dunkle Linien von ausgezeichneter Schärfe und Feinheit sich zeigen, die in jeder Hinsicht mit den Linien *D* des Sonnenspectrums übereinstimmen. Es sind so die Linien *D* des Sonnenspectrums in einem Spectrum, in dem sie natürlich nicht vorkommen, künstlich hervorgerufen.

Bringt man in die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe Chlorlithium, so zeigt das Spectrum derselben eine sehr helle scharf begränzte Linie, die in der Mitte der Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* liegt. Läfst man Sonnenstrahlen von mäfsiger Intensität durch die Flamme auf den Spalt fallen, so sieht man an dem bezeichneten Ort die Linie hell auf dunklerem Grunde; bei gröfserer Stärke des Sonnenlichts aber tritt an ihrer Stelle eine dunkle Linie auf, die ganz denselben Charakter hat als die Fraunhofer'schen Linien. Entfernt man die Flamme, so verschwindet die Linie, so weit ich habe sehen können, vollständig.

Ich schliefse aus diesen Beobachtungen, dafs farbige Flammen, in deren Spectrum helle, scharfe Linien vorkommen, Strahlen von der Farbe dieser Linien, wenn dieselben durch sie hindurch gehen, so schwächen, dafs an Stelle der hellen Linien dunkle auftreten, sobald hinter der Flamme eine Lichtquelle von hinreichender Intensität angebracht wird,

in deren Spectrum diese Linie sonst fehlen. Ich schliefse weiter, dafs die dunklen Linien des Sonnenspectrums, welche nicht durch die Erdatmosphäre hervorgerufen werden, durch die Anwesenheit derjenigen Stoffe in der glühenden Sonnenatmosphäre entstehen, welche in dem Spectrum einer Flamme helle Linien an demselben Ort erzeugen. Man darf annehmen, dafs die hellen, mit *D* übereinstimmenden Linien im Spectrum einer Flamme stets von einem Natriumgehalt derselben herrühren; die dunklen Linien *D* im Sonnenspectrum lassen daher schliefsen, dafs in der Sonnenatmosphäre Natrium sich befindet. Brewster hat im Spectrum der Salpeterflamme helle Linien aufgefunden am Orte der Fraunhofer'schen Linien *A*, *a*, *B*; diese Linien deuten auf einen Kaliumgehalt der Sonnenatmosphäre. Aus meiner Beobachtung, nach der dem rothen Lithiumstreifen keine dunkle Linie im Sonnenspectrum entspricht, würde mit Wahrscheinlichkeit folgen, dafs Lithium in der Atmosphäre der Sonne nicht oder doch nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge vorkommt.

Die Untersuchung der Spectren farbiger Flammen hat hiernach ein neues und hohes Interesse gewonnen: ich werde dieselbe, gemeinschaftlich mit Bunsen, so weit führen, als es unsere Mittel gestatten. Dabei werden wir die durch meine Beobachtungen festgestellte Schwächung der Lichtstrahlen in Flammen weiter erforschen. Bei den Versuchen, die in dieser Richtung von uns bereits angestellt sind, hat sich schon eine Thatsache ergeben, die uns von grofser Wichtigkeit zu seyn scheint. Das Drummond'sche Licht erfordert, damit in ihm die Linien *D* dunkel hervortreten, eine Kochsalzflamme von niederer Temperatur. Die Flamme von wässerigem Alkohol ist hierzu geeignet, die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe aber nicht. Bei der letzteren bewirkt die kleinste Menge von Kochsalz, sobald sie überhaupt sich bemerklich macht, dafs die hellen Linien sie zeigen. Wir behalten uns vor, die Consequenzen zu entwickeln, die an diese Thatsache sich knüpfen lassen.

XV. *Die Photographie des Spectrums;* *von Dr. J. Müller.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Berichten d. Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg.)

Die Photographie des Spectrums, über welche ich im XCVII. Bande von Poggendorff's Annalen Seite 135 berichtet habe, war mit Glasapparaten dargestellt worden. Es war zu erwarten, dafs der ultraviolette Theil des Spectrums in der Photographie noch ungleich länger ausgefallen wäre, wenn man bei Vermeidung alles Glases das Spectrum durch Quarzprisma und Quarzlinse dargestellt hätte.

Bei den geringen Mitteln unsers Instituts konnte ich nur nach und nach in den Besitz eines Heliostaten und den nöthigen Quarzapparaten gelangen und deshalb konnte ich denn erst im Herbst 1858 die Versuche zur Photographie eines Quarzspectrums wieder aufnehmen.

Das Quarzprisma, mit welchem ich das Spectrum darzustellen gedachte, war so geschliffen, dafs die optische Axe des Krystalls senkrecht zu den Kanten des Prismas und parallel mit einer der drei Prismenflächen war.

War nun das Prisma so aufgestellt, dafs die Strahlen dasselbe in der Richtung der optischen Axe durchliefen, *so war es nicht möglich, ein Spectrum mit Fraunhofer'schen Linien zu erhalten*: wenn auch eine oder die andere dieser Linien sichtbar wurde, so fehlten doch die andern.

Der Grund davon ist leicht einzusehen. Wenn auch ein Strahl von bestimmter Brechbarkeit das Prisma in der Richtung der optischen Axe durchläuft, so verfolgen doch die Strahlen, deren Brechbarkeit gröfser oder kleiner ist, nicht mehr genau die Richtung der optischen Axe. Bei der geringsten Abweichung von dieser Richtung macht sich aber die doppelte Brechung des Bergkrystalls schon so weit geltend, dafs dadurch die Bildung Fraunhofer'scher Linien verhindert wird.

In dieser Stellung ist also das Quarzprisma zur Photographie des Spectrums mit all seinen dunklen Streifen nicht anwendbar. Ich stellte deshalb das Prisma so, dafs diejenige Fläche des Prismas, mit welcher die optische Axe parallel läuft, eine der brechenden Flächen wurde. Auf diese Weise erhielt man zwei Spectra, welche freilich theilweise übereinander fielen; allein das am meisten abgelenkte Spectrum erschien doch vom Grün an vollkommen rein, so dafs die Fraunhofer'schen Linien *F*, *G* und *H* auf einem Papierschirm deutlich sichtbar waren.

Die auf das Prisma fallenden Lichtstrahlen waren durch den Metallspiegel eines Silbermann'schen Heliostaten reflectirt, und zur Projection des Spectrums diente eine Quarzlinse von 4 Fufs Brennweite.

Die durch Hrn. Th. Hase ausgeführte Photographie des besprochenen Spectrums war nun in der That bei weitem mehr ausgedehnt als das photographirte Spectrum eines Glasprismas. Während letzteres sich nur bis zu der mit *N* bezeichneten Streifengruppe erstreckte, ging das Spectrum des Quarzprismas noch um ein Stück über *N* hinaus, welches gröfser war als der Abstand von *H* und *N*. Leider erschien aber das ganze Spectrum ungemein verwaschen, so dafs kein Streifen die gehörige Schärfe hatte.

Einige Exemplare dieser Photographie des Quarzspectrums habe ich in der physikalischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Karlsruhe vorgezeigt.

Ich schrieb diesen Mangel an Schärfe dem Umstand zu, dafs die beiden Spectren, welche das Quarzprisma lieferte, theilweise übereinander fielen, dafs namentlich der ultraviolette Theil des am wenigstens abgelenkten Spectrums weit in das andere Spectrum hineinragte.

Um diesen Uebelstand zu vermeiden, schien es mir am zweckmäfsigsten, die durch den Spalt in das dunkle Zimmer eintretenden Strahlen sogleich durch ein achromatisirtes Quarzprisma (zwei Quarzprismen, nach der in meinem Lehrbuch der Physik, 5. Auflage, 1. Band, Seite 671 beschriebenen und Fig. 747 dargestellten Weise zusammengekittet)

aufzufangen. Wenn das von dem Spalte kommende Lichtbündel von einem solchen Apparat aufgefangen wird, so treten zwei gesonderte Strahlenbündel aus, welche rechtwinklig zu einander polarisirt sind. Dreht man das achromatisirte Quarzprisma so, dafs die beiden Bilder horizontal neben einander liegen, so ist die Schwingungsrichtung des einen horizontal, die des andern aber vertical. Stellt man also das Quarzprisma, welches das Spectrum liefern soll, mit vertical gestellter Brechungskante in eins der beiden aus dem achromatisirten Prismen austretenden Strahlenbündel, so wird man nur ein einziges einfaches Spectrum erhalten; es ist also auf diese Weise der Nachtheil der theilweisen Deckung zweier Spectra gehoben.

Die beiden Stücke des achromatisirten Quarzprismas sind zwar mit Canadabalsam zusammengekittet, und es wäre denkbar, dafs diese Substanz absorbirend auf die ultravioletten Strahlen wirkte; allein die Schicht ist jedenfalls so dünn, dafs zu hoffen stand, sie werde keinen störenden Einflufs ausüben. Bis ich jedoch im Besitz eines zu dem angedeuteten Zweck brauchbaren achromatisirten Quarzprismas kam, war die Jahreszeit so weit vorgeschritten, dafs in unsern Localen nicht mehr mit Sonnenlicht experimentirt werden konnte; ich mufste deshalb weitere Versuche über die Photographie des Quarzspectrums auf den Sommer 1859 verschieben.

In den sonnenhellen Tagen des Juli hat nun Hr. Th. Hase die Photographie des Quarzspectrums abermals vorgenommen, nachdem ich die Apparate auf das sorgfältigste aufgestellt hatte.

Unter einer Reihe negativer Platten wurden die zwei am besten gelungenen zur Vervielfältigung ausgewählt und mit I und II bezeichnet [1]).

1) Der Hr. Verf. hat die Güte gehabt diese Photographien seinem Aufsatz beizulegen; da indefs dieselben durch Kupferstich oder Steindruck nur äufserst schwer recht getreu wiederzugeben sind, so habe ich sie hier lieber ganz fortgelassen, und verweise dafür die Leser auf die zu Esselbach's Abhandlung gehörige Fig. 4, Taf. V, Bd. XCVIII mit deren Hülfe das hier Gesagte deutlich werden wird. *P.*

No. I enthält *zwei* photographirte Spectra, welche mit einer Lichteinwirkung von 1 und 2 Sekunden erhalten wurden. Die Partie zwischen *G* und *L* ist hier freilich nicht so rein und scharf als auf dem schon früher publicirten Glasspectrum (Pogg. Ann. Bd. XCVII), die Streifen *M*, *N* und *O* sind aber sehr schön sichtbar. Das mit einer Lichtwirkung von 2″ hergestellte Bild dieser Tafel geht noch über *O* hinaus, während das Glasspectrum bei einer Lichtwirkung von 15″ sich kaum etwas über *N* hinaus erstreckt.

Die Platte No. II enthält *fünf* Spectra, welche mit einer Lichtwirkung von 1, 2, 4, 8 und 16 Sekunden hergestellt sind. Wenn auch weniger scharf und etwas kleiner als die Spectra auf No. I, so zeigen sie doch die Streifen der brechbarsten Strahlen mit hinlänglicher Schärfe, um ihre Positionen bestimmen zu können.

Das erste Spectrum dieser Tafel erstreckt sich etwas über *O* hinaus, das zweite bis *Q*, das dritte über *Q* hinaus, das vierte und fünfte über *R* hinaus.

Somit zeigen die früher dargestellten Glasspectra Details, welche in unsern Quarzspectren fehlen, diese dagegen enthalten Linien, welche im Glasspectrum nicht mehr sichtbar sind, die Tafel mit den Glasspectren und die beiden Tafeln mit Quarzspectren ergänzen sich demnach gegenseitig.

Gehen wir nun zur Beschreibung der wichtigsten dunklen Linien und Liniengruppen des ultravioletten Spectrums über, welche von Stokes und Esselbach mit *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*, *R* und *S* bezeichnet wurden.

Die äufsersten Streifen des unmittelbar sichtbaren Spectrums sind diejenigen, welche Fraunhofer mit *H* bezeichnet; es sind diefs zwei starke dunkle Streifen, welche durch einen Zwischenraum getrennt sind, welcher noch etwas breiter ist, als die Breite eines dieser Streifen selbst. Wie wir aus der Photographie der Glasspectra bei einer Lichteinwirkung von 1 und 2 Sekunden sehen, sind aber diese Streifen weder ganz einfache dunkle Balken, noch ist ihr Zwischenraum einfach hell, er erscheint vielmehr von einer Reihe feiner dunkler Linien durchzogen, wie diefs auch schon in

der trefflichen Fraunhofer'schen Abbildung des Spectrums zu sehen ist. (Denkschr. d. k. Acad. d. Wissenschaften zu München V. Band.)

L erscheint in den Quarzspectren übereinstimmend mit der Zeichnung von Stokes (Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, Tab. I) als ein breiter Schatten; die Photographie des Glasspectrum bei einer Lichteinwirkung von 10 und 45 Sekunden zeigt uns aber diesen Schatten in fünf deutlich getrennten Linien aufgelöst.

Mit *M* wird eine Gruppe von 4 Streifen bezeichnet, welche sich übereinstimmend mit der Zeichnung von Stokes auf der Photographie der Glasspectren bei 4, 10 und 15 Sekunden Lichteinwirkung und in den Quarzspectren Platte I finden. In den Quarzspectren der Platte II sind sie kaum mehr als einzelne Streifen zu unterscheiden, obgleich die Position noch deutlich zu erkennen ist.

N, ein auffallend heller Streif, auf welchen nach der von *H* abgewendeten Seite hin zwei starke, auf der andern Seite aber vier schwächere dunkle Streifen folgen. Diese Gruppe ist auf Platte II der Quarzspectra noch deutlich zu erkennen, wenn man auch nicht in allen die einzelnen dunklen Streifen derselben unterscheiden kann. In den Quarzspectren Platte I sind sie sehr deutlich und ebenso in den letzten der Glasspectra. Auch in der Zeichnung von Stokes findet man diese Gruppe.

Die von Esselbach (Pogg. Ann. Bd. XCVIII) mit *O* bezeichnete, im Vergleich zu den benachbarten sehr dunkle und ziemlich scharfe Linie, welche ich auch auf den Quarzspectren mit *O* bezeichnet habe, ist offenbar dieselbe, welche Stokes mit *p* bezeichnet hat.

Die von Esselbach mit *P*, *Q*, *R* und *S* bezeichneten Streifen finden sich nicht mehr auf der Zeichnung von Stokes, dagegen finden sie sich in den Quarzspectren der Platte II.

P wird durch zwei ziemlich nahe stehende und scharfe Linien gebildet. — *Q* ist durch zwei dunkle Streifen gebildet, welche noch breiter sind und noch weiter von ein-

ander abstehen als die Streifen *H*. — *R* ist eine der Gruppe *Q* ganz ähnliche. Zwischen *Q* und *R* zeigen die beiden letzten Spectra der Tab. II noch 4 weitere dunkle Streifen. — *S* läfst sich nicht mehr mit Sicherheit charakterisiren.

Um die Lage dieser Linien im Quarzspectrum genauer zu fixiren, will ich den Abstand angeben von der Mitte einer jeden Liniengruppe bis zur Mitte zwischen den beiden Streifen *H*.

Nehmen wir die Entfernung der beiden Streifen *H*, d. h. die Entfernung von der Mitte des einen dunklen Streifens bis zur Mitte des andern, als Einheit, so ist die Entfernung von der Mittellinie der *H*-Gruppe bis zur Mittellinie von

$L = 3{,}52$	$P = 21{,}80$
$M = 6{,}82$	$Q = 26{,}11$
$N = 11{,}36$	$R = 33{,}33$
$O = 17{,}63$	

dabei ist angenommen:

für die Mittellinie von *L* die Mitte des breiten Schattens, welche im Glasspectrum in fünf einzelne Streifen aufgelöst erscheint; — für die Mittellinie von *M* die Mitte zwischen dem zweiten und dritten der vier Streifen, welche diese Gruppe bilden; — für die Mitte von *N* die Mittellinie des hellen Streifens, welcher die Gruppe charakterisirt; — für die Mittellinie *P* die Mitte zwischen den beiden *P*-Streifen; — für die Mittellinie von *Q* und für die Mittellinie von *R* die Mitte des hellen Streifens, welche diese Partien aus zeichnen.

Auffallend ist es, dafs die chemische Wirkung des Lichtes ganz nahe beim Streifen *G* gegen *F* hin so plötzlich aufhört; die photographirten Glasspectren erscheinen hier förmlich abgeschnitten, während bei den Quarzspectren sich an die scharfe Gränze der stärksten Lichtwirkung noch ein Streifen schwacher Lichteinwirkung ansetzt, der sich bei 8 und 16 Sekunden selbst bis *F* fortsetzt. Dieser Unterschied liegt aber gewifs nicht darin, dafs man das eine Mal ein Glas- das andere Mal ein Quarzprisma anwandte, sondern lediglich darin, dafs das Collodium, welches zur Photogra-

phie der Quarzspectren angewandt worden war, etwas *Brom* enthielt, was bei dem für die Glasspectren angewandten Collodium nicht der Fall war. Es scheint also, dafs der Bromgehalt des Collodiums die Einwirkung der weniger brechbaren Strahlen befördert.

Eine sehr sonderbare Erscheinung zeigt sich, wenn man eine bromhaltige Collodiumschicht 45 bis 60 Sekunden lang dem Licht des Spectrums aussetzt. Es bildet sich alsdann zwischen den *F* und *G* eine nebelartige Erweiterung des Spectrums, welche ich in keiner Weise zu erklären vermag. Dieser Auswuchs ist auf einer dritten Tafel photographirter Quarzspectren zu sehen, auf welcher übrigens die Fraunhofer'schen Linien des ultraviolletten Spectrums ziemlich verwaschen erscheinen. Von irgend einer zufälligen Ursache kann diese Ausbreitung nicht herrühren, denn als ich im Frühjahr 1855 mit Hrn. Prof. v. Babo mit ganz anderen Apparaten und bei ganz anderer Aufstellung Versuche über die Photographie des Spectrums anstellte, zeigte sich dieselbe Erscheinung noch weit stärker und zwar genau an derselben Stelle, wie jetzt bei der Photographie der Quarzspectra [1]).

1) Die verschiedenen oben besprochenen Spectra sind direct durch den Hrn. Hof-Photographen Theodor Hase oder durch die Buchhandlung von Diernfellner zu Freiburg i. B. oder endlich durch Hrn. Joh. Val. Albert Sohn in Frankfurt a. M. zu beziehen und zwar:

1) Die Tafel mit 5 Glasspectren zu 1 Thaler 10 Sgr.
2) Die Tab. I der Quarzspectra (2 Spectra enthaltend) zu 1 Thaler.
3) Die Tab. II der Quarzspectra (5 Spectra enthaltend) zu 1 Thaler.
4) Die Tab. III der Quarzspectra (5 Spectra enthaltend, von welchen die beiden letzten den oben besprochenen Nebel zeigen) zu 1 Thaler.

XVI. *Ueber die Brechbarkeit der ultravioletten Strahlen, beobachtet mit verschiedenen Prismen von Quarz; vom Fürsten zu Salm-Horstmar.*

Bei Versuchen über den grofsen Unterschied in der Länge des Spectrums der jenseits-violetten Strahlen, wie er zwischen Prismen von Glas und guten Prismen von Bergkrystall besteht, fand ich bei meinen sehr gut geschliffenen Prismen von Bergkrystall, dafs sie den erwarteten Dienst nicht leisteten, indem das damit auf Fluorescenzpapieren erhaltene Spectrum *nicht* merklich länger war als durch Prismen von Glas. Bei genauerer Untersuchung dieser Quarzprismen fand ich, dafs wenn eine verticale Fenstersprosse, bei schräger Beleuchtung, so durch das Prisma betrachtet wurde, dafs die horizontal gehaltene brechende Kante nach unten lag, die verticale Fenstersprosse, eine deutlich *wellenförmige* Linie bildete, was noch viel deutlicher wurde, wenn das Auge zugleich durch ein Nichol sah, bei dessen Drehung die verschiedensten Farben sich zeigten. Die Quarzmasse war also *nicht* homogen, sie bestand aus Theilen verschiedener Brechbarkeit und Theilen deren Krystallaxen anders lagen, oder im selben Krystall kleine Krystalle von allotropischer Kieselerde, denn ich besitze einen Bergkrystall auf dessen gut geschliffener Fläche sich deutlich sehen läfst, dafs gewisse Stellen mehr vom Schliff angegriffen werden, also *weicher* sind als andere Stellen, und sie eine bestimmte Figur haben.

Nun ist es aber doch sehr auffallend, dafs das Spectrum der *sichtbaren* Strahlen alle Farben in regelmäfsiger Folge zeigte, die brechbarsten Strahlen aber eine Ausnahme machten, so dafs dieser Qusrz sich verhielt wie Glas. Warum verhielten sich hier die brechbarsten Strahlen anders?

Für mich ist es ein Räthsel und ich wollte die HH. Physiker und Mineralogen nur auf diesen Gegenstand aufmerksam machen. Man sagt beim Glas: diese Strahlen ge-

hen nicht durch, sie werden absorbirt, und das kann man auch von diesem Bergkrystall sagen; aber warum gehen sie durch den andern Bergkrystall? und werden von ihm richtig gebrochen, mit so grofser Verlängerung des Spectrums.

XVII. *Photographie des Unsichtbaren.*

(Aus d. *Cosmos Vol. XV, p.* 521.)

Auf der im September vorigen Jahres (1859) zu Aberdeen abgehaltenen Versammlung brittischer Naturforscher zeigte Hr. Dr. Gladstone folgenden höchst auffallenden Versuch.

Auf weifses Papier hatte er mit einer Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin einige Schriftzüge und Zeichnungen gemacht. Das Auge konnte durchaus nichts erkennen. Um dahin zu gelangen, hätte man das Papier mit einem fluorescirenden Lichte beleuchten müssen, z. B. mit elektrischem Lichte, das durch ein violettes Glas gegangen. Hr. Gladstone stellte nun sein Papier vor der *Camera obscura* auf, nachdem er ein Stückchen auf gewöhnliche Weise beschriebenes Papier daran geklebt, um es in den Brennpunkt bringen zu können. Das Auge erblickte auf dem matten Glase dieses Instruments durchaus nichts; dasselbe wurde nun fortgenommen und statt seiner eine collodionirte Platte eingesetzt. Nachdem sie dem von dem weifsen Papier reflectirtem Lichte eine sehr kurze Zeit ausgesetzt gewesen, wurde sie behandelt, wie man die Platten der gewöhnlichen Photographien zu behandeln pflegt; da sah man dann zu seiner angenehmen Ueberraschung ein deutliches Bild von Schriftzügen und Zeichnungen. Activer als die von dem blofsen Papier ausgesandten Strahlen, hatten die fluorescirenden Strahlen des schwefelsauren Chinins ein deutliches Bild hervorgerufen [1]).

1) Diefs ist ein Irrthum, der auch in der folgenden Lieferung des Cosmos berichtigt wird. Die vom schwefelsauren Chinin ausgehenden Strahlen

Mit einer verdünnten Lösung von Chlorophyll wiederholt, gelang der Versuch ebenfalls vollkommen. Um seine fluorescirende Chlorophyll-Lösung zu bereiten, nimmt Hr. Gladstone einfach Theeblätter, die er erst mit heifsem Wasser bis zur völligen Entziehung ihres Farbstoffs erschöpft, und darauf einige Stunden mit Alkohol behandelt. Dadurch erhält er eine kaum gefärbte, und, auf Papier ausgestrichen, kaum sichtbare Lösung, die dennoch im hohen Grade fluorescirend ist. Hr. Gladstone bemerkt, dafs sich sein niedlicher Versuch unendlich abändern lasse; dafs man, statt ein Bild von einem unsichtbaren Papier zu erhalten, farbige Papiere so zubereiten könne, dafs das photographische Bild absolut das umgekehrte von dem optischen sey.

XVIII. *Ueber eine Methode, zu untersuchen, ob die Bewegung des brechenden Körpers einen Einflufs habe auf das Polarisationsazimut des gebrochenen Strahls; von Hrn. H. Fizeau.*

(*Compt. rend. T. XLIX, p.* 717.)

Das Daseyn des Lichtäthers scheint gegenwärtig so wohl festgestellt, und die Rolle, welche dieses überall verbreitete

sind nicht activer, sondern weniger activ als die, welche das blofse Papier reflectirt; denn die Schriftzüge auf der Glasplatte erscheinen weifs auf schwarzem Grunde. Ich kann diefs aus eigener Erfahrung bezeugen, da Hr. Lipowitz hieselbst den Gladstone'schen Versuch wiederholt und die Güte gehabt hat, mir das Product desselben zu zeigen. Hr. Lipowitz hat dasselbe Resultat auch mit Aesculinlösung erhalten. Es scheint sogar, als sey letztere wirksamer als die des schwefelsauren Chinins; denn ein Papier, welches ich mit beiden Lösungen beschrieben, und darauf einem Photographen zum Copiren übergeben hatte, gab bei vier Versuchen, unter verschiedener Ausstellungszeit, immer nur von der Aesculinschrift ein Bild auf der Glasplatte. P.

Wesen in der Natur spielen kann, so wichtig zu seyn, dafs man sich wundern mufs über die kleine Anzahl bekannter Erscheinungen, in welchen es sich mit Sicherheit offenbart. Es läfst sich indefs voraussehen, dafs die gröfsten Fortschritte der physikalischen Wissenschaften die wahrscheinliche Folge von Entdeckungen seyn werden, die nach und nach unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand erweitern. Mit diesem Gedanken habe ich verschiedene Untersuchungen vorgenommen, die speciell auf das oben bezeichnete Ziel gerichtet waren. Die ersten positiven Resultate, zu welchen ich gelangte, waren Gegenstand einer Abhandlung, welche ich 1851 dem Urtheile der Akademie unterwarf. In dieser Abhandlung prüfte ich verschiedene Hypothesen, die über die Beziehung des Lichtäthers zu sich bewegenden Körpern gemacht waren; ich zeigte darauf, dafs diese Hypothesen entscheidend auf die Probe gestellt werden können, wenn man die Lichtgeschwindigkeit in den Körpern bei Ruhe und bei Bewegung derselben mifst; endlich gab ich die Resultate von Versuchen, durch welche festgestellt werden konnte, dafs die Bewegung eines Körpers wirklich die Geschwindigkeit des darin sich fortpflanzenden Lichtes abändert. Indem ich nämlich Wasser durch eine der Arago'schen Doppelröhren mit Geschwindigkeit hindurchtrieb und die Interferenzfransen, welche die das bewegte Wasser durchlaufenden Strahlen bildeten, beobachtete, konnte ich diese Erscheinung feststellen und messen. [1])

Derselbe Versuch wurde mit einem gasigen Mittel, mit der Luft, angestellt, aber dabei war die Verschiebung unmerklich. In der Abhandlung habe ich die Gründe dieses negativen Resultats angegeben und gezeigt, dafs dasselbe der geringen Dichte des Mediums zugeschrieben werden mufs und keineswegs der beim Wasser beobachteten Thatsache widerspricht.

Um die Resultate dieser Untersuchungen zu vervollständigen und zu erweitern, war es wichtig, einen starren Körper in gleicher Beziehung zu studiren, um zu ermitteln, ob

1) Ann. Ergänzbd. III, S. 457. (P.)

sich auch darin das Licht mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen würde, wenn er in Ruhe oder Bewegung ist. Zu diesem Behufe sind die Versuche unternommen, die ich jetzt in der neuen Abhandlung dem Urtheile der Akademie unterwerfe.

Was die Beobachtungsweise betrifft, so konnte die früher bei der Luft und dem Wasser angewandte wohl auf andere Gase und Flüssigkeit angewandt werden, nicht aber auf starre Körper. Ich mufste also eine andere Methode anwenden. Folgendes sind die Principien, auf welche sie gegründet ist. Man weifs seit langer Zeit aus den Untersuchungen von Malus, von Biot und von Brewster, dafs wenn ein polarisirter Lichtstrahl durch eine geneigte Glasplatte geht, die Polarisationsebene im Allgemeinen beim durchgelassenen Strahl nicht dieselbe ist wie beim einfallenden. Unter dem Einflufs der zwei an den beiden Oberflächen der Platte erzeugten Refractionen erleidet die ursprüngliche Polarisationsebene eine gewisse Drehung, deren Werth zugleich abhängt: 1) von der Neigung des Strahls gegen die Glasplatte oder dem Einfallswinkel, 2) von dem Azimut der ursprünglichen Polarisationsebene, bezogen auf die Refractionsebene, und 3) von dem Refractionsindex der Substanz der Platte.

Besonders der Einflufs des Refractionsindexes ist es, der hier in Betracht kommt. Bei gleichem Einfallswinkel und gleichem Azimut ist die Drehung desto gröfser, je stärker der Refractionsindex der Substanz der Platte ist; und da der Refractionsindex eines Körpers umgekehrt proportional ist der Lichtgeschwindigkeit in demselben, so folgt, dafs der Werth der Drehung bedingt wird von der Geschwindigkeit, mit welcher sich das Licht in der betrachteten Substanz fortpflanzt, die Drehung desto gröfser ist, je geringer die Geschwindigkeit des Lichts. Wenn also durch irgend eine Ursache die Lichtgeschwindigkeit im Innern der Substanz eine Veränderung erfährt, so läfst sich voraussetzen, dafs die Drehung eine entsprechende Veränderung erleiden werde, und das Studium der Geschwindigkeit des Lichts wird so-

mit zurückgeführt auf die Beobachtung einer leicht nachzuweisenden Erscheinung, nämlich der Drehung der Polarisationsebene.

Untersuchen wir nun, wie dieses Princip angewandt werden könne auf die kleinen Geschwindigkeits-Veränderungen, welche das Licht bei seinem Durchgange durch einen starren, in Bewegung begriffenen Körper zu erleiden vermag.

Vor Allem schien die Bestimmung nothwendig: *welche Veränderung der Werth der Drehung durch eine Vergröfserung oder Verringerung des Brechungsindexes erleiden würde.* Directe und vergleichende Messungen der Refractionsindexe und der Drehungen sind, für Flint- und gemeines Glas in der Abhandlung beigebracht; sie zeigen, dafs wenn der Index um einen kleinen Bruch zunimmt, die Drehung um einen $4\frac{1}{2}$ Mal gröfseren Bruch wächst.

Suchen wir nun, *welche Geschwindigkeits-Veränderung wir einem Lichtstrahl im Innern eines Glases beilegen können, wenn wir dieses als in Bewegung voraussetzen.*

Obgleich noch kein positiver Versuch die Frage entschieden hat, so berechtigen doch die gröfsten Wahrscheinlichkeiten zu der Voraussetzung, dafs die Bewegung des Glases bei dem inneren Lichtstrahl eine analoge Geschwindigkeitsänderung hervorbringen müsse, wie sie für das Wasser durch die Erfahrung nachgewiesen ist, und dafs diese Veränderung bei dem einen wie bei dem anderen Mittel gemäfs einer Hypothese geschehe, welche Fresnel als die geeignetste erdacht hat, um zugleich das astronomische Phänomen der Bradley'schen Aberration und den negativen Versuch von Arago über die Brechung des Sternenlichts in einem Glasprisma zu erklären: eine Brechung, welche nach der Voraussetzung dieses grofsen Physikers durch die Umlaufsbewegung der Erde abgeändert werden müfste, welche aber die Erfahrung als vollkommen constant erwiesen hat.

Man ist also berechtigt, die Fresnel'sche Formel anzuwenden, um zu sehen, wie grofs die Geschwindig-

keits-Veränderung ist, welche der Strahl im Innern des Glases unter dem Einflufs der Bewegung dieses erleiden kann.

Die gröfste Geschwindigkeit, welche wir einem Körper bei unseren Versuchen zu ertheilen im Stande sind, ist sicher die Geschwindigkeit der Umlaufsbewegung der Erde, eine Geschwindigkeit, die unser Verstand kaum zu fassen vermag, da sie nicht weniger als 31000 Meter pro Sekunde beträgt. Diese Bewegung, welche sich unserem Auge entzieht, weil wir und alle uns umgebenden Gegenstände gleichzeitig mit derselben begabt sind, geschieht in einer Richtung, welche sich für unsere Instrumente, sowohl mit den Jahreszeiten als mit den Tagesstunden, unaufhörlich verändert, aber immer leicht zu bestimmen ist. Zur Zeit der Sonnenwenden z. B. ist diese Richtung horizontal und, um Mittag, von Ost nach West, so dafs unter diesen Umständen eine Glasplatte, welchen einen von Westen kommenden Strahl empfängt, betrachtet werden mufs, als bewege sie sich wirklich mit einer Geschwindigkeit von 31000 Metern pro Sekunde in einer der Fortpflanzung des Lichts entgegengesetzten Richtung. Kommt dagegen der einfallende Strahl von Osten, so mufs die Platte angesehen werden, als bewege sie sich mit derselben Geschwindigkeit in gleicher Richtung wie das Licht.

Was für das Glas die Aenderung der Drehung betrifft, die einer durch die Bewegung der Erde hervorgebrachten Aenderung der Geschwindigkeit des Strahls entspricht, so führt die in der Abhandlung entwickelte Rechnung zu der Annahme, dafs die Drehung, welche durch das Glas unter dem Einflufs der jährlichen Bewegung, betrachtet in ihren beiden entgegengesetzten Richtungen, hervorgebracht wird, eine wahrscheinliche Aenderung von $\frac{1}{1500}$ erleidet.

Mittel, den gebrochenen Strahl durch Glassäulen zu isoliren. — Die ersten Versuche bezweckten den gebrochenen Strahl vollkommen zu isoliren, da er unter den übrigen an den Glasflächen reflectirten Strahlen allein beobachtet zu werden braucht. Minutiöse Vorrichtungen wurden als nothwendig erkannt, um den directen Strahl vollkommen zu

isoliren und ihm zugleich eine mit seiner ursprünglichen Richtung fast parallele zu bewahren.

Optische Vorrichtung zur Beobachtung der Drehungen.

Dieser in der Abhandlung beschriebene Apparat erlaubt, in die Bahn eines polarisirten parallelen Lichtbündels, dessen ursprüngliche Polarisationsebene durch einen getheilten Kreis bestimmt worden, eine Reihe Gassäulen zu bringen und die durch Wirkung dieser Säulen hervorgebrachte Drehung der Ebene mittelst eines zweckmäfsigen Zerlegers zu messen. Der Apparat kann in verschiedene Richtungen gebracht werden, um so den Einflufs der Bewegung der Erde auf die Erscheinungen studiren zu können.

Damit man die zweifache Beobachtung bequem und rasch anstellen könne, sind zuvor zwei Spiegel angebracht, einer im Osten und der andere im Westen des Instruments; und mittelst eines Heliostaten schickt man ein Bündel Sonnenlicht abwechselnd auf den einen oder den andern dieser Spiegel, von welchen es auf das Instrument reflectirt wird.

Die Schwierigkeiten, die aus der Härtung (*trempe*) der Gläser entspringen, sind gröfser als man bisher in dergleichen Untersuchungen angetroffen hat. Es wurde eine bedeutende Anzahl von Glasstücken verschiedener Herkunft und verschiedener Natur mit Sorgfalt untersucht, aber keins derselben ganz frei von Härtung befunden. Man versuchte diese Glasstücke auf verschiedene Weise anzulassen, allein es gelang nur die Härtung zu verringern, nicht sie zu zerstören. Es wurden Gläser aus verschiedenen Hütten versucht, aber ohne vollständigeren Erfolg. Ungeachtet dieser Erfolglosigkeit ist es jedoch erlaubt zu hoffen, dafs neue Versuche, mit Ausdauer angestellt, die Hebung dieser Schwierigkeit künftig gestatten werden.

Durch Anwendung von Compensationskunstgriffen und durch Benutzung der merkwürdigen Eigenschaft der Glassäulen, für gewisse Azimute die Veränderungen der Drehung zu vergröfsern, gelang es indefs, mit noch unvollkommnen Gläsern, mehre Säulen-Vorrichtungen herzustellen,

mittelst deren die in den folgenden Tafeln aufgeführten Versuche gemacht werden konnten.

Vorrichtung *A*.

Tag	Zahl der Beobachtungen gen Ost	Zahl der Beobachtungen gen West	Ueberschuſs d. Drehung für d. Richtung West	Mittlere Stunde
Juni 2	11	18	33′	4h m [1])
3	34	32	45	2 30
4	54	57	60	12
5	46	55	66	12
6	15	15	90	11 30
	15	15	20	1 45
	20	20	23	4
7	15	15	53	11 30
8	25	25	38	2 30
9	30	27	25	3 30
13	30	31	54	12
15	17	19	73	1
	20	22	8	4
16	12	13	89	11 45 [2])
	12	15	75	2 15
	21	18	61	4
20	17	21	42	3
21	27	29	57	12 15 [3])
	21	15	31	4
24	40	41	46	12 15
	20	22	— 7	4 [4])
27	10	10	53½	1 30 [5])
	10	10	37	3
	10	10	23½	4
28	11	12	60	12
30	20	20	32	2 30
Juli 1	26	23	53½	12 45
2	24	20	49	11 30 [6])
	15	15	23½	4

1) Berechneter Ueberschuſs, Sonnenwende, Mittag, 45′ bis 65′.

2) In diese drei Reihen führte man, durch Neigen der Drehungsaxe, absichtlich einen constanten Fehler ein, um den Einfluſs der Stunde in den verschiedenen Umständen der vorhergehenden zu beobachten.

3) Von dieser Reihe ab fügte man dem Apparat ein Hülfsfernrohr hinzu, bestimmt dazu, sich von der Einerleiheit der Richtung des Strahls in den beiden Stellungen des Apparats zu versichern.

4) Umgekehrter Ueberschuſs d. h. für die Ost-Richtung.

5) Von dieser Reihe ab ist der Apparat verstärkt durch zwei angekittete lange Glasröhren, um Biegungen zu verhüten.

6) Ein Lothfaden ist dem Apparat hinzugefügt, um die Axe vertical zu halten und Biegungen zu verhüten.

Tag	Zahl der Beobachtungen gen Ost	Zahl der Beobachtungen gen West	Ueberschuſs d. Drehung für d. Richtung West	Mittlere Stunde	
				$11^h 15^m$	
3	25	15	39′	4	
	15	15	19′		
Juli 4	10	10	39	1	
	16	16	9½	4	
5	10	20	56½	1	1)
	10	10	26	3	
6	20	20	55½	12 15	
	10	10	25	2 30	
	10	10	23½	3 45	
7	10	15	47	2 30	
	10	14	30	4	
8	10	20	62	11 15	2)
	10	20	50	12 45	
	11	12	43	2 45	
	10	10	19	4	
9	8	8	55½	10 45	3)
	10	10	59	12 30	
	10	10	43	2 45	
	10	10	26	4	
11	10	10	44	10 30	
	10	10	59	12 30	
	14	14	28	4	4
12	10	10	59	1	
	10	10	27	4	
13	16	16	50	12 30	
	14	14	31	4	
14	10	10	43	1	5)
	10	10	42	2	
	10	10	3	3 45	
15	10	10	59	12 15	

1) Da einer der Spiegel (der östliche) schadhaft zu seyn schien, so wurde der andere in zwei Stücke zerschnitten, das eine für Ost, das zweite für West.

2) Verbesserung der Bilder durch eine kleine Aenderung in der Richtung des Strahls und durch Zusatz eines Schirms.

3) Abwechselnde Beobachtungen von zwei zu zwei, um den Einfluſs der Temperaturveränderungen zu verringern.

4) Die Reihe um 4^h mit besonderen Vorsichtsmaaſsregeln gemacht.

5) Am 14. kehrte man die Lage der Spiegel um; durch Wirkung der Wärme auf die Korke ist eine der Säulen wackelig geworden.

Vorrichtung *B*.

Tag	Zahl der Beobachtungen gen Ost	Zahl der Beobachtungen gen West	Ueberschufs d. Drehung für d. Richtung West	Mittlere Stunde
Sept. 18	11	13	81′	3h [1])
20	14	18	139	2
24	16	16	128	1 15 [2])
Oct. 5	10	10	120	1 30
6	8	4	155	2 45 [3])

Vorrichtung *C*.

Oct. 17	15	15	55′	1h 30′ [4])
17	13	23	30	2 45
22	12	11	38	2 15 [5])
17	17	18	32	2 [6])
24	23	25	45	2 [7])

Diefs ist die Gesammtheit der bis jetzt erhaltenen Resultate; ich habe sie sämmtlich mitgetheilt bis auf einige Reihen, die offenbar fehlerhaft waren, entweder durch zufällige Umstände oder weil Wolken verhinderten, eine hinlängliche Zahl von Beobachtungen zu machen.

Die Messungen wurden übrigens möglichst vervielfältigt (ihre Gesammtzahl steigt über 2000), damit die Mittelwerthe besser von allen Unsicherheitsquellen befreit seyen.

Bei den erhaltenen Zahlen ist Tag und mittlere Beobachtungsstunde angegeben; um sie direct vergleichbar zu machen, hätte man sie auf denselben Tag und dieselbe Stunde reduciren müssen. Dazu fehlte es mir bis jetzt an Zeit, allein man kann schon bis jetzt einige Folgerungen aus der Gesammtheit dieser Bestimmungen herleiten.

1) (Berechneter Ueberschufs, Mittags, Sonnenwende, 120′ bis 140′.)
2) Spiegel des Heliostaten ersetzt durch ein total reflectirendes Prisma. Beobachtungen gemacht mit einem gelben Glase.
3) Dispersion der Farben - Ebenen compensirt durch eine Flasche mit Citronenöl.
4) (Berechneter Ueberschufs, Mittags, Sonnenwende, 50′ bis 60′.)
5) und 6) Polarisationsazimut in einer ungünstigen Lage.
7) Andere Lage des Polarisationsazimut.

1. Die durch die geneigten Glassäulen bewirkten Drehungen der Polarisationsebene sind beständig gröfser, wenn der Apparat gen Westen, als wenn er gen Osten gerichtet ist, sobald die Beobachtung zur Mittagszeit gemacht wird.

2. Der beobachtete Ueberschufs der Drehung scheint entschieden um Mittag zur Zeit der Sonnenwende am gröfsten zu seyn. Er ist vor und nach dieser Stunde kleiner, und um 4 Uhr wenig merklich.

3. Die aus den verschiedenen Beobachtungsreihen abgeleiteten Zahlenwerthe zeigen beträchtliche Unterschiede, deren Ursachen sich nur vermuthen, aber noch nicht mit Sicherheit angeben lassen.

4. Die Werthe dieses Drehungs-Ueberschusses, berechnet mittelst Schlufsfolgen, wodurch man suchte den Einflufs der Umlaufsbewegung der Erde zu berücksichtigen, stimmen ziemlich angenähert mit den meisten der aus der Beobachtung abgeleiteten Zahlen.

5. Durch Betrachtung und Erfahrung wird man dahin geführt, es als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dafs das Polarisationsazimut des gebrochenen Strahls wirklich durch die Bewegung des brechenden Mittels abgeändert werde, und dafs die Umlaufsbewegung der Erde einen Einflufs dieser Art auf die Drehungen ausübe, welche geneigte Glassäulen im polarisirten Licht hervorbringen.

Diese Versuche sollen fortgesetzt werden mittelst eines schon in Arbeit genommenen Apparats, der so eingerichtet ist, dafs man sie in der ganzen Entwicklung, welche die Wichtigkeit des Gegenstandes erheischt, verfolgen kann.

XIX. *Ueber die Versuche des Hrn. Fizeau, beobachtet unter dem Gesichtspunkt der Fortbewegung des Sonnensystems; von Hrn. Faye.*

(*Compt. rend. T. XLIX, p.* 870.)

Die neueren Untersuchungen des Hrn. Fizeau [1]) berühren eine der interessantesten Fragen über das Weltgebäude zu nahe, als dafs ich mich nicht verpflichtet fühlen sollte, sie mit Sorgfalt zu studiren. Ich wage zu hoffen, dafs die Resultate dieser Prüfung die Aufmerksamkeit der Akademie und auch die des Verfassers verdienen werden.

Man ist zu folgenden Schlüssen berechtigt. Wenn die Versuche des Hrn. Fizeau wirklich die Genauigkeit besitzen, welche sie zu haben scheinen, so ist die Bewegung gegen das Sternbild des Hercules, welche die Astronomen dem Sonnensystem beilegen, nicht vorhanden. Wenn dagegen die astronomischen Bestimmungen dieser Bewegung gegründet sind, so mufs man annehmen, dafs die Versuche des gelehrten Physikers mit einem systematischen Fehler behaftet seyen oder seine Theorie irgend einen wichtigen Mangel einschliefse.

Folgendes ist der Gang, den ich eingeschlagen habe. Ich berechnete die Geschwindigkeit der Erde, gerichtet für einen bestimmten Augenblick nach der Linie Ost-West, mittelst der Formel:

$$v \cos d \cos(\vartheta - 90^\circ - a) + V \cos D \cos(\vartheta - 90^\circ - A)$$

welche zurückkommt auf

$$v \cos d \sin(\vartheta - a) + V \cos D \sin(\vartheta - A)$$

und in welcher bezeichnet: ϑ die Sternzeit der Beobachtung, v und V die Geschwindigkeiten der Erde in Folge ihres jährlichen Umlaufs und der Fortbewegung des Sonnensystems, endlich a und d, A und D Rectascension und Declination der Punkte, gegen welche diese Bewegungen in dem Augenblicke ϑ gerichtet sind. Von diesem Aus-

1) Die im vorhergehenden Aufsatz.

druck müfste man 300 Meter abziehen, wenn man die Geschwindigkeit der täglichen Rotation zu Paris in Rechnung ziehen wollte.

Die Werthe von v, ϑ, a und d ergeben sich leicht aus der *Connaissance des Temps*. Was V, A und D betrifft, so nehme ich die von HH. Otto Struve und Peters gegebenen Werthe, nämlich für 1859:

$A = 259^\circ\, 45'$ $D = +34^\circ\, 33'$ $V = 7894^{mm}$ pro Sek.

Die hiernach berechnete Geschwindigkeit ist diejenige, mit welcher der Apparat des Beobachters in Richtung von West nach Ost vermöge wirklicher in der Astronomie bekannter Bewegungen begabt ist; und diese mufs sich mit der Geschwindigkeit des Lichtes combiniren [1]).

Zuvörderst mufste man durch die Versuche selbst die mittlere Ablenkung bestimmen, welche einer gegebenen Geschwindigkeit entspricht. Durch die Messungen gegen Mittag am 4. Juni, am 11., 12., 13. Juli und am 24. October [2]) fand ich sonach im Mittel 54',6 für 25500 Meter. Mit dieser Angabe jede Beobachtung wiederum berechnend, um die

1) Ich darf hier nicht voraussetzen lassen, dafs der Verfasser dieser Versuche die Geschwindigkeit der Fortbewegung des Sonnensystems habe vernachlässigen wollen. Im Gegentheil war die Verification dieses Phänomens eine seiner vorzüglichsten Beschäftigungen vorher, wie es mehre unserer Collegen wissen, welche die Entwürfe und Arbeiten des Verfassers kannten. Wenn er dennoch in den *Comptes rendus* nicht davon spricht, so rührt es daher, dafs, seiner Ansicht nach, die Apparate noch nicht die nöthige Vollkommenheit besafsen, um Gröfsen dieser Ordnung zur Evidenz zu bringen, deren Einflufs übrigens Mittags zur Zeit der Sonnenwenden fast Null ist. Allein selbst zur Zeit der Sonnenwenden äufsert sich dieser Einflufs von Stunde zu Stunde in Folge der täglichen Bewegung und diefs veranlafste mich, wie man sehen wird, die um 4^h Abends angestellten Beobachtungen zu untersuchen.

2) Die Gründe zu dieser Wahl sind einfach. Indem ich die weitest abständigen Beobachtungen nahm, wollte ich mich überzeugen, ob die Angaben der Apparate sich mit der Zeit veränderten oder nicht. Ich nahm daher die äufsersten Tage, welche zugleich den zahlreichsten Messungen entsprachen. Was die Beobachtungen um 4 Uhr betrifft, so begnügte ich mich mit denen, welche der Verfasser als mit besonderen Vorsichtsmaafsregeln angestellt bezeichnete. Siehe die Anmerkung S. 173.

Uebereinstimmung des Mittelwerths mit den einzelnen Bestimmungen zu beurtheilen, bildete ich folgende Tafel.

Zeit	Geschwindigkeit Meter	Ablenkung berechnet	Ablenkung beobachtet	Unterschied
4 Juni 0^h	30200	65′	60′	+5′
11 Juli 0 30′	25500	55	59	—4
12 » 1	23900	51	59	—8
13 » 0 30′	25300	54	50	+4
23 Oct. 2	22600	48	45	+3

Allein die Beobachtungen um 4 Uhr sind weit entfernt, mit denen um Mittag zu stimmen. Diefs erhellt aus der Berechnung derjenigen vom 11., 12. und 13. Juli, welche mit besonderer Sorgfalt angestellt wurden.

Zeit	Geschwindigkeit Meter	Ablenkung berechnet	Ablenkung beobachtet	Unterschied
11 Juli 4^h	7600	16′	28′	—12′
12 » 4^h	7500	16	27	—11
13 » 4^h	7500	16	31	—15

Offenbar herrscht hier irgend ein regelmäfsiger Einflufs, dessen Erklärung man aufsuchen mufs. Die ausgeführten Rechnungen weisen es selber nach. Es ist das zweite Glied der Formel, welches die Geschwindigkeiten um 4 Uhr wenigstens um ein Drittel verringert; durch das erste Glied allein würden sie nur auf die Hälfte ihres Werthes zur Mittagszeit reducirt werden. Vernachlässigt man nämlich die Fortbewegung des Sonnensystems, die hier durch $V \cos D \sin(\vartheta - A)$ vorgestellt ist, so verschwindet die so auffallende Mifsstimmung, welche wir eben fanden, vollständig und die Beobachtungen zur Mittagszeit zeigen sogar eine gröfsere Uebereinstimmung. Verfährt man wie oben, so findet man, in diesem zweiten System, dafs die aus der ersten Gruppe abgeleitete mittlere Ablenkung von 54′,6 einer Geschwindigkeit von 28200 Meter pro Sekunde entspricht; darauf die einzelnen Beobachtungen wieder berechnend, erhält man folgende Tafel:

		Geschwindigkeit Meter	Berechnung	Beobachtung	Unterschied
Um Mittag	4 Juni	29400	57′	60′	—3′
	11 Juli	29400	57	59	—2
	12 »	28500	55	59	—4
	13 »	29400	57	50	+7
	24 Oct.	24500	48	45	+3
Um 4 Uhr	11 Juli	14100	27	28	—1
	12 »	14100	27	27	0
	13 »	14000	27	31	—4

Der Einklang ist vollständig; er giebt uns eine hohe Idee von der Genauigkeit, deren die Messungen des geschickten Physikers fähig sind [1]), und von der Wichtigkeit der Folgerung, die man daraus ableiten kann; allein es geht auch daraus hervor, wie ich schon zu Anfange sagte, dafs die Bewegung der Erde schon allein eine Ablenkung bewirkt, und dafs der Einflufs der allgemeinen Bewegung des Sonnensystems vollständig verschwindet.

Es wäre für mich unmöglich, die Apparate und die Methode des Hrn. Fizeau zu beurtheilen; das ist Sache der physikalischen Section. Ich begnüge mich hier mit dem, was die Astronomen über die andere Seite der Frage sagen können, über die Fortbewegung des Sonnensystems.

Dafs das Sonnensystem gegen einen ziemlich gut bestimmten Punkt des Hercules wandere, läfst sich wohl nicht in Zweifel ziehen. Seit Herschel erst graphisch, dann durch den Calcül, aus den eigenen Bewegungen einiger Sterne eine genäherte Lage dieses Punktes abgeleitet hat, haben bedeutende Arbeiten, gegründet auf eine sehr grofse Anzahl aufs Gerathewohl in der ganzen Ausdehnung des

1) Zieht man die Beobachtung vom 16. Juni in Rechnung, welche den Einflufs eines constanten, von irgend einer instrumentellen Unvollkommenheit herrührenden und den Messungen mehrerer Tage anhaftenden Fehler scharf zu bestimmen erlaubt, so kann man sich überzeugen, dafs man durch die übrigen Beobachtungen um Mittag und um vier Uhr zu denselben Resultaten gelangen würde. Von 17 Messungen dieser letzten Classe schienen mir nur 4 eine Ausnahme zu machen, und eine dieser vier, die vom 14. Juli, mufs wahrscheinlich noch wegen der Aufzeichnung verworfen werden.

nördlichen Himmels genommener Sterne übereinstimmende Resultate gegeben, wie man aus folgender Tafel ersehen kann.

	D		A		
Herschel	(245°	52′)	(49°	38′)	durch die 36 Fundamentalsterne (berechnet)
Argelander	259	52′	32	29	durch 560 Sterne mit starker Selbstbewegung
Lundahl	257	54	28	49	durch noch 147 Sterne mehr
Otto Struve	261	22	37	36	durch 400 Doppelsterne
Peters	259	35	34	34	
Mädler	261	39	39	54	durch 2163 beliebige Sterne
Galloway } Plana }	260	11	36	54	durch 81 südliche Sterne.

Was bei dieser letzten Bestimmung am merkwürdigsten ist, ist nicht die Uebereinstimmung des südlichen Himmels mit dem nördlichen, sondern der Umstand, dafs die von Hrn. Galloway angewandten Sterne (deren Berechnung von Hrn. Plana durchgesehen worden ist) von einem anderen Beobachter, Bradley, bestimmt worden sind.

Man weifs nämlich, dafs der bewundernswürdige Catalog von Bradley allen diesen Berechnungen zur ersten Grundlage gedient hat [1]), während die südlichen Sterne vor etwa einem Jahrhundert durch Lacaille am Cap der guten Hoffnung beobachtet wurden, wohin die Akademie diesen berühmten Astronomen gesandt hatte.

Offenbar mufs die Bewegung des Sonnensystems wohl ausgesprochen seyn, um für sie immer fast dasselbe zu finden durch so viele mannichfaltige Combinationen von Sternen aller Gröfse, die in den verschiedensten Gegenden des Himmels und in sehr ungleichen Abständen liegen, von Sternen endlich, deren Mehrzahl von den geschicktesten Astronomen zu einem ganz anderen Zweck und an den ent-

1) Man mufs die ersten Beobachtungen von Sir W. Herschel ausnehmen; diese beruhen auf etwa funfzig durch Römer und Tobias Mayer beobachteten Sternen.

gegengesetztesten Punkten der Erde beobachtet wurde [1]). Auch wird, als Hr. Otto Struve in einer von der K. Astronom. Gesellschaft zu London gekrönten Abhandlung die Gröfse dieser Bewegung bestimmte, indem er zeigte, dafs die Rectascensionen seiner vier hundert Doppelsterne übereinstimmend mit den Declinationen, unabweislich eine Correction dieser Ordnung forderten, sich Niemand über die angegebene Gröfse gewundert haben; es handelte sich nämlich um eine jährliche Verschiebung des Systems, die, gesehen aus dem Abstande von Sternen zweiter Gröfse, nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Bogensekunde umfassen, und unsere Sonne unter die Sterne mit sehr gewöhnlicher Eigenbewegung versetzen würde.

Noch in diesem Jahre (1859) hat Hr. Airy in den *Notices of the R. Astronomical Society* eine gründliche Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht, wobei er den Catalog von 1200 Sternen, die während 18 Jahre mit so vieler Sorgfalt auf der Sternwarte zu Greenwich beobachtet wurden, zum Grunde legt und einen ganz anderen Gang als seine Vorgänger einschlägt. Die Resultate dieser Arbeit sind:

$$A = 261^\circ\, 29'$$
$$D = +\ 24^\circ\, 44' - 143^\circ \times q$$
$$V = 1'',912 - 2'',90 \times q$$

Die Unbestimmte q (Ich lasse die auf eine kleine Unsicherheit der jährlichen Präcession bezüglichen Glieder fort) drückt den Effect der kleinen instrumentellen Fehler aus, mit denen die Bradley'schen Beobachtungen noch behaftet seyn können. Nach den Resultaten, die aus den südlichen Sternen Lacaille's abgeleitet sind, und nach der Art, wie dieser Einflufs auf die ältere Bestimmung der vorhergehenden Tafel wirken würde, läfst sich vermuthen, dafs der Werth von q sehr klein ist. So würde denn der von Hrn.

1) Die Wichtigkeit dieser Bemerkungen wird man leicht einsehen, wenn man erwägt, dafs der Himmel uns keineswegs ein absolut festes Sehzeichen darbietet, und dafs jegliche Bewegung zuletzt auf einen Stern oder eine Gruppe von Sternen bezogen wird.

Otto Struve bestimmte Werth (0",3392) von *V*, den ich benutzte, eher vergröfsert als verringert werden müssen.

Trotz dieser Beweggründe bin ich weit entfernt, mich gegen die Versuche des Hrn. Fizeau aussprechen zu wollen. Die Fortbewegung des Sonnensystems hat in der Astronomie durchaus nicht denselben Grad von Evidenz und Sicherheit wie die jährliche Bewegung der Erde. Und ich begnüge mich zu sagen, dafs der Widerspruch, dessen Daseyn ich nachgewiesen habe, mir scheint den ausgezeichneten Physiker veranlassen zu müssen, seine Theorie und seine Apparate specielleren Prüfungen zu unterwerfen.

XX. *Ueber einige Eigenschaften des Eises nahe bei seinem Schmelzpunkt; von Professor Forbes.*

(Mitgetheilt vom Verf. aus d. *Proceed. of the Roy. Soc. of Edinburgh.*)

Während des letzten Märzmonats (1858) machte ich über die Eigenschaften des Eises nahe bei seinem Schmelzpunkt einige Versuche mit besonderer Rücksicht auf diejenigen, welche Hr. Faraday im »*Athenaeum and Literary Gazette*« für Juni 1850 veröffentlicht hat, und auf welche später durch Dr. Tyndall und Hrn. Hurley die Aufmerksamkeit in Bezug auf die Gletscher-Erscheinungen hingelenkt worden ist.

Hrn. Faraday's Hauptthatsache, welche später mit dem Namen »Wiedergefrieren« (*Regelation*) belegt worden ist, besteht darin, dafs Eisstücke, dicht an einander gelegt, in einem Medium von über 32° F. zusammenfrieren, und dafs auch Flanell unter denselben Umständen anscheinend durch Gefrieren dem Eise anhaftet.

1. Diese Beobachtungen habe ich bestätigt. Allein ich habe auch gefunden, dafs Metalle am Eise festfrieren, wenn sie von diesem umgeben sind oder auf andere Weise ver-

hindert werden, Wärme zu reichlich durchzulassen. Als z. B. eine Säule von Schillingen in einem warmen Zimmer auf ein Stück Eis gelegt wurde, fand sich der unterste Schilling, nachdem er in das Eis gesunken war, festsitzend an demselben haftend.

2. Blofse *Berührung*, ohne *Druck*, ist hinreichend, diese Wirkung hervorzubringen. Zwei Eisplatten (*slabs of ice*), deren entsprechende Flächen leidlich eben gemacht worden, wurden in einem unbewohnten Zimmer mittelst eines horizontalen Glasstabes, der durch ein Loch in jeder Platte ging, vertical aufgehängt. Die Berührung der ebenen Flächen wurde durch zwei schwache Stücke einer Uhrfeder bewerkstelligt. Nach anderthalb Stunden war die Cohäsion so vollständig, dafs als die Platten gewaltsam zerbrochen wurden, viele Stücke (von 20 Quadratzoll und mehr in Fläche) vereinigt blieben. Die Vereinigung schien ganz so vollkommen wie bei anderen Versuchen, wo ähnliche Flächen durch Gewichte zusammengeprefst waren. Daraus schliefse ich, dafs die das »Wiedergefrieren« befördernde Wirkung des Drucks hauptsächlich oder alleinig von den gröfseren Contactflächen herrührt, die beim Formen (*moulding*) der Flächen an einander erhalten wird.

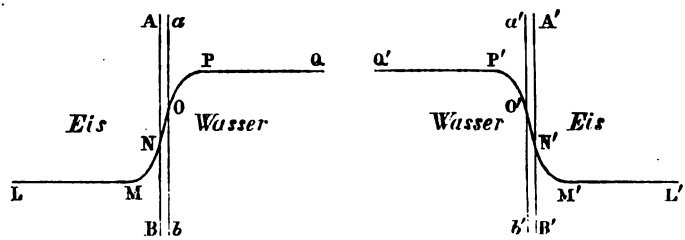
3. Starke Eismassen, die schon lange Zeit auf ungefrornem Wasser eines Fasses geschwommen hatten oder vier Tage lang in einem thauenden Zustand erhalten worden, zeigten, rasch zerstofsen, eine Temperatur von 0°,3F. unter dem wahren Gefrierpunkt, und zwar an empfindlichen Quecksilber- und Weingeist-Thermometern, die durch langes Eintauchen in bedeutende Massen von zerstofsenem Eise oder Schnee in thauendem Zustand sorgfältig geprüft worden waren.

4. Wasser, welches man hatte in einem Cylinder von mehren Zoll Länge, mit der Kugel eines Thermometers in seiner Axe, sorgfältig gefrieren, und dann allmählich aufthauen oder eine bedeutende Zeit in zerstofsenem Eise bei der Thautemperatur liegen lassen, zeigte ebenfalls entschie-

den eine Temperatur unter 32° F., ich glaube nicht weniger als 0°,35 F.

Vorstehende Resultate sind, glaube ich, alle durch die Annahme erklärlich, dafs Person's Ansicht von der allmählichen Liquefaction des Eises richtig ist [1]), oder dafs Eis allmählich latente Wärme absorbirt von einem Punkte ab, der sehr merklich niedriger ist als der Nullpunkt der Centesimalscale.

I. Diefs erklärt die permanent niedrige Temperatur im Innern des Eises



Sey *AB* die Oberfläche eines Eisblocks in Wasser von der sogenannten Frosttemperatur. Diese Temperatur sey bezeichnet durch das Niveau der Linie *QP* über einem willkührlichen Nullpunkt. *LM* sey in gleicher Weise die permanente, aber etwas niedrigere Temperatur im Innern des Eises. Der theils aus Wasser, theils aus Eis bestehende Raum *MNOP* hat eine von Punkt zu Punkt verschiedene Temperatur, wobei in dem Theile *NO* zwischen *AB* und *ab*, welcher der sogenannten physischen Oberfläche des Wassers entspricht, und aus »plastischem Eise« oder »zähem (*viscid*) Wasser« besteht, die schnellste Veränderung der örtlichen Temperatur stattfindet.

II. Ein solcher Temperaturzustand, obwohl in gewissem Sinne permanent, ist es nur durch eine Compensation der Effecte. Körper von verschiedener Temperatur können so nicht fortfahren ohne Interaction. Das Wasser *mufs* Wärme an das Eis abgeben, allein es spendet sie nur in einem unbedeutenden Thau an der Oberfläche, *welche daher ab-*

1) *Compt. rendus.* 1850, *Vol. XXX*, *p.* 526.

schmilzt (wastes) selbst in Wasser, welches man eiskalt nennt oder *die Temperatur einer von Eis eingeschlossenen Wassermasse hat* [1]).

Diese Abschmelzung (*waste*) ist noch zu beweisen, allein ich zweifle wenig an sie; denn sie wird bestätigt durch die abschmelzende Wirkung des auf der Oberfläche der Gletscher herabrinnenden Wassers, obwohl auch andere Umstände zu dieser Wirkung beitragen können.

III. Die Theorie erklärt das »Wiedergefrieren«. Denn es sey eine zweite Eisfläche $A'B'$ beinahe in physischen Contact mit der ersteren AB gebracht. Dann hat man eine doppelte Schicht von »zähem Wasser« isolirt zwischen zwei kälteren Eisflächen. Das frühere Gleichgewicht ist nun zerstört. Die Schichten $ABba$ und $A'B'b'a'$ werden durch die Wärme, welche ihnen das jenseitige vollkommne Wasser mittheilt, in einem flüssigen oder halbflüssigen Zustand erhalten. Diefs Wasser wird nun erneut und die besagte Schicht hat an beiden Seiten kälteres Eis. Sie giebt einen Theil ihrer sensiblen Wärme an die benachbarten, weniger warmen Schichten, und dadurch wird die intermediäre, im Uebergangszustand befindliche Wasserschicht zu mehr oder weniger vollkommnem Eise.

Selbst wenn die zweite Fläche nicht aus Eis bestände, wäre doch, sobald sie ein schlechter Leiter ist, der Effect theilweis derselbe. Denn der Wasserschicht würde einerseits

1) Ich neige zu dem Glauben, dafs Wasser unter diesen Umständen, obwohl von Eis umgeben, eine feste Temperatur haben könne, die höher ist als was man 32° F. nennt. Allein ich habe noch keine Gelegenheit gehabt, diese Vermuthung zu prüfen. — (Späterer Zusatz.) Meine Idee ist: dafs das Eindringen der Kälte aus dem umgebenden Eise ein sehr allmähliches »Wiedergefrieren« des das Eis berührenden Wassers hervorbringt, und dafs dabei das Innere des Wassers im Besitz seiner vollen Dosis latenter Wärme und auch einer wenig über 32° F. hinausgehenden Temperatur bleibt. Nach einem ähnlichen Raisonnement, würde eine kleine Eismasse, die von einer gröfseren Wassermasse eingeschlossen ist, ihre eigene innere Temperatur *unter* 32° F. behalten; allein statt eines eintretenden Wiedergefrierens würde ihre Oberfläche allmählich abthauen. Diefs ist der betrachtete Fall in dem Paragraph des Textes.

durch das kältere Eis Wärme entzogen und die andere schlecht leitende Fläche könnte nicht Wärme genug liefern um das Wasser flüssig zu halten.

Diese Wirkung sieht man bei dem augenblicklichen Anfrieren eines Eisstücks an einen wollenen Handschuh, selbst auf der warmen Hand. Aber auch Metalle können so wirken, sobald sie nur durch Umgebung mit Eis an der Fortleitung von Wärme gehindert werden. So haften Metalle an schmelzendem Eise, wie gezeigt worden ist.

XXI. *Neue Methode, das Ozon zu erkennen und quantitativ zu bestimmen; von Hrn. A. Houzeau.*

Diese Methode ist schon vor längerer Zeit von Hrn. Houzeau beschrieben worden, in drei kleinen Aufsätzen, im *Annuaire de la Société météorologique de France, T. V*, und in den *Compt. rend. T. XLV, p.* 873 und *T. XLVI, p.* 89: sie ist defsungeachtet, wie es scheint, bei uns nicht sehr bekannt geworden, und somit dürfte ein kurzer Abrifs von derselben, den wir auf Wunsch des Hrn. Verf. hier mittheilen, den Lesern nicht unwillkommen seyn.

Der Verf. hebt zunächst hervor, dafs das gewöhnlich angewandte Reagens auf Ozon (*oxygène naissant*), das Jodkalium-Stärke-Papier, mancherlei Unsicherheiten mit sich führe. Denn: 1) Habe Feuchtigkeit einen grofsen Einflufs; trocknes Ozon färbe diefs Papier gar nicht, schwach feuchtes nur wenig und erst ganz feuchtes rasch und tief blau. 2) Aendere sich die Reaction nach der Dauer der Aussetzung des Papiers an die Luft und nach der Temperatur. 3) Sey die Färbung sehr unbeständig, indem z. B. Papier, welches durch Ozon oder freie atmosphärische Luft gefärbt worden, sich bei längerer Einwirkung des Ozons oder dieser Luft oder auch der Stubenluft, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, mehr oder weniger rasch wieder entfärbe.

4) Endlich, dafs auch andere Stoffe z. B. Chlor, nitröse Verbindungen, Terpentinöl, ebenso färbend und nach längerer Zeit wieder entfärbend wirken.

Aus diesen Gründen verwirft er das genannte Reagens und schlägt statt dessen ein *schwach geröthetes, mit Jodkaliumlösung getränktes Lakmuspapier* vor. Diefs Papier hat die Eigenschaft, vom Ozon gebläut zu werden und zwar, wenn man das Ammoniak ausnimmt, nur allein vom Ozon, wogegen Chlor, Brom, Jod, nitröse Verbindungen, essigsaure Dämpfe, ätherische Oele u. s. w., seine weinrothe Farbe in eine mehr oder weniger gelbrothe verwandeln. Ammoniak bläut es zwar ebenfalls, aber diese Bläuung läfst sich von der durch Ozon leicht dadurch unterscheiden, dafs sie auch bei einem gerötheten Lakmuspapier stattfindet, welches kein Jodkalium enthält.

Die Bläuung des genannten Papiers durch Ozon beruht auf Bildung von Kali aus dem Jodkalium, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Jod, welches verfliegt. Der Hr. Verfasser hat sich durch besondere Versuche überzeugt, dafs eine Lösung von Jodkalium in reinem Wasser, die man, geschützt vor Sonnenschein und Regen, längere Zeit der freien Luft aussetzt, alkalisch wird, und dafs weder der gewöhnliche Sauerstoff, noch Kohlensäure, Stubenluft, oder die mit letzterer gemengten Staubtheilchen diese Reactionen hervorbringen.

Das Jodkalium mufs aber zu diesem Behufe neutral seyn, und da das im Handel vorkommende immer schon alkalisch reagirt, so ist erforderlich es zuvor von dem überschüssigen Alkali zu befreien. Diefs geschieht am einfachsten, indem man es mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und dann bei gelinder Wärme zur Trockne abdampft.

Auf diese Erfahrungen hat der Verfasser auch eine quantitative Methode zur Bestimmung des Ozons gegründet, wobei die Menge des letzteren in doppelter Weise durch die Menge des ausgeschiedenen Jods und durch die des gebildeten Kalis auf maafsanalytischem Wege gefunden wird.

XXII. *Ein einfacher Regulator für elektrisches Licht; von E. Söchting.*

Der Gebrauch des elektrischen Lichtes hat sich in neuerer Zeit vielfach vermehrt und breitet sich immer mehr da aus, wo es sich darum handelt, gröfsere Räume zu erhellen, ohne dafs es dabei eben einer ganz gleichmäfsigen Beleuchtung bedarf. So hat es namentlich in Frankreich und England bei Hafenbauten und andern derartigen ausgedehnten Arbeiten Anwendung gefunden. Dieselbe würde eine noch gröfsere gewesen seyn, wenn nicht, aufser den mehr oder minder erheblichen Kosten und der umständlichen Behandlung der Batterien, besonders die Mittel zur Erhaltung einer gleichbleibenden Lichtstärke sehr viel zu wünschen übrig gelassen hätten. Doch dürfte es gelingen, letztere Hauptschwierigkeit wesentlich überwinden zu können durch die Benutzung eines einfachen Regulators, wie er in der Fabrik galvanischer Apparate und Batterien von Keiser und Schmidt in Berlin, Oranienburger-Strafse No. 27, construirt wird, dessen Beschreibung mir von den HH. Keiser und Schmidt bereitwilligst verstattet worden ist.

Die Regulirung erfolgt selbstthätig durch den Kampf der Schwere einer Eisenstange gegen die Anziehung von Seiten zweier, durch den elektrischen Strom selbst inducirter Elektromagnete. Diese befinden sich senkrecht über einander an einer hölzernen Säule, welche ein mit Quecksilber gefülltes Rohr enthält. Ein darin senkrecht schwimmender Eisenstab steht in Verbindung mit der prismatischen, in Leithülsen vertical vor den Elektromagneten verschiebbaren Eisenstange, an deren untern Ende die eine Kohlenspitze eingeschraubt wird. Der eine Poldraht der Batterie endet in dem Quecksilber und verknüpft also diese mit der Stange, während eine Nebenleitung zu den Elektromagneten geht. Der andere Poldraht wird an zwei untere, transversal und vertical gegen die oberen stehende Elektromagnete befestigt,

über denen durch eine Spiralfeder ein Anker spielend erhalten wird. Durch zwei, die Verlängerung der Axen diese Elektromagnete bildende und den Anker durchbohrende Schrauben vermag man, dem letztern, welcher die zweite Kohlenspitze trägt, eine solche Entfernung von den Elektromagneten zu geben, als die Brennweite der Kohlenspitzen betragen soll. Hiervon mufs das untere Elektromagnetpaar schwächer seyn als das obere, sowie für dessen Stärke die Schwere der Eisenstange genau abgemessen seyn mufs. Sobald der Strom eintritt, wird die Stange angezogen und festgehalten, bis die Entfernung der Kohlenspitzen durch die Verbrennung zunimmt, worauf die Stange so lange langsam niedergleitet, bis die Stromstärke wieder hergestellt ist, so dafs die Kraft der Elektromagnete über das Sinkbestreben der Stange das Uebergewicht gewinnt, und bis diese in ihrer Abwärtsbewegung aufgehalten wird; so bleibt die Intensität des Lichtes gleich. Die untern Elektromagnete haben den besonderen Zweck, in Thätigkeit zu treten, sobald durch irgend einen Zufall im oberen Theile des Apparates eine Störung eintreten sollte, etwa eine wirkliche Berührung der Kohlenspitzen statt hätte, worauf, durch die Kraft jener, der die untere Spitze tragende Anker mit Ueberwindung der ihm wegdrückenden Feder angezogen und die Brennweite wieder hergestellt wird. Der Apparat ist auf seinem Fufsgestelle um eine Axe drehbar, sowie aufserdem ein hoch und tief und in verschiedene Neigung stellbarer Spiegel für die beliebige Richtung des Lichtes sorgt.

Zur Erhellung des den Fabrikräumen vorliegenden Hofes von etwa 15000 □Fufs Fläche ist eine Batterie von vierzig, 8″ hohen Kohlen-Zink-Elementen aus der genannten Fabrik (welche reichliche Lieferungen an galvanischen Geräthen an viele Staats- und Privat-Telegraphenlinien ausführt) mehr als ausreichend. Durch einfache, abnehmbare Armirung sind die Elemente leicht unter einander zu verbinden, wie auch die Unterhaltungs- und Bedienungskosten derselben sehr mäfsig sind, zumal wenn die Batterie in beständiger Aufstellung bleibt. Von dem Regulator, dessen

Preis 30 Thaler beträgt, ist bereits eine nicht unbeträchtliche Zahl abgegeben, da er für sehr zweckentsprechend anerkannt worden.

XXIII. *Versuch einer theoretischen Berechnung der Wärme, welche bei Verbrennung flüchtiger organischer Verbindungen, entwickelt wird;* von *Dr. A. E. Nordenskjöld.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. *Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandl.* 1858.)

Kaum in einem Theile der Physik dürften so viele entweder gar nicht oder höchst unvollständig beantwortete Fragen die Aufmerksamkeit des Forschers in Anspruch nehmen als in der Lehre von der Wärme. Nur in sehr wenig Fällen ist es hier geglückt, die zahlreichen Beobachtungen unter ein allgemein gültiges Gesetz zu bringen, und die Gesetze, welche man bisher aufzustellen gesucht hat, haben selten den genaueren, in neuerer Zeit gemachten Beobachtungen auf eine befriedigende Weise entsprochen. Dafs solchergestalt die Bemühungen sehr ausgezeichneter Forscher nur mit geringem Erfolg gekrönt waren, rührt gewifs zum Theil von der Unsicherheit her, welche im Allgemeinen den der Wärmetheorie zum Grunde liegenden Beobachtungen anhaftet, aber noch mehr davon, dafs man selten Gelegenheit hat, eine Wärme-Erscheinung für sich allein zu beobachten und messen, sondern Umstände, welche der Haupterscheinung ganz fremd sind, einen sehr bedeutenden Einflufs sowohl auf deren Gröfse als auf deren Beschaffenheit ausüben. Um wenigstens den verwirrenden Einflufs, welchen die Krystallform, der mehr oder weniger fein vertheilte Zustand und die Porosität u. s. w. des untersuchten Stoffs ausübt, zu vermeiden, wäre es vielleicht am besten, bei hieher gehörigen Untersuchungen die Gesetze der Wärme-Erscheinungen zuerst bei Körpern im flüssigen Zustande zu ermitteln, um

so mehr, als die organische Chemie eine sehr grofse Anzahl flüssiger Verbindungen von wohl bekannter Zusammensetzung darbietet, welche sowohl in ihren chemischen als physikalischen Eigenschaften eine weit augenscheinlichere Regelmäfsigkeit zeigen als die starren. Was speciell die chemische Wärme betrifft, d. h. die Wärme, welche bei Bildung oder Aufhebung chemischer Verbindungen entwickelt oder verbraucht wird, so mufs man sich bei einem Versuch zur Ermittlung ihrer Gesetze bis weiteres hauptsächlich darauf beschränken, die Wärme-Erscheinungen, welche bei Verbrennung verschiedener Gase und Flüssigkeiten stattfinden, zu verallgemeinern. Man hat nämlich in Betreff der Wärme, welche bei sonstigen chemischen Processen entwickelt wird, in den meisten Fällen allzu wenige und mehrentheils schwach übereinstimmende Beobachtungen, als dafs man hoffen könnte, sie schon unter ein gemeinsames Gesetz bringen zu können. Aus diesem Grunde habe ich mich bei dem nachstehenden Versuch zur theoretischen Berechnung der Verbrennungswärme darauf beschränkt, die Wärme zu betrachten, welche beim Oxydiren flüchtiger organischer Verbindungen entwickelt wird.

Eine vollkommen genaue Bestimmung der Wärmemenge, welche bei der Verbrennung eines Stoffs entwickelt wird, scheint im Allgemeinen mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpft zu seyn, und deshalb weichen die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Werthe sehr bedeutend von einander ab.

Besonders findet man dieses, wenn man ältere, nach mangelhaften Methoden ausgeführte Beobachtungen vergleicht mit denen, die in neuerer Zeit mit vollkommneren Hülfsmitteln angestellt sind. Aeltere Bestimmungen der Wärmemenge, die beim Verbrennen eines Stoffs entwickelt wird, weichen nämlich zuweilen 50 bis 100 Proc. von derjenigen ab, welche neuere Forscher erhalten haben; deshalb ist es bei einem Versuch, für die hierher gehörigen Erscheinungen ein Gesetz aufzustellen, durchaus nöthig, nur diese neueren Untersuchungen in Betracht zu ziehen.

Man hat oft die bei der Verbrennung eines Körpers in Sauerstoff entwickelte Wärme als proportional der Menge des verbrauchten Sauerstoffs ansehen gewollt; allein die vorhandenen Beobachtungen können durch diese Annahme nicht befriedigend erklärt werden, und dafs dieselbe auch theoretisch nicht richtig ist, scheint folgende Betrachtung zu beweisen.

Wenn ein Stoff A mit einem Stoff B eine Verbindung $(A+B)$ eingeht, so scheint es, dafs die Wärmemenge, welche A enthält (oder richtiger die mechanische Arbeit, welche die Molecüle von A bei ihren Wärmevibrationen verrichten) zusammen mit der Wärmemenge, welche B enthält, und vermindert um die in $(A+B)$ enthaltene Wärmemenge, gleich seyn müsse der Wärmemenge, welche bei der chemischen Vereinigung entwickelt oder gebunden wird, d. h. wenn man bezeichnet mit W die chemische Wärme, mit $w(A)$, $w(B)$ und $w(A+B)$ die in A, B, und $(A+B)$ enthaltene Wärme, dafs:

$$W = w(A) + w(B) - w(A+B).$$

Nimmt man an, es bezeichne A einen Stoff, der sich mit Sauerstoff (B) verbindet, so findet man aus obigem Ausdruck für W, dafs ein Glied desselben proportional ist, der zur Verbrennung dienenden Sauerstoffmenge, keineswegs aber die gesammte Verbrennungswärme. In den Ausdruck für die Verbrennungswärme müssen vielmehr auch andere, von dem verbrennenden Stoff und den Verbrennungsproducten abhängige Glieder eingehen.

Ein Molecül $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ giebt bei vollständiger Verbrennung mit $(2\alpha+\beta-\gamma)$ Molecülen O, α Molecüle CO_2 und β Molecüle HO. Wenn man also die Wärmemenge, welche ein Molecül von O, CO_2, HO und $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ enthält, mit $w(O)$ [1]), $w(CO_2)$ [1]), $w(HO)$ [1]) und $w(C_\alpha H_\beta O_\gamma)$ be-

1) In diese Constanten tritt natürlicherweise auch die Wärme, welche verbraucht wird, wenn die zuvor in einen flüssigen Stoff eingegangenen Molecüle von C gasförmig (in CO_2) werden, auch die Wärme, welche hinzugefügt werden mufs, wenn ein Theil zuvor gasförmiger Molecüle von O zusammen mit H ein flüssiges Verbrennungsproduct bilden.

zeichnet, so erhält man für die bei Verbrennung eines Molecüls $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ entwickelte Wärmemenge:

$$W = (2\alpha + \beta - \gamma) w O + w(C_\alpha H_\beta O_\gamma) - \alpha w(CO_2) - \beta w(HO)$$

$w(C_\alpha H_\beta O_\gamma)$ müfste eine Function der Molecularconstanten des verbrannten Stoffes seyn. Wäre diese Function bekannt, so würde es ganz leicht seyn, aus der auf experimentellem Wege festgestellten Verbrennungswärme einer gewissen Anzahl von Stoffen den Werth von $w(CO_2)$, $w(O)$ und $w(HO)$ zu berechnen, und man würde also im Stande seyn, für andere analoge Verbindungen die bei ihrer Verbrennung entwickelte Wärmemenge im Voraus zu berechnen. Wiewohl es nun, für jetzt wenigstens, nicht möglich ist, die Function $w(C_\alpha H_\beta O_\gamma)$ theoretisch zu entwickeln, so würde man doch, wenn man versuchte, wie nahe, bei verschiedenen Annahmen in dieser Hinsicht, die theoretisch berechnete Verbrennungswärme einer gröfseren Anzahl von Stoffen übereinstimme mit den unmittelbaren Beobachtungen, sich diesen mehr oder weniger nähern können.

Unter den Annahmen, welche ich in Betreff der Form dieser Function gemacht habe, entspricht den Beobachtungen am besten die:

$$w(C_\alpha H_\beta O_\gamma) = C \frac{M}{S} \text{ [1]}$$

oder

$$W = (2\alpha + \beta - \gamma) w(O) + C \frac{M}{S} - \alpha w(CO_2) - \beta w(HO)$$

Aus dem specifischen Gewichte und der Verbrennungswärme verschiedener Alkoholarten, organischer Säuren und einfachen oder zusammengesetzten Aetherarten erhält man:

Wenn $M(H) = 1$		Wenn $M(O) = 1$	
C	$= 6946$	C	$= 6946$
$w(O)$	$= 58544$	$w(O)$	$= 7318$
$w(CO_2)$	$= 94856$	$w(CO_2)$	$= 11857$
$w(HO)$	$= 65480$	$w(HO)$	$= 5185$

und die Verbrennungswärme einer zum Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$ gehörigen Flüssigkeit wird also:

1) Wie gewöhnlich bezeichnet hier M das Moleculargewicht und S das spec. Gewicht von $C_\alpha H_\beta O_\gamma$

wenn man das Moleculargewicht des Wasserstoffs gleich Eins setzt:

$$W = 58544\,(2\alpha + \beta - \gamma) + 6946\,\frac{M}{S} - 94856\,\alpha - 65480\,\beta$$

wenn man das Moleculargewicht des Sauerstoffs gleich Eins setzt:

$$W = 7318\,(2\alpha + \beta - \gamma) + 6946\,\frac{M}{S} - 11857\,\alpha - 8185\,\beta$$

Folgende Tafel zeigt, wie nahe die nach diesen Formeln berechnete Verbrennungswärme übereinstimmt mit der direct beobachteten:

	Spec. Gew. bei 0°	Molecuiare Verbrennungswärme [1]) $M(H) = 1$ berechn.	$M(H) = 1$ beob.	$M(O) = 1$ berechn.	$M(O) = 1$ beob.	Unterschied pro Cent
Aethyläther	0,7366	689206	668042	86151	83505	+ 3,2
»	0,7596 [2])	668083		83510		+ 0,0
Amyläther	0,7854 [2])	1572293	1609704	196535	201213	— 2,3
Methylalkohol	0,8175	171520	169827	21440	21228	+ 1,0
Aethylalkohol	0,8095	324927	330446	40616	42306	— 4,0
Amylalkohol	0,8275	760652	788357	95081	98543	— 3,5
»	0,8095 [2])	777055		97134		— 1,4
Ameisensäure	1,2227	57734	95786 [3])	7217	11973 [3])	
Essigsäure	1,0801	212859	210312	26607	26289	+ 1,2
Buttersäure	0,9886	506479	496936	63310	62117	+ 1,9
Valeriansäure	0,9555	660263	656778	82533	82097	+ 0,5
Ameisensaur. Methyl	0,9984	244434	251844	30554	31480	— 2,9
Essigsaur. »	0,9562	395139	395308	49392	49414	— 0,0

Ameisensaur. Aethyl	0,9447	401689	390631	50211	48829	+ 2,8
Essigsaur. »	0,9105	559513	553758	69939	69220	+ 1,0
» »	0,9293 [4])	545925		68216		— 1,4
Buttersaur. Methyl	0,9210	688038	693447	86005	86681	— 0,8
» »	0,9115 [4])	696051		87006		+ 0,4
Buttersaur. Aethyl	0,9041	840565	822544	105071	102818	+ 2,2
Valeriansaur. Methyl	0,9015	843134	855570	105392	106946	— 1,5
» Aethyl	0,8829	1002695	1018537	125337	127317	— 1,6
Essigsaur. Amyl	0,8837	1001778	1036256	125222	129532	— 3,3
Valeriansaur. Amyl	0,8793	1430432	1469499	177804	183686	— 2,7
» »	0,8679	1448288		181036		— 1,4

1) Nach den Bestimmungen von Favre und Silbermann. Des leichtesen Vergleiches wegen sind die Angaben dieser Forscher, welche sich auf Gewichtseinheiten beziehen, multiplicirt mit dem Moleculargewicht, und die obigen Zahlen geben demnach an, wie viel Wärme von einem Molecül Aether, Alkohol, Essigsäure u. s. w. entwickelt wird.

2) Theoretisch berechnet nach der Formel $\frac{M}{S^{\frac{1}{3}}} = \frac{m}{s^{\frac{1}{3}}} + \frac{m'}{s'^{\frac{1}{3}}} +$. Die übrigen hier angenommenen specifischen Gewichte gründen sich meistens auf Kopp's Bestimmungen.

3) Sollte diese Bestimmung der Verbrennungswärme der Ameisensäure richtig seyn, so würde dieselbe bei ihrer Verbrennung mit der gleichen Menge Sauerstoff mehr Wärme entwickeln als irgend eine andere organische Verbindung, ja sogar mehr als der Wasserstoff.

4) Theoretisch berechnet.

Erwägt man die mit einer vollkommen genauen Bestimmung der Verbrennungswärme verknüpften Schwierigkeiten, die bis zu 2 und 3 Proc. gehende Unsicherheit in den spec. Gewichten der meisten Verbrennungsstoffe und endlich die Unmöglichkeit, zwei Flüssigkeiten durch abgebrochene Destillation vollständig von einander zu trennen, so wird man zugeben, dafs die obigen theoretisch berechneten Werthe der Verbrennungswärme ziemlich befriedigend mit den unmittelbar beobachteten übereinstimmen. Die vorstehende *allgemeine* Formel für die Verbrennungswärme scheint also grofse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Natürlicherweise kann jedoch die auf empirischem Wege gefundene Form, welche hier für die Function $w\,(C_\alpha H_\beta O_\gamma)$ angenommen wurde, blofs auf eine approximative Gültigkeit Anspruch machen.

XXIV. *Eine Sonnenfleckbeobachtung.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Sabine an Prof. Dove.)

— Als Hr. Carrington am Vormittage des 1. Sept. v. J. beschäftigt war, seine täglichen Beobachtungen über die Gestalt und Lage der Sonnenflecke zu machen, sah er zu seinem Erstaunen aus der Mitte des grofsen Flecks, welcher schon einige Tage lang Gegenstand allgemeiner Aufmerksamkeit gewesen, ein intensiv helles und weifses Licht hervorbrechen, welches viel heller als die übrige Sonnenfläche war. Es dauerte etwas länger als fünf Minuten, und nach seinem Verschwinden schien der grofse Fleck unverändert zu seyn. Das Phänomen wurde auch von Hrn. Hodgson zu Highgate gesehen, einige engl. Meilen von Redhill, der Sternwarte des Hrn. Carrington. Beide Beobachter kommen darin überein, die Zeit des Erscheinens und Verschwindens, angenähert richtig bis auf einige Sekunden, auf $11^h 18'$

und $11^h 23'$ Greenw. mittl. Zeit festzustellen. Einige Tage darauf hatte Hr. Carrington Gelegenheit das meteorolog. Observatorium zu Kew zu besuchen, und, von dem Phänomene sprechend, die photographischen Aufzeichnungen zu untersuchen, die dort von den drei magnetischen Elementen gemacht werden. In jeder derselben sah er eine sehr grofse Störung, die so weit er beurtheilen konnte, gleichzeitig mit der in der Photosphäre der Sonne beobachteten Erscheinung stattfand. Diefs, glaube ich, ist das erste Beispiel eines Zusammenhangs zwischen den physischen Veränderungen der Photosphäre der Sonne und den von mir i. J. 1852 nachgewiesenen magnetischen Stürmen oder Störungen [1]).

XXV. *Zur Theorie der Sinusbussole. Aus einem Briefe von Hrn. Prof. Dr. Pierre.*

— In dem mir eben zugekommenen Novemberhefte Ihrer Annalen lese ich eine Notiz meines Collegen Hrn. Prof. Matzka: »Zur Theorie der Sinusbussole« die nicht nur nichts Neues, sondern nur einen speciellen Fall eines allen mathematischen Physikern bekannten, allgemeinen Theorems enthält.

Die bekannten Ausdrücke für die rechtwinklichen Componenten der magnetischen Stromkraft:

$$X = Km\,J\int\frac{1}{r^3}\left((y-\eta)\frac{\partial\xi}{\partial s} - (z-\zeta)\frac{\partial\eta}{\partial s}\right)\partial s$$

$$Y = Km\,J\int\frac{1}{r^3}\left((z-\zeta)\frac{\partial\xi}{\partial s} - (x-\xi)\frac{\partial\zeta}{\partial s}\right)\partial s$$

$$Z = Km\,J\int\frac{1}{r^3}\left((x-\xi)\frac{\partial\eta}{\partial s} - (y-\eta)\frac{\partial\xi}{\partial s}\right)\partial s,$$

welche *für jede, nicht blofs für eine ebene Stromcurve gelten*, lassen nämlich auf den ersten Blick erkennen, dafs

1) Vergl. Ann. Bd. 88, S. 568.

wenn die magnetische Masse m dieselbe Stellung gegen ein mit der Stromcurve in unveränderlicher Verbindung gedachtes Coordinatenaxen-System behält, auch die obigen Integrale einerlei Werthe behalten [1]), somit X, Y und Z einfach der Stromstärke I proportional bleiben, woraus alles Uebrige auf die einfachste Weise folgt.

Im 50. Bande Ihrer Annalen haben Ew. Wohlgeboren bei Aufzählung der Vorzüge Ihrer Sinusbussole im Vergleiche mit jener von Pouillet das eben citirte Theorem als bekannt vorausgesetzt, so dafs es zur Rechtfertigung meiner Eingangs gemachten Behauptung genügen dürfte, auf die betreffenden Stellen Ihres Aufsatzes hinzuweisen.

Da ich Hrn. Prof. Matzka bereits vor mehreren Monaten darauf aufmerksam machte, dafs das was er gefunden zu haben glaubte nicht neu, und in Poggendorff's Sinusbussole längst zur praktischen Anwendung gekommen sey, bin ich durch seine im Novemberhefte defsungeachtet erschienene Mittheilung einigermafsen überrascht worden.

Prag d. 16. Nov. 1859.

1) Wie man auch immer die Coordinat-Axen im Raume stellen möge.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CIX.

I. *Ueber die Erregung stehender Wellen eines fadenförmigen Körpers; von F. Melde.*

Erste Abtheilung.

§. 1.

Während ich beschäftigt war mit einer Untersuchung über die Schwingungen glockenförmiger Flächen, kam ich auf den Gedanken, über zwei diametral entgegengesetzte Punkte des Randes einer Glasglocke, wie sie zu akustischen Versuchen benutzt wird, einen dünnen Faden zu spannen, und zu beobachten, in welcher Weise sich die Schwingungen der Glocke auf den Faden übertrügen, wenn dieselbe in der Mitte zwischen den Punkten, über welche der Faden gespannt war, mit dem Violinbogen angestrichen würde. Der Faden zeigte hierbei keine sichtbare Bewegung sondern nur eine Erzitterung, die sich durchs Gefühl kund gab, wenn man ihn mit dem Finger berührte. Der Faden war beträchtlich gespannt, als aber diese seine Spannung nach und nach verringert wurde, gewahrte ich sofort, wie er in eine stehende Wellenbewegung gerieth, die für das Auge auf das Schönste sichtbar war. Die Spannung wurde noch mehr verringert, was zur Folge hatte, dafs der Faden in seiner Bewegung immer mehr Schwingungsknoten zeigte. Da die Enden des Fadens mit Siegellack festgeklebt waren, so verringerte ich seine Spannung dadurch, dafs ich mit dem Finger über ihn herstrich, und ihn so etwas herabdrückte.

§. 2.

Um jedoch die Spannung des Fadens schärfer reguliren zu können, liefs ich durch Hrn. Mechanikus Schubart dahier folgenden Apparat anfertigen.

Eine Glasglocke wurde auf einem Holzfufse so befestigt, dafs sie zunächst mit ihrem Knopf in eine messingene Hülse gekittet wurde, welche ihrerseits auf den Holzfufs geschraubt war. Um diese Hülse laufen zwei messingene Ringe, die sich mit Reibung drehen lassen, ohne sich auf und nieder zu verschieben, was dadurch erreicht wird, dafs sie sich oben und unten an eine Schulter lehnen. Der eine Ring, gleichviel welcher, trägt ein kleines nach unten gekrümmtes Häkchen, um an diesem das eine Ende des Fadens anzuhängen; der andere ist mit einem Fortsatze versehen, und durchbohrt, um ein kleines messingenes Knebelchen anzubringen. Legt man nun den Faden über den Rand der Glocke her, und befestigt das andere Ende an dem Knebelchen, so kann man ihn nun mit letzterem beliebig spannen.

Die Glocke wurde bei den weiteren Untersuchungen jedoch nicht mit dem Violinbogen angestrichen, sondern dadurch zum Tönen gebracht, dafs unmittelbar unter dem Rande derselben ein 3 bis 4 Zoll langes Thermometerröhrchen senkrecht zur Fläche festgekittet, und dieses dann mit nassen Fingern gerieben wurde.

Der eben beschriebene Apparat ist in Fig. 1 Taf II. abgebildet. Der Ring r_2 trägt das Häkchen h; der obere Ring r_1 das Knebelchen k; über die Ringe ragt der dickere Theil der Hülse l vor; s ist das Anstreichstäbchen.

Sollen jedoch die in folgendem beschriebenen Versuche schön gelingen, so darf die Glocke ihrer äufseren Form nach nicht zu kleine Dimensionen besitzen, mufs jedoch nicht zu dickwandig seyn. In dem betreffenden Apparat war sie von cylindrischer Gestalt mit ebenem Boden, ihr Durchmesser betrug 7, ihre Höhe 3 par. Zoll. ihre Glasdicke $\frac{3}{4}$ par. Linien. Weiterhin ist es aus später einzusehenden Gründen erforderlich, dafs die Glocke, wenn das Stäbchen angekittet ist, beim Anstreichen *nur* ihren Grundton giebt, bei welchem sie sich also in vier schwingende Quadranten abtheilt. Es verdient diefs erwähnt zu werden, da man oft Glocken findet, die weit leichter den zweithöhern Ton erklingen lassen, oder auch solche, die bald den

Grundton bald den zweithöhern in gleicher Stärke beim Anstreichen geben. Man würde diese etwa vorhandenen Umstände dadurch zwar beseitigen, dafs man in der gehörigen Entfernung von der Anstreichstelle den Rand der Glocke festhält, um sie zu nöthigen sich in vier Quadranten abzutheilen, mithin nur den Grundton anzugeben, jedoch wird man sich dieser Mühe entheben können durch eine von vornherein gut getroffene Wahl der Glocke.

Der Faden, den ich bei den folgenden Versuchen anwandte, war ein Seidenfaden etwa $\frac{1}{12}$ par. Linien dick, doch kann man auch Fäden aus einem anderen Material gebrauchen. So benutzte ich in manchen Theilen der Untersuchung statt der Fäden eine dünne Darmsaite, die mir jedoch nicht dünner zu Gebote stand als wie die Violin *e* Saite ist. Oft war es auch nöthig statt der dünnen Fäden etwa 3 bis 4mal dickere zu wählen.

§. 3.

Der dünne Seidenfaden wurde nun zunächst über zwei Punkte des Glockenrandes gelegt, die je um 90° von der Anstreichstelle entfernt lagen, somit Punkte des Schwingungsmaximums waren. Bei der geringsten Spannung, für welche er überhaupt noch eine deutlich stehende Wellenbewegung zeigte, waren 6 bis 7 Schwingungsknoten sichtbar. Wurde die Spannung vermehrt, so nahm die Anzahl der Schwingungsknoten ab, und zuletzt schwang er seiner ganzen Länge nach ohne Schwingungsknoten, wie eine Saite, wenn sie ihren Grundton giebt. Bei noch gröfserer Spannung hörte die Bewegung des Fadens auf, für das Auge sichtbar zu seyn, und nur ein daran gehaltener Finger spürte ihre Erzitterungen oder auch zeigte ein aufgesetzter Papierreiter die ihm mitgetheilte Bewegung.

In folgendem werde ich diejenige Spannung des Fadens, bei welcher er seiner ganzen Länge nach ohne Schwingungsknoten schwingt, oder nur *eine* halbe Wellenlänge bei der Bewegung bildet, die erste Spannung nennen, die darauf folgende schwächere die zweite u. s. w., so dafs der Faden

bei der	ersten	Spannung	0	Schwingungsknoten	
» »	zweiten	»	1	»	
» »	dritten	»	2	»	

. . . . . .

zeigt, oder, was dasselbe ist:

bei der	ersten	Spannung	1	halbe	Wellenlänge
» »	zweiten	»	2	»	»
» »	dritten	»	3	»	»

. . . . . .

bildet. In folgendem werde ich immer nur die Zahl der halben Wellenlängen angeben, da diese mit der Ordnungszahl der betreffenden Spannung übereinstimmt. Die schwächer werdenden Spannungen sind also durch gröfsere Zahlen bezeichnet.

§. 4.

Bei aufmerksamer Beobachtung gewahrte ich jedoch, dafs über der ersten Spannung noch eine stärkere existirte, bei welcher der Faden ebenfalls nur *eine* halbe Wellenlänge bildete; ferner, stiefs ich, von der ersten zur zweiten Spannung fortschreitend, auf eine zwischenliegende, bei welcher der Faden *drei* halbe Wellenlängen zeigte; defsgleichen lag zwischen der zweiten und dritten Spannung eine andere, wo der Faden *fünf* halbe Wellenlängen zeigte. Diese, anfangs sonderbar scheinenden Thatsachen, lassen sich auf eine später zu erläuternde Weise noch deutlicher nachweisen und in ihrer Gesetzmäfsigkeit verfolgen, welche sich in folgendem Satze ausspricht:

Es giebt über der 1. Spannung noch eine andere, bei welcher der Faden zeigt . . . . 1 halbe Wellenlänge.
Es giebt zwischen der 1. u. 2. Spannung noch eine andere, bei welcher der Faden zeigt . 3 halbe Wellenlängen.
Es giebt zwischen der 2. u. 3. Spannung noch eine andere, bei welcher der Faden zeigt . 5 halbe Wellenlängen.
Es giebt zwischen der 3. u. 4. Spannung noch eine andere, bei welcher der Faden zeigt . 7 halbe Wellenlängen.

. . . . . .

Man erkennt sofort wie die zwischen den Hauptspannungen auftretenden Wellenlängen sich nach den *ungraden* Zahlen vermehren.

Diese zuletzt sich zeigenden Schwingungen des Fadens unterscheiden sich jedoch wesentlich von denen unter §. 3 betrachteten dadurch, dafs sie von geringerer Intensität sind d. h., dafs die Elongationen der einzelnen schwingenden Abtheilungen geringer sind, so dafs z. B. die Elongationen der drei halben Wellenlängen, welche sich bei der, zwischen der ersten und zweiten Spannung stattfindenden mittleren bilden, nicht so bedeutend sind, als die Elongationen der drei halben Wellenlängen bei der dritten Spannung. Diese geringere Intensität war auch der Grund davon, dafs es gröfserer Aufmerksamkeit bedurfte, um die zwischen den stärkeren Schwingungen des §. 3 noch stattfindenden zu erkennen.

In folgenden werde ich die stärkeren Schwingungen des §. 3 mit dem Namen *Hauptschwingungen*, die schwächeren des §. 4 dagegen mit dem Namen *Nebenschwingungen* bezeichnen. Dem entsprechend unterscheide ich zwischen *Haupt*- und *Nebenspannung*.

§. 5.

Wurde nun der Faden über zwei andere *diametral* gegenüber liegende Punkte des Glockenrandes gespannt, was mittelst der Drehbarkeit der beiden Ringe des Apparats leicht zu bewerkstelligen, so gewahrte man stets dieselben Erscheinungen, nur nahm die Intensität der Schwingungen ab, sobald der Faden über zwei den Schwingungsminimis sehr nahe benachbarte Punkte lief. Sind nun die Punkte der Schwingungsminima absolut ruhend und gelingt es fernerhin diese Punkte genau auf dem Rande der Glocke zu bestimmen, so müfste ein Faden, der über zwei diametral entgegengesetzte Punkte der Art lief, beim Anstreichen der Glocke in Ruhe bleiben. Was nun zunächst das Auffinden dieser Punkte betrifft, so wird man davon absehen müssen, sie etwa geometrisch zu bestimmen. Denn, eine Glocke wird nie so regelmäfsig gearbeitet seyn, dafs die,

auf geometrischem Wege bestimmten Schwingungsminima, mit den physischen genau zusammenfallen. Ich habe nun bereits in einer früheren Arbeit eine Methode angegeben, welche uns gestattet, die Lage der Knotenlinien bei glockenförmigen Körpern genauer zu finden, als diefs bis daher möglich war. Es wurde namentlich daselbst darauf aufmerksam gemacht, dafs zum Begriff einer wirklichen Knotenlinie auch das gegenseitige Aufheben der *Tangentialkräfte* in ihr gehöre. Weiterhin machte ich darauf aufmerksam, dafs wir in den Wirbelbewegungen der Strehlke'schen Tropfen (Pogg. Ann. Bd. XL) ein sehr allgemein anwendbares Mittel besitzen, um die Tangentialkräfte ihrer Richtung nach an irgend einer Stelle eines schwingenden Körpers kennen zu lernen.

Um nun zu erkennen wie sich die Tangentialkräfte oben am *Rande* der Glocke verhielten, überzog ich ihn mit einer ganz dünnen Lage Schellackfirnifs, und brachte dann die Strehlke'schen Tropfen ringsum in möglichst kleinen Abständen an und liefs die Glocke ertönen. Es ergab sich hierbei die interessante Erscheinung, welche in Fig. 2 Taf. II versinnlicht ist. In dieser Figur ist der Rand der Glocke dargestellt, und es geben die kleinen Pfeilspitzen die Richtungen an, welche die Scheidegränzen der Wirbelbewegungen einhielten. Man sieht wie an den Stellen des Schwingungsmaximums

$$0^\circ,\ 90^\circ,\ 180^\circ,\ 270^\circ$$

diese Richtungen *senkrecht* zur Peripherie nach innen zu laufen, und wie diese Richtungen nach den Stellen des Schwingungsminimums

$$45^\circ,\ 135^\circ,\ 225^\circ,\ 315^\circ$$

hin in symmetrischer Weise sich so ordnen, dafs sie immer mehr der Peripherie *parallel* werden, je näher sie letztern Punkten kommen, um endlich in diesen Punkten sich diametral entgegengesetzt zu begegnen, wodurch also die Aufhebung der Tangentialkräfte nachgewiesen. Ich hatte nun bei gegenwärtigen Versuchen die Lage der vier Schwingungsknoten aufs Sorgfältigste bestimmt und beobachtete

dann allerdings, dafs der Faden über zwei diametral gegenüberliegende Punkte der Art gespannt meist in Ruhe blieb. Dafs er aber überhaupt dennoch hin und wieder kleine Wellenbewegungen machte, rührt daher, dafs die Knotenpunkte kleinen Schwankungen unterliegen, die durch die unvermeidliche, wenn auch noch so kleine Aenderung des Anstreichens hervorgerufen werden.

§. 6.

Bei der Spannung des Fadens über zwei *diametral* entgegengesetzte Punkte des Glockenrandes behielt ersterer immer einerlei Länge. Spannt man ihn dagegen über zwei nicht diametral entgegenliegende Punkte, so wird sich die Länge des Fadens verringern und sich bei zweckmäfsigem Verfahren des Ueberspannens bis auf ein Minimum verkürzen lassen. Immerhin treten dieselben Erscheinungen auf, nur wird man nach und nach geringere Elongationen erhalten, woraus auch folgt, dafs sich die Nebenschwingungen früher oder später ganz dem Auge entziehen. Liegt es in der Absicht überhaupt nur kleine Strecken eines Fadens in stehende Wellenbewegungen zu versetzen, so kann man statt der gröfsern Glasglocken auch kleinere, oder überhaupt ähnliche Körper, wie Trichter, Trinkgläser, wenn sie nur nicht zu dickwandig sind, benutzen. Spannt man über solche Gefäfse mit geringerem Durchmesser statt eines Fadens ein dünnes Menschenhaar, und streicht dieselben an, so erhält man die Schwingungsknoten in der gröfsten Schärfe.

§. 7.

Die *Hauptschwingungen* zeigen sich nur als in einer *Ebene* vor sich gehend und zwar kann diese Ebene verschieden geneigt seyn gegen den Horizont. Meistens jedoch schwingt der Faden in einer *Vertical-* oder *Horizontalebene.* Es schien Anfangs, als liefse sich gar keine Gesetzmäfsigkeit in diesen Erscheinungen finden; bei genauerer Aufmerksamkeit erkannte ich jedoch folgendes.

Hatte ich dem Faden z. B. die zweite Hauptspannung gegeben, so war es möglich, sie um ein kleines zu vermeh-

ren oder zu vermindern, ohne dafs der Faden aufhörte zwei halbe Wellenlängen zu zeigen. Bei der *schwächern* Spannung geschehen jedoch die Schwingungen *nur* in einer *Vertical-* bei der *stärkern nur* in einer *Horizontalebene*, man mochte stark oder schwach anstreichen.

Defsgleichen: lag die Spannung des Fadens *zwischen* dieser etwas stärkern und schwächern, so dafs der Faden zu schwanken anfing bei mittlerer Stärke des Anstreichens, so war es möglich das Anstreichen so zu *verstärken*, dafs der Faden *nur* in einer *Horizontal-*, oder so zu *verringern*, dafs er *nur* in einer *Verticalebene* schwang. Ich erhielt also dieselbe Schwingungsebene entweder durch Veränderung der Spannung bei *beliebiger* Stärke des Anstreichens, oder durch Veränderung der Stärke des Anstreichens bei einer *mittleren* Spannung.

Diese Erscheinungen fanden statt, sowohl bei der nächst stärkeren ersten Hauptspannung wie bei der nächst schwächern dritten. Bei den noch schwächeren Spannungen gelang es mir nicht mehr, die Schwingungsebene auf die angegebene Weise zu fixiren. Es wurde nun bereits §. 2 erwähnt, dafs es unter Umständen nöthig sey, statt des dünnen Faden einen dickeren zu wählen. Einer dieser Umstände findet nun hier statt. Gebrauchte ich nämlich statt des erstern Fadens einen 3 bis 4mal dickeren, so gelang es auch noch bei der vierten und fünften Hauptspannung die Schwingungsebene zu fixiren. Der Grund hiervon ist leicht einzusehen: Bei einem dünnen Faden rücken nämlich die Gränzen der oben erwähnten schwächern und stärkern Spannung, welche bei der vierten und fünften u. s. w. Spannung stattfinden dürfen, ohne dafs der Faden aufhört, die diesen Spannungen entsprechende Anzahl Schwingungsknoten zu zeigen so nahe, dafs bei der geringsten Veränderung der Stärke des Anstreichens die Schwingungsebene aus einer Lage in die andere überschlägt. Bei einem dickeren Faden dagegen rücken obige Gränzen wieder auseinander, wodurch das Gelingen des Versuchs ermöglicht wird.

§. 8.

Der Rand der Glocke war matt abgeschliffen und der Faden lag auf ihm eigentlich nicht in einem einzigen Punkte, sondern in einer kleinen Linie. Um nun zu sehen, ob das Aufliegen auf scharf zugeschliffenen Rändern eine Aenderung in den Erscheinungen des vorigen §. zur Folge habe, wurden an die betreffenden Randstellen kleine dünne Zinkplättchen mittelst Siegellack angekittet, welche oben zu einer scharfen Kante zugefeilt waren. Einmal waren diese Plättchen beide an der äufsern Wand befestigt, das anderemal an der innern, drittens, so dafs das eine innen, das andere aufsen sich befand. Aufserdem wurden scharfe Mittelränder dadurch hergestellt, dafs zwei Plättchen senkrecht mitten auf den Rand geklebt wurden. Man konnte somit verschiedene Modificationen machen in der Wahl der Plättchen. Doch mochte diefs auf alle mögliche Arten geschehen: es fanden die *entgegengesetzten* Erscheinungen des vorigen §. statt. Nämlich: die Schwingungen des Fadens gingen in einer *Verticalebene* bei *stärkerer* in einer *Horizontalebene* bei *schwächerer* Spannung vor sich. Defsgleichen erhielt ich bei der mittleren Spannung die *Verticalebene* durch *starkes* die *Horizontalebene* durch *schwaches* Anstreichen.

Fassen wir die Resultate dieses und des vorigen §. zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Bei *stumpfen* Rändern schwingt der Faden in einer
Verticalebene bei *schwächerer* Spannung oder *schwächerem* Anstreichen
Horizontalebene bei *stärkerer* Spannung oder *stärkerem* Anstreichen.

Bei *scharfen* Rändern schwingt der Faden in einer
Verticalebene bei *stärkerer* Spannung oder *stärkerem* Anstreichen
Horizontalebene bei *schwächerer* Spannung oder *schwächerem* Anstreichen.

§. 9.

Was die Schwingungsebene der Nebenschwingungen betrifft, so ist es mir bis jetzt nicht gelungen, etwas bestimmtes darüber angeben zu können. Oft bemerkte ich, wie die Ebene schwankte, wiewohl sie sich meist zur Verticalebene hinneigte. Die fortgesetzten Versuche der Art werden jedoch hoffentlich eine Gesetzmäfsigkeit erkennen lassen.

§. 10.

Als ein weiteres Experiment spannte ich nun den Faden so, wie es in Fig. 3 Taf. II versinnlicht ist. Der dicker gezeichnete Kreis bedeutet den Rand der Glocke von oben gesehen; *s* ist das Stäbchen und *a b* der Faden, der horizontal und senkreckt zur Fläche der Glocke so ausgespannt ist, dafs er nur mit dem einen Ende *a* an letzterer befestigt ist, mit dem anderen Ende *b* dagegen an einem aufserhalb der Glocke gelegenen Punkt. Man wird leicht Mittel finden, um auch für dieses Experiment den Faden beliebig zu spannen. Hat man eine solche Vorrichtung gemacht, so wird man ebenfalls bemerken, wie der Faden in eine stehende Wellenbewegung geräth, sobald die Glocke angestrichen wird. Bei diesem Experiment ist also das eine Ende *b* des Fadens unveränderlich fest, während das andere mit einem Punkt der Glocke zusammenhängt, der selbst in Bewegung sich befindet. Bei den frühern Versuchen waren dagegen beide Enden des Fadens mit beweglichen Punkten der Glocke in Verbindung; während man aber dort nur höchstens eine Fadenstrecke von der Länge des Glockendurchmessers in Schwingungen versetzen kann, gelingt es jetzt bei einem 4 bis 5fach so grofsem Stück.

§. 11.

Es war nunmehr keinem Zweifel unterworfen, dafs man statt der Glasglocke auch einen anderen schwingenden Körper anwenden könne, zur Darstellung der stehenden Wellen im Sinne des bereits Bekannt gewordenen, und es lag der Gedanke nah, dafs sich hierzu Stimmgabeln wohl eignen möchten. Es standen mir bei den im folgenden beschrie-

benen Versuchen zwei Stimmgabeln zu Gebote, welche beide als Grundton das $\overline{\overline{c}}$ angaben. Die Art und Weise wie ich nun zunächst *eine* Stimmgabel zu den Versuchen benutzte und die Einrichtung des ganzen Apparats ist in der Fig. 4 Taf. II veranschaulicht. Die Figur ist nach dem Maafsstab $\frac{1}{10}$ der wirklichen Gröfse perspectivisch gezeichnet.

EE ist eine Holzleiste, welche mittelst Schraubzwingen an einer Tischplatte festgemacht werden kann. In diese Holzleiste sind nun lothrecht zwei andere *AC* und *BD* eingelassen. Etwas weiter nach vorn wurde in der Nähe der längern Leiste *BD* die Stimmgabel festgeschraut und der von *A* aus nach *B* laufende Quadrant, ebenfalls aus Holz gearbeitet, mufste so construirt seyn, dafs *m* der Mittelpunkt des Kreises war. Ferner bedeutet *k* eine Klammer, welche sich längs des Viertelkreises hinschieben läfst; an ihr ist nach vorn eine kleine Kneipzange angebracht, um den von *m* auslaufenden fadenförmigen Körper festzuklemmen. Steht nun der obere Rand der Klammer *k* auf 0°, so läuft der Faden *lm* horizontal und es leuchtet ein, dafs man es durch die Verschiebung der Klammer in seiner Gewalt hat dem Faden eine Neigung von 0° bis 90° gegen die Horizontalebene zu geben, ohne dafs hierbei die Länge des Fadens sich ändert. Bei der Stellung, welche in der Figur gezeichnet ist, läuft die Ebene, welche durch die beiden Zinken der Gabel und den Faden gelegt werden kann, parallel der Ebene, welche durch die Punkte *A*, *B*, *D* bestimmt ist.

Es war jedoch auch wünschenswerth, dafs man die Gabel um 90° herumdrehte, so dafs also die Zinkenebene senkrecht stand zur Ebene *ABD*. Sollte nun hierbei die Länge des Fadens bis auf ein Minimum unverändert bleiben und *m* seine Eigenschaft als Kreismittelpunkt nicht verlieren, so mufste *m* in der Verlängerung der Drehungsaxe der Stimmgabel liegen. Diefs wurde auf folgende Weise erreicht. Der, dem Beobachter der Figur als rechts erscheinende Zinken, ist mit *R* der andere mit *L* bezeichnet. Letzterer trägt oben einen messingenen Aufsatz, dessen einzelne Theile in Fig. 5 Taf. II deutlicher gezeichnet sind als es in

Fig. 4 möglich war. Das obere Plättchen *a* ist nach dem Zinken *R* hin verlängert in dem Stückchen *h*, welches seinerseits von oben nach unten durchbohrt ist, um das Hütchen *s* aufschrauben zu können. Letzteres ist nun ebenfalls mit einem feinen Loche von oben nach unten durchbohrt, um einen Faden oder eine dünne Saite durchzuziehen. Geht nun die Drehungsaxe der Gabel durch das Loch des Fortsatzes *h* und des Hütchens *s*, so leuchtet ein, dafs der Punkt *m* der oben an ihn gestellten Forderung entspricht. Weiterhin trägt nun das linke Seitenplättchen des messingenen Aufsatzes, den Fortsatz *f* und dieser das Knebelchen *r*; wird demnach der Faden durch *s* und *h* gezogen und an dem Knebelchen befestigt, so kann man ihm hiermit, vorausgesetzt, dafs das andere Ende in der Kneipzange *l* festgehalten ist, eine beliebige Spannung geben.

Der Zinken *R* trägt nun ebenfalls eine kleine Armirung *bb* und diese das kleine Futter *e*, worin das Glasstäbchen befestigt ist, womit die Gabel ins Tönen gebracht wird. Man würde natürlich das Glasstäbchen auch mit Siegellack ankitten können, doch entbehrt diese Art der Befestigung der Solidität. Beide Theile aber, die Armirung an *R* wie der Aufsatz an *L* sind mit Siegellack aufgekittet, so dafs man sie durch Erwärmen leicht abziehen kann.

Diese Einrichtungen setzten mich nun in den Stand die Schwingungen eines Fadens oder einer Saite zu beobachten, bei einer beliebigen Neigung des Fadens zwischen 0° und 90° gegen die Horizontalebene, sey es nun, wenn die Zinkenebene parallel der Ebene *ABD* war, oder hiermit eine Neigung von 0° bis 90° machte, was ja dadurch bewirkt wurde, dafs man die Gabel von 0° bis 90° herumdrehte, wobei der Zinken *R* immer mehr nach vorn zu liegen kam.

§. 12.

Läuft nun die Zinkenebene mit der Ebene *ABD* parallel, so möge diese Stellung der Gabel die *Parallelstellung* heifsen, bildet erstere dagegen mit letzterer einen rechten Winkel, so führe diese Stellung den Namen *Transversalstellung*. Bildet dagegen die Zinkenebene einen Winkel

> 0 und $< 90^\circ$ mit der Ebene ABD, so heifse diese Stellung eine *Zwischenstellung*, so dafs man also reden kann von einer Zwischenstellung $= 45^\circ$ u. s. w.

Gesetzt nun die Gabel habe die Parallelstellung und der Faden sey horizontal, so wird man beim Anstreichen derselben, je nachdem die Spannung ist, die stehenden Wellenbewegungen erhalten nur noch in befriedigenderer Weise; namentlich wird sich das in §. 4 ausgesprochene Gesetz über die Aufeinanderfolge der Nebenschwingungen vollständig bestätigen.

§. 13.

Ich hatte nun schon früher, bevor ich mit Stimmgabeln experimentirte, bei gegenwärtiger Untersuchung wahrgenommen, dafs der Faden, sobald er bei seiner ersten Hauptschwingung der ganzen Länge nach schwang, einen selbstständigen Ton gab, welcher die *tiefere* Octave des Glockentons war. Defsgleichen hörte ich *dieselbe tiefere* Octave vom Glockenton, wenn der Faden die zweite Hauptspannung besafs; dieser Ton war jedoch schwächer als bei der ersten Hauptspannung. Bei der dritten Hauptspannung konnte ich den Fadenton nicht mehr vernehmen, jedoch trat er wieder deutlich und zwar *ebenfalls* als die *tiefere* Octave vom Glockenton hervor, wenn statt des ursprünglich angewandten dünnen Fadens ein 3 bis 4mal dickerer gewählt wurde.

Diese Erscheinungen konnte ich nun viel deutlicher wahrnehmen bei den Experimenten mittelst der Stimmgabel; besonders deutlich trat der Ton hervor, wenn statt des Fadens eine Violin *e* Saite ausgespannt wurde. Der eigenthümliche Saitenton liefs sich bis zur vierten Hauptspannung noch vernehmen und war stets die *tiefere* Octave der Stimmgabel also das $\bar{c}$.

Vermag nun auch das Ohr nicht diesen Saiten- oder Fadenton bei noch geringerer Hauptspannungen seiner immer mehr abnehmenden Intensität wegen zu hören, so darf man doch, gestützt auf die vorhandenen Thatsachen, den Satz aussprechen.

»Wird eine Saite oder ein Faden durch die Schwingungen eines klingenden Körpers im Sinne gegenwärtiger Untersuchung in eine stehende Wellenbewegung versetzt, so giebt die Saite oder der Faden bei allen Hauptspannungen einen selbstständigen Ton, der *eine Octave tiefer* ist als der Ton des klingenden Körpers, und zwar nimmt dieser Ton des fadenförmigen Körpers immer mehr an Intensität ab, je geringer die Spannung oder nach unserer Bezeichnung, je höher die Ordnungszahlen der Spannung.

§. 14.

Gesetzt nun eine Saite befindet sich in stehender Wellenbewegung so, dafs sie

1, 2, 3, 4 . . . . . halbe Wellenlängen

bildet, so wird die Anzahl der Schwingungen des Tons, den sie bei einer derartigen Abtheilung nach halben Wellenlängen giebt, vorausgesetzt, dafs immer eine und dieselbe Spannung geblieben ist, bezüglich

1, 2, 3, 4 . . . . . .

seyn, wenn man die Anzahl der Schwingungen des Grundtons der Saite mit 1 bezeichnet.

§. 15.

Gesetzt umgekehrt, eine Saite giebt bei jeder Abtheilung ihrer stehenden Wellenbewegung nach

1, 2, 3, 4 . . . . . halben Wellenlängen

denselben Ton, so mufs die Anzahl der Schwingungen, wenn die Saite in jedem dieser Fälle der ganzen Länge nach in Schwingung versetzt würde, gleich

$$1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{3}, \tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{5}, \tfrac{1}{6}, \tfrac{1}{7}, \tfrac{1}{8}, \tfrac{1}{9}, \ldots$$

seyn, wann wiederum die Anzahl der Schwingungen des Tons, welchen sie bei der Abtheilung nach 1 halben Wellenlänge giebt, mit 1 bezeichnet wird. Die Reihe:

$$1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{3}, \tfrac{1}{4}, \ldots$$

läfst sich auch durch eine andere ausdrücken, nämlich

$$1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{2}{3}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{4}{5}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{2}{3}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{4}{7},$$
$$\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{8}{9} \ldots$$

oder kürzer geschrieben:

$$1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{2}{3}, (\tfrac{1}{2})^2, (\tfrac{1}{2})^2\cdot\tfrac{4}{5}, (\tfrac{1}{2})^2\cdot\tfrac{2}{3}, (\tfrac{1}{2})^2\cdot\tfrac{4}{7}, (\tfrac{1}{2})^3, (\tfrac{1}{2})^3\cdot\tfrac{8}{9}, \ldots$$

Man wird leicht diese Reihe in Worte übersetzen können. Bedeutet nämlich 1 die Anzahl der Schwingungen irgend eines Tons, so wird $\frac{1}{2}$ seine tiefere Octave bedeuten, $\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3}$ einen Ton der um eine Octave und eine Quinte tiefer, $(\frac{1}{2})^2$ einen Ton der um zwei Octaven tiefer u. s. w.

§. 16.

Die Thatsechen, welche wir in §. 13 kennen lernten, repräsentiren nun den Fall des vorigen §. Denn die Saite gab dort bei allen ihren Abtheilungen nach halben Wellenlängen *denselben* Ton und man wird leicht nun den Ton finden, welchen sie geben mufs, wenn sie jedesmal ihrer ganzen Länge nach schwingt. Bezeichnet man demgemäfs den Ton, welchen z. B. die Stimmgabel giebt, mit 1, so entspricht:

der 1.	Hauptspannung	die Anzahl der Schwingungen der ganzen Saite gleich			$\frac{1}{2}$
» 2.	do.	do.	do.	do.	$(\frac{1}{2})^2$
» 3.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{2}{3}$
» 4.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^3$
» 5.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^3 \cdot \frac{4}{5}$
» 6.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^3 \cdot \frac{2}{3}$
» 7.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^3 \cdot \frac{4}{7}$
» 8.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^4$
» 9.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^4 \cdot \frac{8}{9}$

Denn bei der ersten Hauptspannung war der Saitenton schon um eine Octave tiefer als der Ton der Stimmgabel, es mufsten also die Glieder der Reihe des §. 15 mit $\frac{1}{2}$ multiplicirt werden. In unserem Fall giebt nun die Stimmgabel den Ton $\overline{\overline{c}}$. Demgemäfs giebt bei der:

1.	Hauptspannung	die	ganze	Saite	den	Ton	$\overline{c}$
2.	»	»	»	»	»	»	c
3.	»	»	»	»	»	»	f
4.	»	»	»	»	»	»	C
5.	»	»	»	»	»	»	As
6.	»	»	»	»	»	»	$\overline{F}$
7.	»	»	»	»	»	»	$\overline{D}$ +
8.	»	»	»	»	»	»	$\overline{C}$
9.	»	»	»	»	»	»	$\overline{\overline{B}}$

Hieraus folgte also, dafs ich im Stande war schon vorher zu bestimmen wenigstens von der ersten zur dritten Hauptspannung, wenn die Saite ihrer ganzen Länge nach oder mit einem und zwei Schwingungsknoten schwingen sollte. Spannte ich nämlich die Saite um eine Octave tiefer wie die Stimmgabel, so mufste sie ihrer ganzen Länge nach, spannte ich sie um zwei Octaven, so mufste sie mit einem Schwingungsknoten, spannte ich sie um zwei Octaven und eine Quinte tiefer, so mufste sie mit zwei Schwingungsknoten oder drei halben Wellenlängen schwingen.

§. 17.

Nunmehr gelangte ich auch zu dem merkwürdigen Zusammenhange zwischen den *Nebenschwingungen* und dem Saitenton. Sobald ich nämlich die Saite *unisono* mit der Stimmgabel gestimmt hatte und letztere anstrich, gewahrte ich sofort wie die Saite die erste Nebenschwingung machte, Sobald ich die Saite um eine Octave tiefer gestimmt hatte, wie die Gabel, hätte nun die Saite eigentlich die zweite Nebenschwingung machen müssen; diese wird aber nicht zu Stande kommen können, weil bei derselben Spannung nach dem vorhergehenden die erste Hauptschwingung eintritt und diese nach dem bereits früher mitgetheilten an Intensität die Nebenschwingungen übertreffen mufs. Wurde die Saite um eine Octave und eine Quinte tiefer gestimmt, so zeigte die Saite beim Anstreichen der Gabel drei halbe Wellenlängen als die dritte Nebenschwingung. Gab die Saite einen um zwei Octaven tieferen Ton wie die Gabel, so hätte sie beim Anstreichen letzterer auch eigentlich die vierte Nebenschwingung machen müssen, diese Schwingungsart fällt aber wieder mit der zweiten Hauptschwingung zusammen und wird wegen dieser nicht zu Stande kommen. Bezeichnet man nun wieder den Ton der Stimmgabel mit 1, so entspricht:

der 1. Nebenschwingung die Anzahl der Schwingungen der ganzen Saite gleich 1

» 2.	do.	do.	do.	do.	$\frac{1}{2}$
» 3.	»	»	»	»	$\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3}$
» 4.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^2$
» 5.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{4}{5}$
» 6.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{2}{3}$
» 7.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{4}{7}$
» 8.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^3$
» 9.	»	»	»	»	$(\frac{1}{2})^3 \cdot \frac{8}{9}$

oder anders ausgedrückt in unserm speciellen Fall: Die Saite giebt ihrer ganzen Länge nach bei der

1. Nebenspannung	den	Ton		$\overline{\overline{c}}$
2.	»	»	»	$\overline{c}$
3.	»	»	»	f
4.	»	»	»	c
5.	»	»	»	As
6.	»	»	»	F
7.	»	»	»	$D+$
8.	»	»	»	C
9.	»	»	»	$\underline{B}$

Diese Resultate in Verbindung mit denen des §. 16 liefern also das Gesammtergebnifs:

»Bezeichnet man die Anzahl der Schwingungen des klingenden Körpers (Stimmgabel, Glasglocke etc.) mit 1 welche in unserem Falle dem Ton $\overline{\overline{c}}$ entspricht, so beträgt die Anzahl der Schwingungen, welche die *ganze* Saite machen mufs, um zu liefern die«:

			1. Nebenschwingung	$1 = \overline{\overline{c}}$
1. Hauptschwingung	$\frac{1}{2} = \overline{c}$;	[2.	»	$\frac{1}{2} = \overline{c}$]
		3.	»	$\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3} = f$
2. »	$(\frac{1}{2})^2 = c$;	[4.	»	$(\frac{1}{2})^2 = c$]
		5.	»	$(\frac{1}{2})^2 \frac{4}{5} = As$
3. »	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{2}{3} = F$[1]);	[6.	»	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{2}{3} = F$]
		7.	»	$(\frac{1}{2})^2 \cdot \frac{4}{7} = D+$
4. »	$(\frac{1}{2})^3 = C$;	[8.	»	$(\frac{1}{2})^3 = C$]
		9.	»	$(\frac{1}{2})^3 \frac{8}{9} = \underline{B}$
5. »	$(\frac{1}{2})^3 \cdot \frac{4}{5} = \underline{As}$.			

1) S. 207 Z. 7 v. u. ist F statt f zu lesen. (*M.*)

Es ist hier unterblieben, noch weitere Angaben untereinander folgen zu lassen, da ich mich beschränkt habe bei den Nebenschwingungen die Angaben bis zur 9. in Zahlen und Notenzeichen zu machen; man wird aber nun aus der letzten Zusammenstellung folgende Schlüsse ziehen können.

1) Zwischen zwei Hauptschwingungen liegt immer eine *sichtbare* Nebenschwingung (abgerechnet die erste) deren Ordnungszahl *ungrad.*

2) Die Nebenschwingungen, welche durch *gerade* Zahlen bezeichnet sind, werden nicht wahrgenommen, sondern statt ihrer die mit ungraden Zahlen bezeichneten Hauptschwingungen, welche jene überwiegen.

3) Die mit *denselben* Ordnungszahlen versehenen Haupt- und Nebenschwingungen unterscheiden sich so von einander, dafs für je zwei der Ton der ganzen Saite bei der Nebenschwingung um eine Octave höher ist als bei der betreffenden Hauptschwingung.

4) Die Intervalle zwischen den Tönen der sichtbaren Nebenschwingungen und der benachbarten Hauptschwingungen nehmen um so mehr ab je geringer die Spannung ist, und man begreift leicht, wie es bei geringer werdenden Spannungen immer schwieriger wird, die Nebenschwingungen getrennt von den Hauptschwingungen zu beobachten.

§. 18.

Es erhob sich nun die wichtige Frage, durch welche Schwingungen der Gabel entstehen die Hauptschwingungen, durch welche die Nebenschwingungen? Demzufolge müssen wir überlegen, welche Bewegung der Punkt *m* der Gabel (Fig. 4 Taf. II) macht, an welchem das eine Ende der Saite befestigt ist. Man begreift nun wohl, dafs diese Bewegung, welche sie auch seyn möge, sich in *zwei* Componenten zerlegen läfst, einmal in eine, die ihre Wirkung *in* der Richtung der Länge der Saite äufsert, welche ich mit dem Namen *Parallelcomponente* bezeichnen werde und das anderemal in eine, welche *senkrecht* zur Längsrichtung der Saite wirkt, unter einem bestimmten Winkel gegen den Horizont,

und der ich den Namen *Transversalcomponente* beilege. Diese letztere wird entstehen aus einer *horizontal* wirkenden *Transversalkraft* und einer *verticalen*. Diese Annahme wird man gerechtfertigt finden, wenn man bedenkt, dafs der Punkt *m* im Allgemeinen eine Curve doppelter Krümmung beschreibt.

Eine kleine Ueberlegung wird nun hinreichen, um sich zu überzeugen, dafs bei der *Parallelstellung* der Gabel und wenn die Saite von *m* nach 0° läuft, die *Parallelcomponente* die überwiegende seyn wird, und dafs ferner diese Componente bei der *Transversalstellung* der Gabel und derselben Lage der Saite als eine *horizontal* wirkende *Transversalkraft* wirkt, so dafs also bei dieser Stellung die *Transversalcomponente* die überwiegende ist.

Diese Betrachtungen werden hinreichen, um die folgenden Versuche und die daraus gezogenen Schlüsse zu beurtheilen, wenn man nur die Resultate der beiden vorigen §§. in Betrachtung zieht.

§. 19.

Ich gab der Saite (die immer vor der Hand horizontal gespannt ist) bei der *Transversalstellung* der Gabel eine solche Spannung, dafs sie *unisono* klang mit letzterer. Beim Anstreichen schwang die Saite ihrer ganzen Länge nach. Es war diefs aber diejenige Spannung, bei welcher in der Parallelstellung der Gabel die erste *Nebenschwingung* stattfand. Ich gab der Saite fernerhin bei der *Transversalstellung* der Gabel eine solche Spannung, dafs sie um 1 Octave tiefer klang als letztere: beim Anstreichen schwang die Saite und bildete zwei halbe Wellenlängen; es war diefs aber diejenige Spannung der Saite, bei welcher in der Parallelstellung die zweite *Nebenschwingung* resp. erste *Hauptschwingung* stattfand. Drehte ich also die Gabel in die *Parallelstellung* zurück und sorgte dafür, dafs der Ton der Saite ungeändert blieb, so durfte nach dem frühern, beim Anstreichen, die Saite nicht zwei halbe Wellenlängen bilden, sondern mufste die erste *Hauptschwingung* liefern, also ihrer ganzen Länge nach schwingen; der Versuch bestätigte diefs

vollständig, wie natürlich zu erwarten. Ich gab ferner bei der *Transversalstellung* der Gabel der Saite eine solche Spannung, dafs sie um 1 Octave und 1 Quinte tiefer stimmte als die Gabel. Beim Anstreichen zeigte die Saite 3 halbe Wellenlängen; es war diefs aber diejenige Spannung, bei welcher in der Parallelstellung der Gabel die dritte *Nebenschwingung* stattfand. Drehte ich also die Gabel in die *Parallelstellung* zurück und sorgte dafür, dafs der Ton der Saite ungeändert blieb, so mufste beim Anstreichen die Saite die dritte Nebenschwingung liefern. Der Versuch bestätigte diefs. Gab ich zuletzt noch bei der *Transversalstellung* der Gabel der Saite eine solche Spannung, dafs sie um 2 Octaven tiefer stimmte wie die Gabel, so zeigte sie beim Anstreichen vier halbe Wellenlängen; es war diefs aber diejenige Spannung, bei welcher in der Parallelstellung der Gabel die vierte *Nebensckwingung* resp. zweite *Hauptschwingung* stattfand. Drehte ich also in die Parallelstellung zurück, und sorgte wiederum dafür, dafs die Saite ihren Ton nicht ändere, so dürfte nun die Saite nicht die vierte Nebenschwingung, sondern die zweite Hauptschwingung zeigen. Der Versuch bestätigte es vollständig.

§. 20.

Bei der *Transversalstellung* der Gabel wirkt nun hauptsächlich die *Transversalcomponente*, während die Parallelcomponente sehr gering seyn wird; die stehenden Wellenbewegungen, welche bei dieser Stellung der Gabel erregt werden, verdanken also ihre Entstehung der *Transversalcomponente*. Fänden nun *dieselben* Bewegungen statt bei *derselben* Spannung, wie die *Hauptschwingungen* in der *Parallelstellung*, so würde man schliefsen können, dafs die Hauptschwingungen in der Parallelstellung von der Transversalcomponente erregt werden. Nach den Versuchen des vorigen §. ergiebt sich aber, dafs *dieselben* Bewegungen bei *derselben* Spannung stattfinden, wie die *Nebenschwingungen* in der Parallelstellung, woraus umgekehrt mit Nothwendigkeit folgt, dafs die *Nebenschwingungen* in der *Parallelstellung*

von der Transversalcomponente herrühren. Werden also in der *Transversalstellung* nur solche Wellenbewegungen hervorgerufen, wie die Nebenschwingungen in der Parallelstellung, so werden in jener Stellung auch die mit geraden Ordnungszahlen versehenen Schwingungen ebenso wie die mit ungeraden versehenen sichtbar seyn. Da erstere *nun* nicht von den betreffenden Hauptschwingungen, welche nicht existiren, übertroffen werden können. Eben diefs ist aber durch die Versuche des vorigen §. nachgewiesen. Denn bei derselben Spannung, wo in der Parallelstellung eine Hauptschwingung stattfand, erhielt man in der Transversalstellung eine Schwingung mit doppelt so viel halben Wellenlängen.

Sind nun die in der Parallelstellung zur Wirkung kommenden *Transversalkräfte*, den Transversalkräften bei der Transversalstellung an Intensität gleich, so werden die Nebenschwingungen, welche durch erstere erregt werden, von derselben Intensität seyn müssen, wie die Schwingungen, welche bei der Transversalstellung stattfinden. Man wird sich leicht aus der Schwingungsart der Gabel überzeugen, dafs die Transversalkräfte bei der Transversalstellung bedeutend gröfser seyn müssen als die bei der Parallelstellung, und es folgt also hieraus, dafs die Schwingungen bei der *Transversalstellung* bedeutender seyn müssen als die durch dieselbe Art von Kräften erregten *Nebenschwingungen* bei der *Parallelstellung*. Wer die Versuche wiederholt, wird sich sofort auch hiervon überzeugen.

Als Gesammtresultat aus den letzten Versuchen ergiebt sich nun folgender Satz:

»Giebt man einer Saite oder einem Faden in der *Parallelstellung* eine *Hauptspannung*, und dreht dann die Gabel in die *Transversalstellung*, so wird man eine Bewegung mit *doppelt* soviel halben Wellenlängen erhalten, vorausgesetzt, dafs sich die Spannung *nicht* geändert hat; giebt man dagegen dem fadenförmigen Körper in der *Parallelstellung* eine *Nebenspannung*, und dreht dann die Gabel in die *Transversalstellung*; so wird man, wenn die Span-

nung noch dieselbe ist, jetzt eine Bewegung von *eben* so viel halben Wellenlängen erhalten.«

§. 21.

Wenn nun bei der *Parallelstellung* die *Parallelkraft*, bei der *Transversalstellung* dagegen die *Tranversalkraft* überwiegt, so wird also bei einer *Zwischenstellung* der Gabel der Fall eintreten können, dafs beide Kräfte ihre eigenthümliche Wirkung äufsern. Giebt man also dem Faden oder der Saite die erste Hauptspannung, so wird er in der *Parallelstellung eine*, in der *Transversalstellung zwei* halbe Wellenlängen bilden, nach dem Schlufssatz des vorigen §. In einer *Zwischenstellung* dagegen wird er beide Bewegungsarten zeigen können, und der Versuch bestätigte diefs sofort. Man sieht nämlich bei einer solchen Stellung, wie der Faden eine Figur bildet, die die Abtheilung nach einer und zugleich nach zweien halben Wellenlängen erkennen läfst.

§. 22.

Die Versuche mit *einer* Stimmgabel entsprechen nun dem Falle, wo nach Art des §. 10 nur das eine Ende des Fadens an dem Rande der Glocke, das andere dagegen an dem an einem aufserhalb derselben festliegenden Punkte befestigt war. Analog den zuerst mitgetheilten Versuchen mit der Glocke, spannte ich nun das eine feste Ende *l* (Fig. 4 Taf. II) des Fadens oder der Saite an einer zweiten Stimmgabel, welche ganz gleich hergerichtet war, wie die erste, fest, auf die in Fig. 6 versinnlichte Weise. Man kann nun entweder blofs eine Stimmgabel anstreichen und die andere mit der Hand festhalten oder auch beide zugleich zum Tönen bringen. Die Gesammterscheinungen bleiben aber in beiden Fällen dieselben. Ich will jedoch auf einige Umstände noch aufmerksam machen. Die Stimmgabeln waren in ihrem ursprünglichen Zustande vollständig *unisono*, durch die Anbringung des Streichstäbchens etc. hatte sich jedoch eine Ungleichheit eingestellt, so dafs sie Stöfse miteinander machten, und eben diese Stöfse konnte man in der Wellenbewegung des Fadens oder der Saite genau mit

dem Auge verfolgen, so, dafs man auch in diesem Experimente ein Mittel besitzt, um diese Stöfse fürs Auge sichtbar zu machen. Diese Ungleichheit der Stimmgabeln wird sich jedoch durch Aufklebung eines Gegenstandes an einer der Gabeln vollständig heben lassen, so dafs sie wieder genau sich im Einklang befinden.

Schlufsbemerkung.

Ich breche hier ab mit der Mittheilung der Versuche, in der Absicht, demnächst eine zweite Reihe zu veröffentlichen, welche ich bereits anstellte zum Theil, um manche der schon bekannten Phänomene noch weiter zu verfolgen, zum Theil, um derartige neue herbeizuführen. Namentlich wird das bereits beobachtete Auftreten kreisförmiger und elliptischer Wellenformen noch eine weitere Untersuchung bedürfen, wodurch dann erst die Einrichtung des, in Fig. 4 Taf. I abgebildeten, Apparats sich vortheilhaft erweisen wird. Jedenfalls aber wird man aus dem bereits Mitgetheilten das Interesse gewahren, welches diese Untersuchungen bieten und man wird in manchen Versuchen schon die experimentelle Erläuterung der Schwingungsvorgänge bei einem fadenförmigen Körper gefördert finden.

Marburg am 23. November 1859.

II. *Ueber die Erklärung der Farbenzerstreuung und des Verhaltens des Lichtes in Krystallen;* *von Fr. Eisenlohr in Heidelberg.*

Der Zweck des gegenwärtigen Aufsatzes ist, den Physikern eine Hypothese vorzulegen, welche auf die ungezwungenste Weise sowohl von der Erscheinung der Farbenzerstreuung als von den Gesetzen der Fortpflanzung des Lichtes in Krystallen Erklärung zu geben vermag. Ich glaube nämlich,

dafs eine solche in beiden Fällen noch zu wünschen ist. Die Unzulässigkeit der bisher versuchten Erklärungen der Farbenzerstreuung werde ich im Verlaufe dieses Aufsatzes nachzuweisen Gelegenheit haben. Die von Fresnel aufgestellten Gesetze für die Fortpflanzung des Lichtes in Krystallen sind bisher nur von Neumann und Cauchy in genügender Weise abgeleitet worden; aber diese Ableitung setzt voraus, dafs die Lichtschwingungen in der Polarisationsebene erfolgen, und sie läfst sich nur auf sehr gewaltsame Weise mit der Annahme, dafs dieselben senkrecht zur Polarisationsebene stehen, vereinigen. Nun sind wir aber, wie ich in einem früheren Aufsatze [1]) nachgewiesen zu haben glaube, wegen der Erklärung aller übrigen Erscheinungen mit Nothwendigkeit auf die letztere Hypothese verwiesen, und es ist gerade die Erklärung der Fresnel'schen Gesetze, wodurch der Scharfsinn Neumann's jener erstern das Uebergewicht verschaffte. Die Erklärung dieser Gesetze vom Standpunkte der zweiten Hypothese erscheint deshalb als eine unabweisiiche Anforderung an die Theorie.

Die Voraussetzung über die Constitution des Aethers, deren Folgerungen ich hier entwickeln will, ist bereits von Cauchy [2]) aufgestellt worden. Nach ihm befinden sich nämlich in den Krystallen die Körpermolecüle in den Ecken kleiner congruenter rechtwinkliger Parallelepipede, in welche man sich den Krystall zerlegt denken kann; d. h. sie sind in Reihen geordnet, welche drei zu einander senkrechten Axen parallel sind. Der Aether, indem er sich um diese Körpermolecüle dichter zusammendrängt als in dem übrigen Raume, hat also eine periodisch wechselnde Dichtigkeit, welche in jedem dieser Parallelepipede in derselben Weise wiederkehrt. Cauchy hat auch im Allgemeinen angedeutet, wie man die Bewegung eines so geordneten Aethers der mathematischen Behandlung unterwerfen könne, doch hat er offenbar selbst eine solche nicht versucht, denn weder erwähnt er eine Uebereinstimmung der Ergebnisse mit

1) Diese Ann. Bd. CIV, S. 337.
2) *Memoires de l'Acad.* 1850.

dem Fresnel'schen Gesetze, noch scheint er geahnt zu haben, dafs die Farbenzerstreuung auf diesem Wege erklärt werden könne.'

Ist die Kraft, mit der ein Aethertheilchen mit der Masse m auf ein anderes mit der Masse m' in Richtung ihrer Verbindungslinie wirkt, eine Function ihrer Entfernung r oder $mm'rf(r)$, so kann man, wenn x, y, z die Coordinaten eines Theilchens, $x+\Delta x$, $y+\Delta y$, $z+\Delta z$ die Coordinaten irgend eines andern Theilchens sind, für das Gleichgewicht jenes ersten Theilchens die Bedingungen aufstellen:

$$Sm'\Delta x fr = 0;\quad Sm'\Delta y fr = 0;\quad Sm'\Delta z fr = 0$$

wo die Summen über alle Aethertheilchen auszudehnen sind. Erfahren nun sämmtliche Theilchen eine kleine Bewegung, deren Projection auf die drei Axen für das Theilchen mit den Coordinaten x, y, z durch ξ, η, ζ, für die Theilchen mit den Coordinaten $x+\Delta x$, $y+\Delta y$, $z+\Delta z$ durch $\xi+\Delta\xi$, $\eta+\Delta\eta$, $\zeta+\Delta\zeta$ ausgedrückt werden, so sind die Bewegungsgleichungen für das erste Theilchen:

$$\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = S[m'f(r+\varrho)(\Delta x+\Delta\xi)];\quad \frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} = S[m'f(r+\varrho)(\Delta y+\Delta\eta)];$$

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} = S[m'f(r+\varrho)(\Delta z+\Delta\zeta)]$$

wenn $(r+\varrho)^2 = (\Delta x+\Delta\xi)^2 + (\Delta y+\Delta\eta)^2 + (\Delta z+\Delta\zeta)^2$ ist.

Vernachlässigt man in diesen Gleichungen die Quadrate und höhere Potenzen der als sehr klein angenommenen Gröfsen ξ, η, ζ, so erhält man statt derselben mit Rücksicht auf die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} &= S\left[m\left(fr+\frac{\Delta x^2}{r}f'r\right)\Delta\xi\right] + S\left[m\frac{\Delta x\,\Delta y}{r}f'r\,\Delta\eta\right] \\
&\qquad + S\left[m\frac{\Delta x\,\Delta z}{r}f'r\,\Delta\zeta\right] \\
\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} &= S\left[m\frac{\Delta x\,\Delta y}{r}f'r\,\Delta\xi\right] + S\left[m\left(fr+\frac{\Delta y^2}{r}f'r\right)\Delta\eta\right] \\
&\qquad + S\left[m\frac{\Delta y\,\Delta z}{r}f'r\,\Delta\zeta\right] \\
\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} &= S\left[m\frac{\Delta x\,\Delta z}{r}f'r\,\Delta\xi\right] + S\left[m\frac{\Delta y\,\Delta z}{r}f'r\,\Delta\eta\right] \\
&\qquad + S\left[m\left(fr+\frac{\Delta z^2}{r}f'r\right)\Delta\zeta\right]
\end{aligned}\right\}\quad (1)$$

Wir wollen zuerst aus diesen bekannten von Cauchy aufgestellten Gleichnngen die von ihm gegebene Formel für die Farbenzerstreuung ableiten, und dabei annehmen, dafs der Aether überall dieselbe Dichtigkeit und eine wellenförmige transversale Erschütterung erhalten habe, so dafs $\eta = 0$, $\zeta = 0$, ξ aber symbolisch durch $A e^{uz\sqrt{-1}}$ ausgedrückt werde.

Dann ist: $\Delta \xi = \xi \left(e^{u \Delta z \sqrt{-1}} - 1\right)$

und im ganzen Verlaufe der Bewegung $\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2}$ also η und ζ der Null gleich, in dem alle Summen von der Form $S\left[m' \frac{\Delta x \Delta y}{r} f'r \left(e^{u \Delta z \sqrt{-1}} - 1\right)\right]$ verschwinden.

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\xi S\left[m'\left(fr + \frac{\Delta x^2}{r} f'r\right)(1 - \cos u \Delta z)\right] = -\xi s^2.$$

Diese Differentialgleichung führt zu Schwingungen deren Dauer $\frac{2\pi}{s}$ ist. Führt man in derselben statt Δx, Δz Polarcoordinaten ein, und setzt statt m' das Differentialelement des Raums multiplicirt mit der Dichtigkeit δ, so kann man die Summe durch Integration über den ganzen Raum ausdehnen, nur mufs man, wenn ϱ die kleinste Entfernung zweier Aethertheilchen ist, um das Theilchen, dessen Bewegung man betrachtet, einen kugelförmigen Raum vom Radius ϱ ausschliefsen. Diefs giebt:

$$s^2 = 4\pi\delta \int_{\varrho}^{\infty} \left[r^2 fr \left(1 - \frac{\sin ur}{ur}\right) + r^3 f'r \left(\frac{1}{3} + \frac{\cos ur}{u^2 r^2} - \frac{\sin ur}{u^3 r^3}\right)\right] \partial r.$$

Das Element des Integrals ist das Differential von $fr \,.\, r^3 \left(\frac{1}{3} + \frac{\cos ur}{u^2 r^2} - \frac{\sin ur}{u^3 r^3}\right)$; diefs verschwindet aber für $r = \infty$, wenn wir annehmen, dafs $r^3 fr$ für diesen Werth sich der Null nähert, oder dafs die Kraft in stärkerem Verhältnisse als dem des Quadrates der Entfernung abnimmt. Wir haben also:

$$s^2 = -4\pi\delta\varrho^3 f\varrho \left(\frac{1}{3} + \frac{\cos u\varrho}{u^2 \varrho^2} - \frac{\sin u\varrho}{u^2 \varrho^3}\right).$$

Ist ϱ gegen die Wellenlänge oder $\frac{2\pi}{u}$ sehr klein, so kann man noch Potenzen von $u\varrho$ entwickeln, und erhält für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\frac{s}{u}$ die Gleichung:

$$\frac{s^2}{u^2} = 2\pi\delta f\varrho \cdot \varrho^5 \left(1 - \frac{u^2\varrho^2}{28} \quad . \quad . \quad .\right)$$

Durch das zweite Glied dieser Reihe $\frac{u^2\varrho^2}{28}$ sucht Cauchy die verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit verschiedenfarbiger Lichtstrahlen in den Körpern zu erklären. Es stimmt nun allerdings die erhaltene Formel sehr gut mit den Messungen Fraunhofer's überein, aber Broch hat [1]) mit Recht hervorgehoben, dafs wegen der gleichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit verschiedener Farben im leeren Raume und der ungleichen in den Körpern, der Gröfse $u\varrho$ hiernach im leeren Raume ein verschwindender, in den Körpern ein sehr merklicher Werth beigelegt werden müsse, was offenbar unzulässig ist.

Broch glaubte deshalb die Farbenzerstreuung, da sie nur den Körpern zukommt, den Körpermolecülen und zwar der störenden Wirkung zuschreiben zu müssen, welche ihre Anziehung auf die Aetherschwingungen ausübt. Zieht man auch diese Anziehungskräfte, deren Gröfse bei einer Entfernung R und einer Masse M, durch $mMRFR$ ausgedrückt werden mag, in Rechuung, so kann man offenbar die Körpermolecüle, deren Masse viel gröfser, deren Geschwindigkeit aber viel kleiner angesehen werden mufs, als die der Aethermolecüle, in Bezug auf diese als ruhend ansehen. Statt der Gleichungen (1) erhält man sodann, wenn die Coordinaten der Körpermolecüle akzentuirt werden:

$$\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} = S\left[m\left(fr + \frac{\Delta x^2}{r} f'r\right)\Delta\xi\right] + S\left[mf'r\frac{\Delta x\,\Delta y}{r}\Delta\eta\right] rS\left[m\frac{\Delta x\,\Delta z}{r} f'r\,\Delta\zeta\right]$$
$$- \xi S\left[M\left(FR + \frac{\Delta x_1^2}{R} F'R\right)\right] - \eta S\left[M\frac{\Delta x_1 \Delta y_1}{R} F'R\right]$$
$$- \zeta S\left[M\frac{\Delta x_1 \Delta z_1}{R} F'R\right]$$

1) Dove's Repertor. d. Physik Bd. VII.

und entsprechende Gleichungen für $\frac{\partial^2\eta}{\partial t^2}$ und $\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2}$ und hieraus unter denselben Voraussetzungen wie früher:

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} = -\xi S\left[m\left(fr + \frac{\Delta x^2}{r} f'r\right)(1 - \cos u\Delta z)\right]$$
$$-\xi S\left[m\left(FR + \frac{\Delta x_1^2}{R} F'R\right)\right] = -\xi s^2$$

Weil hier die zweite Summe unabhängig von u ist, die erste dagegen mit Vernachlässigung der höhern Potenzen von $u\varrho$ den Factor u^2 enthält, so hat man für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\frac{s}{u}$ die Gleichung:

$$\frac{s^2}{u^2} = A + \frac{B}{u^2}$$

in welcher A und B constant ist.

Dieser Werth für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, der allerdings von der Wellenlänge abhängt, steht jedoch im Widerspruch mit den Messungen Fraunhofer's, welche nur durch die Cauchy'sche Formel $a - bu^2$ dargestellt werden können. Wir müssen deshalb auch diese Erklärung als ungenügend ansehen.

So sind wir fast von selbst darauf geführt, die Farbenzerstreuung, statt der directen Einwirkung der Körpermolecüle auf die Aetherschwingungen, vielmehr einem indirecten Einflusse derselben, nämlich der durch die Körpermolecüle bestimmten Anordnung des Aethers zuzuschreiben. Wir denken uns diese in der oben beschriebenen Art, so dafs der Aether eine wechselnde in jedem der kleinen Parallelepipede zwischen je 8 Körpermolecülen wiederkehrende Dichtigkeit hat; zugleich mufs man wohl annehmen, dafs diese Dichtigkeit um jedes Körpermolecül symmetrisch sey. Kehren wir also zu den Gleichungen (1) zurück, so kann man dieselben bekanntlich in die Form linearer partieller Differentialgleichungen bringen, wenn man annimmt, dafs die Wirkung der Aethertheilchen auf einander sich nur auf geringe Entfernung erstrecke, so dafs sich die in den Summen vorkommenden Gröfsen $\Delta\xi$, $\Delta\eta$, $\Delta\zeta$ für die nahe lie-

genden Theilchen, welche allein in Betracht kommen, in Taylor'schen Reihen nach Potenzen von Δx, Δy, Δz entwickeln lassen, in welchen man die späteren Glieder vernachlässigen kann. Auf diese Weise werden die Gleichungen (1):

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \tfrac{1}{2} S\left[m\left(fr\Delta x^2 + \frac{f'r}{r}\Delta x^4\right)\right]\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2} S\left[m\left(fr\Delta y^2 + \frac{f'r}{r}\Delta x^2 \Delta y^2\right)\right]\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2}$$
$$+ \tfrac{1}{2} S\left[m\left(fr\Delta z^2 + \frac{f'r}{r}\Delta x^2 \Delta z^2\right)\right]\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + S\left[m\frac{f'r}{r}\Delta x^2 \Delta y^2\right]\frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y}$$
$$+ S\left[m\frac{f'r}{r}\Delta x^2 \Delta z^2\right]\frac{\partial x \partial z}{\partial \zeta}$$ [1])

und ganz symmetrische Ausdrücke für $\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2}$ und $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2}$; wofür wir der Kürze wegen setzen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} &= (\sigma_{,}^2 + \vartheta^2)\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + (\sigma_{,,}^2 + \pi^2)\frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + (\sigma_{,,,}^2 + \nu^2)\frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \\
&\qquad + 2\pi^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial y} + 2\nu^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial z} \\
\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} &= (\sigma_{,}^2 + \pi^2)\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + (\sigma_{,,}^2 + \varkappa^2)\frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} + (\sigma_{,,,}^2 + \mu^2)\frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} \\
&\qquad + 2\pi^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial y} + 2\mu^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y \partial z} \\
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} &= (\sigma_{,}^2 + \nu^2)\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x} + (\sigma_{,,}^2 + \mu^2)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial^2 y} + (\sigma_{,,,}^3 + \lambda^2)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial^2 y} \\
&\qquad + 2\nu^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x \partial z} + 2\mu^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial y \partial z}
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Sind die Factoren der partiellen Differentialquotienten constante Gröfsen, so kann man bekanntlich die Integrale dieser Differentialgleichungen unter der Form darstellen:

1) Die im Texte aufgeführten Differentialgleichungen sind die gewöhnlich für die Aetherbewegung aufgestellten. Es fallen bei einem homogenen Aether die partiellen Differentialen ungerader Ordnung heraus, weil die mit denselben multiplicirten Summen die Gröfsen Δx, Δy, Δz auf ungerade Potenzen erhoben enthalten, also je zwei Glieder derselben für positive und negative Werthe von Δx, Δy, Δz sich gegenseitig aufheben. Streng genommen müfsten sie jedoch hier berücksichtigt werden, da bei der vorausgesetzten Anordnung des Aethers die Dichtigkeit desselben auf entgegengesetzten Seiten irgend eines bewegten Aethertheilchens eine wenn auch nur geringe Verschiedenheit zeigt. Durch Hinzuziehung auch der

$$\left.\begin{aligned}
\xi &= A'e^{(ux+vy+wz-s't)\sqrt{-1}} + A''e^{(ux+vy+wz-s''t)\sqrt{-1}} \\
&\qquad + A'''e^{(ux+vy+wz-s'''t)\sqrt{-1}} \\
\eta &= B'e^{(ux+vy+wz-s't)\sqrt{-1}} + B''e^{(ux+vy+wz-s''t)\sqrt{-1}} \\
&\qquad + B'''e^{(ux+vy+wz-s'''t)\sqrt{-1}} \\
\zeta &= C'e^{(ux+vy+wz-s't)\sqrt{-1}} + C'e'^{(ux+vy+wz+s''t)\sqrt{-1}} \\
&\qquad + C'''e^{(ux+vy+wz-s'''t)\sqrt{-1}}
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Diefs sind die symbolischen Ausdrücke für drei koexistirende polarisirte Schwingungen in welche eine Schwingung zerlegt wird; ihre gemeinschaftliche Wellenlänge ist $\frac{2\pi}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$, die Normale zur Wellenebene bildet mit den drei Axen Winkel, deren Cosinusse sich wie u, v, w verhalten. Die Dauer einer jeden Schwingung ist $\frac{2\pi}{s'}$, $\frac{2\pi}{s''}$ $\frac{2\pi}{s'''}$; die Richtung derselben ist durch je drei Cosinusse bestimmt, welche sich bezüglich wie $A'B'C'$, $A''B''C''$, $A'''B'''C'''$ verhalten. Man erhält als Bedingungsgleichungen zwischen den Gröfsen s, A, B, C aus den Differentialgleichungen (2):

$$\left.\begin{aligned}
s^2A &= [u^2(\sigma'^2+\vartheta^2)+v^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)+w^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)]\,A \\
&\qquad + 2uv\,\pi^2 B + 2uw\nu^2\,C \\
s^2B &= [u^2(\sigma_{\prime}{}^2+\pi^2)+v^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\varkappa^2)+w^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\mu^2)]\,A \\
&\qquad + 2uv\pi^2 A + 2vw\mu^2\,C \\
s\;C &= [u^2(\sigma_{\prime}{}^2+\nu^2)+v^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\mu^2)+w^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\lambda^2)]\,C \\
&\qquad + 2uw\nu^2 A + 2vw\mu^2\,B
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

und aus diesen für s^2 eine Gleichung dritten Grades, deren drei Wurzeln s'^2, s'' und s''' sind, welche zur Bestimmung der Verhältnisse von $A'B'C'$, $A''B''C''$ und $A'''B'''C'''$ dienen.

Summen, in welchen die Gröfsen Δx, Δy, Δz auf ungerade Potenzen erhoben vorkommen, würde die Rechnung zwar viel weitläufiger werden, die Resultate derselben aber keine wesentliche Aenderung erfahren.

Sind dagegen die Factoren der Differentialquotienten keine constante Gröfsen, sondern wegen der periodisch wechselnden Dichtigkeit periodische Functionen von x, y und z, so kann man dieselben z. B. $(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)$ durch periodische Reihen darstellen:

$$\sigma_{,}^2+\vartheta^2=\sum_{l=-\infty}^{l=\infty}\sum_{m=-\infty}^{m=\infty}\sum_{n=-\infty}^{n=\infty}(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$$

wenn man die Kanten der kleinen Parallelepipede, in welchen die Dichtigkeit immer wieder dieselben Werthe enthält, den drei Coordinatenaxen parallel und bezüglich gleich $\frac{2\pi}{\alpha}$, $\frac{2\pi}{\beta}$, $\frac{2\pi}{\gamma}$ annimmt, und wenn

$$(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_{lmn}$$
$$=\frac{\alpha\beta\gamma}{8\pi^3}\int_{-\frac{\pi}{\alpha}}^{\frac{\pi}{\alpha}}\partial x\int_{-\frac{\pi}{\beta}}^{\frac{\pi}{\beta}}\partial y\int_{-\frac{\pi}{\gamma}}^{\frac{\pi}{\gamma}}\partial z\;(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)\,e^{-(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}\text{ ist.}$$

Es ist zu bemerken, dafs $(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_{lmn}$ und $(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_{lm-n}$ oder $(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_{l-mn}$ einander gleich sind, da die Dichtigkeit, also auch $\sigma_{,}^2+\vartheta^2$ für positive und negative Werthe von x, y oder z gleiche Werthe hat.

Nun kann man nach Cauchy die Gleichungen (3) als Integrale der partiellen Differentialgleichungen auch noch dann ansehen, wenn die Coëfficienten der Differentialquotienten periodische Functionen sind, nur mufs man den Gröfsen A, B, C nicht mehr constante, sondern ebenfalls veränderliche Werthe beilegen, welche mit der Zunahme von x, y, z um $\frac{2\pi}{\alpha}$, $\frac{2\pi}{\beta}$, $\frac{2\pi}{\gamma}$ periodisch wiederkehren. Man kann diese periodischen Functionen ebenfalls in Reihen entwickeln, welche nach Potenzen von $e^{\alpha x\sqrt{-1}}$, $e^{\beta y\sqrt{-1}}$, $e^{\gamma z\sqrt{-1}}$ fortschreiten, z. B.

$$A=\sum_{l=-\infty}^{l=\infty}\sum_{m=-\infty}^{m=\infty}\sum_{n=-\infty}^{n=\infty}A_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+u\gamma z)\sqrt{-1}}$$

Dann liefern die Differentialgleichungen statt der Gleichungen (4) Bedingungsgleichungen wie:

$$s^2 \Sigma A_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$$

$$=(\sigma_{\prime}{}^2+\vartheta^2)\,\Sigma(u+l\alpha)^2\, A_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$$

$$+(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)\,\Sigma(v+m\beta)^2\, A_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$$

$$+(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)\,\Sigma(w+n\gamma)^2\, A_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$$

$$+2\pi^2\,\Sigma(u+l\alpha)(v+m\beta)\, B_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$$

$$+2\nu^2\,\Sigma(u+l\alpha)(w+n\gamma)\, C_{lmn}\, e^{(l\alpha x+m\beta y+nz\gamma)\sqrt{-1}}$$

etc. etc.

In diesen Gleichungen kann man die Coëfficienten jeder Potenz von $e^{\alpha x\sqrt{-1}}$, $e^{\beta y\sqrt{-1}}$, $e^{\gamma z\sqrt{-1}}$ auf beiden Seiten einzeln einander gleich setzen, und erhält hierdurch zur Bestimmung von s, und der Gröfsen A_{lmn} B_{lmn} C_{lmn} drei Systeme von Gleichungen. Der Coëfficient der 0. Potenz in der ersten Gleichung ist:

$$\mathrm{I}_0.\quad s^2 A_0=[u^2(\sigma_{\prime}{}^2+\vartheta^2)_0+v^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)_0+w^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)_0]A_0$$
$$+2uv(\pi^2)_0 B_0+2uw(\nu^2)_0 C_0$$
$$+\Sigma\Big([(u+l\alpha)^2)(\sigma_{\prime}{}^2+\vartheta^2)_{lmn}+(v+m\beta)^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)_{lmn}$$
$$+(w+n\gamma)^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)_{lmn}]A_{lmn}+2(u+l\alpha)(v+m\beta)(\pi^2)_{lmn}B_{lmn}$$
$$+2(u+l\alpha)(w+n\gamma)(\nu^2)_{lmn}\, C_{lmn}\Big).$$

Der Coëfficient von $e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$:

$$\mathrm{I}_{lmn}.\quad s^2 A_{lmn}=[(u+l\alpha)^2(\sigma_{\prime}{}^2+\vartheta^2)_0+(v+m\beta)^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)_0$$
$$+(w+n\gamma)^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)^0]A_{lmn}+2(u+l\alpha)(v+m\beta)(\pi^2)_0 B_{lmn}$$
$$+2(u+l\alpha((w+n\gamma)(\nu^2)_0\, C_{lmn}$$
$$+\Sigma\Big([(u+l'\alpha)^2(\sigma_{\prime}{}^2+\vartheta^2)_{l-l',\,m-m',\,n-n'}$$
$$+(v+m'\beta)^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)_{l-l',\,m-m',\,n-n'}$$
$$+(w+n'\gamma)^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)_{l-l',\,m-m',\,n-n'}]A_{l'm'n'}$$
$$+2(u+l'\alpha)(v+m'\beta)(\pi^2)_{l-l',\,m-m',\,n-n'}\, B_{l'm'n'}$$
$$+2(u+l'\alpha)(w+n'\gamma)(\nu^2)_{l-l',\,m-m',\,n-n'}\, C_{l'm'n'}\Big)$$
$$+[u^2(\sigma_{\prime}{}^2+\vartheta^2)_{lmn}+v^2(\sigma_{\prime\prime}{}^2+\pi^2)_{lmn}+w^2(\sigma_{\prime\prime\prime}{}^2+\nu^2)_{lmn}]A_0$$
$$+2uv(\pi^2)_{lmn}B_0+2uw(\nu^2)_{lmn}C_0.$$

Hier sind die Summen über alle positiven und negativen Werthe von $l'm'n'$ auszudehnen. Ganz entsprechend sind die Gleichungen gebildet:

II_0 für $s^2 B_0$, II_{lmn} für $s^2 B_{lmn}$, III_0 für $s^2 C_0$; III_{lmn} für $s^2 C_{lmn}$.

Man kann mit Hülfe dieser Gleichungen, deren Anzahl unendlich grofs ist, jede der Gröfse A_{lmn} und $s^2 A_0$ selbst eine convergirende Reihe darstellen. Bezeichnet man nämlich die Theile der Gleichungen I_{lmn}, II_{lmn}, III_{lmn}, welche nicht mit A_{lmn}, B_{lmn}, C_{lmn} multiplicirt sind, durch f, g, h, so erhält man durch Elimination aus derselben:

$$(5)\quad A_{lmn} = -\frac{f}{(\sigma^2+\pi^2)_0[(u+l\alpha)^2+(v+m\beta)^2+(w+n\gamma)^2]-s^2} + \frac{(2\pi^2)_0(u+l\alpha)[f(u+l\alpha)+g(v+m\beta)+h(w+n\gamma)]}{\{(\sigma^2+\pi^2)_0[(u+l\alpha)^2+(v+m\beta)^2+(w+n\gamma)^2]-s^2\}\{(\sigma^2+3\pi^2)_0[(u+l\alpha)^2+(v+m\beta)^2+(w+n\gamma)^2]-s^2\}}$$

Man überzeugt sich davon, wenn man erwägt, dafs $(\sigma_{,}^2)_0$, $(\pi^2)_0$ etc. die mittlern Werthe von $\sigma_{,}^2$, π^2 etc. sind; welche man aus denselben erhält, wenn man der Dichtigkeit einen mittleren Werth zuschreibt, d. h. die Masse jedes Theilchens dem Volumelement proportional setzt. Dann werden die Summen $\sigma_{,}^2$, π^2 etc. zu Integralen, welche sich über den ganzen Raum ausdehnen, und die Integration ergiebt:

$$(\sigma_{,}^2)_0 = \sigma_{,,}^2)_0 = (\sigma_{,,,}^2)_0$$
$$(\pi^2)_0 = (\nu^2)_0 = (\mu^2)_0 = \tfrac{1}{3}(\vartheta^2)_0 = \tfrac{1}{3}(\varkappa^2)_0 = \tfrac{1}{3}(\lambda^2)_0.$$

Die Reihen welche durch f, g, h bezeichnet sind, enthalten aufser A, B, C lauter Glieder von einer höheren Ordnung als A_{lmn} (wenn wir z. B. $(\mu^2)_{lmn}$ in Bezug auf x die Ordnung l zuschreiben, dem Producte zweier solcher Gröfsen die Summe ihrer Ordnungen), oder solche von derselben Ordnung; diese letzteren sind jedoch nur in endlicher Anzahl vorhanden, und mit solchen Gröfsen $A_{l'm'n'}$, $B_{l'm'n'}$, $C_{l'm'n'}$ multiplicirt, bei welchen l', m' und n' kleiner als l, m und n sind. Drückt man also A_{lmn} mit Hülfe der Gleichungen I_{lmn}, II_{lmn}, III_{lmn} durch A_0, B_0, C_0 und die übrigen $A_{l'm'n'}$, $B_{l'm'n'}$ etc. aus, diese mittelst der Gleichungen $\mathrm{I}_{l'm'n'}$, $\mathrm{II}_{l'm'n'}$, $\mathrm{III}_{l'm'n'}$ durch A_0, B_0, C_0 und die übrigen, so erhält man schliefslich, wenn man bei einer gewissen wenn auch noch so hohen Ordnung in den periodischen Reihen stehen bleibt, A_{lmn} durch lauter Glieder ausgedrückt, welche mit A_0, B_0, C_0 multiplicirt sind; und unter diesen befindet sich eine endliche Anzahl Glieder derselben Ordnung als A_{lmn} und aufserdem eine ins Unendliche wachsende Anzahl von Gliedern höherer Ordnung, welche convergiren, wenn die periodischen Reihen selbst convergiren. Führt man diese Werthe von A_{lmn} etc. in die Gleichung I_0, II_0, III_0 ein, so erhält man drei Gleichungen, welche zur Bestimmung von s^2 und der Verhältnisse von A_0, B_0, C_0 dienen können.

Die in diesen Gleichungen vorkommenden Gröfsen u, v, w sind gegen α, β, γ sehr klein, indem die Zwischenräume der

in Reihen geordneten Körpermolecüle $\frac{2\pi}{\alpha}$, $\frac{2\pi}{\beta}$, $\frac{2\pi}{\gamma}$ jedenfalls in der Wellenlänge sehr oft enthalten seyn müssen. Es wird deshalb bei einer ersten Annäherung erlaubt seyn, die Verhältnisse $\frac{u}{\alpha}$, $\frac{v}{\beta}$, $\frac{w}{\gamma}$ zu vernachlässigen. Man mufs aber dabei berücksichtigen, dafs in den Gleichungen I: $s^2 A_0$, $u^2 A_0$, $\alpha_2 A_{lmn}$ etc. alle von derselben Ordnung sind, dafs also $s^2 A_{lmn}$ gegen $\alpha^2 A_{lmn}$ ebenfalls zu vernachlässigen ist. Wir werden später sehen, dafs, indem die Potenzen von $\frac{u}{\alpha}$, $\frac{v}{\beta}$, $\frac{w}{\gamma}$ bis zur dritten berücksichtigt werden, in denselben die Erklärung der Farbenzerstreuung gegeben ist. Indem wir aber die Untersuchung der hierdurch entstehenden Correctionen besonders vornehmen werden, wollen wir zuerst die Gesetze der Fortpflanzung ohne Rücksicht auf jene, also für den Fall einer sehr grofsen Wellenlänge aus unsern Gleichungen ableiten. Wir erhalten demnach statt der Gleichung (5) die folgende:

$$\left.\begin{aligned} A_{lmn} = & \frac{-f}{(\sigma^2+\pi^2)_0 (l^2\alpha^2+m^2\beta^2+n^2\gamma^2)} \\ & + \frac{(2\pi^2)_0 (fl\alpha+gm\beta+hn\gamma)}{(\sigma^2+\pi^2)_0 (\sigma^2+3\pi^2)_0 (l^2\alpha^2+m^2\beta^2+n^2\gamma^2)^2} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Wenn wir mit Hülfe dieser Gleichungen $s^2 A_0$ oder A_{lmn} durch die verschiedenen $A_{l'm'n'}$, $B_{l'm'n'}$, $C_{l'm'n'}$ ausdrücken, so ist darin $B_{l'm'n'}$, $C_{l'm'n'}$ ferner A_0, B_0, C_0 aus den Gleichungen II und III, nebst den Quadraten von α, β und γ noch mit $\alpha\beta$ multiplicirt, mag $B_{l'm'n'}$ in f, g oder h enthalten seyn; dagegen $A_{l'm'n'}$, und A_0, B_0 und C_0 aus den Gleichungen I nur mit den Qnadraten von α, β und γ. Dasselbe gilt natürlich in entsprechender Weise von den Gleichungen für B_{lmn} und C_{lmn}. Wenn also nach fortgesetztem Einführen der Werthe von A_{lmn}, B_{lmn}, $A_{l'm'n'}$ etc. schliefslich eine Gleichung zwischen $s^2 A_0$ und A_0, B_0, C_0 erhalten wird, welche sowohl Glieder enthält, die aus den Gleichungen I genommen sind, als solche aus den Gleichungen II und III; so sind die erstern nur mit den Quadraten von α, β und γ; die aus den Gleichungen II und III dagegen

aufserdem noch bezüglich mit $\alpha\beta$ und $\alpha\gamma$ multiplicirt. Da aber die Gleichung I_0 also auch die Gleichung zwischen $s^2 A_0$ und A_0, B_0, C_0 je zwei Glieder enthält (z. B. die aus A_{lmn} und A_{lm-n} abgeleiteten) welche sich nur darin unterscheiden, dafs in denselben $n\gamma$ mit $-n\gamma$ oder γ mit $=\gamma$ vertauscht ist (indem z. B. $(\pi^2)_{lmn} = (\pi^2)_{lm-n}$), so müssen aus der Summe aller Glieder diejenigen herausfallen, welche mit ungeraden Potenzen von γ, und ebenso diejenigen, welche mit ungeraden Potenzen von β multiplicirt sind: und die Gleichung für $s^2 A_0$ wird also nur solche Glieder enthalten, welche in den Gleichungen I mit A_0, B_0, C_0 multiplicirt sind, mit Ausschlufs derjenigen aus den Gleichungen II und III. Diese Gleichung kann man demnach schreiben:

$$7)\quad s^2 A_0 = [u^2(\sigma_i^2 + \vartheta^2)_0 + v^2(\sigma_{ii}^2 + \pi^2)_0 + w^2(\sigma_{iii}^2 + \nu^2)_0]\, A_0 + 2uv(\pi^2)_0\, B_0 + 2uw(\nu^2)_0\, C_0 + \Sigma p_{lmn}[(\sigma_i^2 + \vartheta^2)_{lmn} u^2 A_0 + (\sigma_{ii}^2 + \pi^2)_{lmn} v^2 A_0 + (\sigma_{iii}^2 + \nu^2)_{lmn} w^2 A_0 + 2uv(\pi^2)_{lmn} B_0 + 2uw(\nu^2)_{lmn} C_0]$$

wo p_{lmn} eine Summe von Gliedern ist, welche wie aus Gleichung 6) hervorgeht, im Zähler Producte von Gröfsen wie $(\sigma_i^2 + \vartheta^2)_{lmn}$, $(\pi^2)_{l'm'n'}$ enthalten, im Nenner jedoch nur Gröfsen wie $(\sigma_i + \vartheta^2)_0$, $(\pi^2)_0$ etc.

Die Gleichungen für $s^2 B_0$ und $s^2 C_0$ sind ebenso:

$$s^2 B_0 = [u^2(\sigma_i^2 + \pi^2)_0 + v_2(\sigma_{ii}^2 + \varkappa^2)_0 + w^2(\sigma_{iii}^2 + \mu^2)_0]\, B_0 + 2uv(\pi^2)_0\, A_0 + 2uw(\mu^2)_0\, C_0 + \Sigma q_{lmn}[u^2(\sigma_i^2 + \pi^2)_{lmn} B_0 + v^2(\sigma_{ii}^2 + \varkappa^2)_{lmn} B_0 + w^2(\sigma_{iii}^2 + \nu^2)_{lmn} B_0 + 2uv(\pi^2)_{lmn} A_0 + 2vw(\mu^2)_{lmn} C_0]$$

$$s^2 C_0 = [u^2(\sigma_i^2 + \nu^2)_0 + v^2(\sigma_{ii}^2 + \mu^2)_0 + w^2(\sigma_{iii}^2 + \lambda^2)_0]\, C_0 + 2uw(\nu^2)_0\, A_0 + 2vw(\mu^2)_0\, B_0 + \Sigma r_{lmn}[u^2(\sigma_i^2 + \nu^2)_{lmn} C_0 + v^2(\sigma_{ii}^2 + \mu^2)_{lmn} C_0 + w^2(\sigma_{iii}^2 + \lambda^2)_{lmn} C_0 + 2uw(\nu^2)_{lmn} A_0 + 2vw(\mu^2)_{lmn} B_0]$$

Es sind also die Gleichungen auf dieselbe Form:

$$8)\quad \begin{cases} s_2 A_0 = L A_0 + R_x B_0 + Q_x C_0 \\ s^2 B_0 = R_y A_0 + M B_0 + P_y C_0 \\ s^2 C_0 = Q_z A_0 + P_z B_0 + N C_0 \end{cases}$$

gebracht, wie die bekannten Gleichungen Cauchy's im *Memoire sur la dispersion*, nur dafs nicht P_y und P_z, Q_x und Q_z, R_x und R_y einander gleich gesetzt werden dürfen. s^2 ist sodann eine Wurzel der Gleichung dritten Grades

$$9)\quad 0=(L-s^2)(M-s^2)(N-s^2)-P_y P_z(L-s^2)-Q_x Q_z(M-s^2)$$
$$-R_x R_y(N-s^2)+P_y Q_z R_x+P_z Q_x R_y.$$

Es läfst sich leicht zeigen, dafs zwei von den drei Wurzeln dieser Gleichung nur wenig von einander verschieden sind, dafs also zwei von den drei Schwingungen, in welche eine Schwingung zerlegt wird, wenig verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben. Wir haben oben erwähnt, dafs die Gröfsen σ_l^2, ϑ^2 etc. in Folge der periodisch veränderlichen Dichtigkeit selbst periodische Functionen von x, y, z sind; führt man wirklich in diese Summen z. B. in

$$\vartheta^2 = \tfrac{1}{2}\Sigma \frac{m f' r}{r} \Delta x^4$$

statt der Masse das Volumelement multiplicirt mit der Dichtigkeit ein und entwickelt die Dichtigkeit in eine periodische Reihe, so ist hier für den Punkt, dessen Coordinaten $x+\Delta x$, $y+\Delta y$, $z+\Delta z$ sind:

$$\delta = \Sigma \delta_{lmn} e^{[l\alpha(x+\Delta x)+m\beta(y+\Delta y)+n\gamma(z+\Delta z)]\sqrt{-1}}$$

also

$$\vartheta^2 = \tfrac{1}{2}\Sigma\left[\delta_{lmn} e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}\right]$$
$$\int \partial\Delta x\, \partial\Delta y\, \partial\Delta z \frac{f' r}{r} \Delta x^4 e^{(l\alpha\Delta x+m\beta\Delta y+n\gamma\Delta z)\sqrt{-1}}$$

und

$$\vartheta^2{}_{lmn} = \tfrac{1}{2}\delta_{lmn}\int \partial.\Delta x\, \partial.\Delta y\, \partial.\Delta z \frac{f' r}{r} \Delta x^4 e^{(l\alpha\Delta x m\beta\Delta y+n\gamma+\Delta z)\sqrt{-1}}$$

Nun haben wir schon früher angenommen, dafs die Wirkung der Aethertheilchen auf einander mit der Entfernung rascher abnehme, und nur unter dieser Voraussetzung liefsen sich die Gleichungen für die Bewegung des Aethers

auf lineäre partielle Differentialgleichungen zurückführen. Wird diese Wirkung also bei einer Entfernung $\frac{2\pi}{\alpha}, \frac{2\pi}{\beta}, \frac{2\pi}{\gamma}$ sehr klein, so werden $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ im ganzen Umfang des Integrals, wenigstens soweit fr noch einen merklichen Werth hat, kleine Gröfsen seyn, so dafs man nach Potenzen derselben entwickeln und die höheren Potenzen vernachlässigen kann. Die ungeraden Potenzen fallen ohnehin bei der Integration weg. Wäre es erlaubt, alle Potenzen aufser der 0ten zu vernachlässigen, so würde z. B. $(\vartheta^2)_{lmn} = \frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}(\vartheta^2)_0$. In diesem Falle verhalten sich aber, wie aus dem blofsen Anblicke der Gleichungen I, II, III hervorgeht (wenn darin, wie früher angegeben, die Verhältnisse $\frac{u}{\alpha}$ etc. und $s^2 A_{lmn}$ vernachlässigt werden), die Glieder, welche in der Gleichung I_{lmn} $A_{l'm'n'}$, $B_{l'm'n'}$, $C_{l'm'n'}$ enthalten, zu denjenigen, welche in der Gleichung $I_{l'm'n'}$ dieselben Gröfsen enthalten, wie $\delta_{l-l', m-m', n-n'}$ zu δ_0. Jene Glieder in der Gleichung I_{lmn} hat man also nur durch die Gleichung $I_{l'm'n'}$ zu eliminiren, indem man diese Gleichung mit $\frac{\delta_{l-l', m-m', n-n'}}{\delta_0}$ multiplicirt. Die Gleichung 7), welche nach Elimination aller A_{lmn}, B_{lmn} etc. erhalten wird, hätte also dann die Form:

$$s^2 A_0 = \Big([u^2(\sigma_t^2 + \vartheta^2)_0 + v^2(\sigma_u^2 + \pi^2)_0 + w^2(\sigma_{tu}^2 + \nu^2)_0] + 2uv(\pi^2)_0 + 2uw(\nu^2)_0\, C_0\Big) D,$$

wo D nur von den Gröfsen δ_{lmn}, $\delta_{l'm'n'}$ etc. abhängt, also in den Gleichungen für $s^2 B_0$ und $s^2 C_0$ ganz denselben Werth hat.

Man kann die Gleichung 9) auch schreiben:

$$10)\quad (L-s^2)\Big(M-s^2-\frac{P_\circ R_y}{Q_\circ}\Big)\Big(N-s^2-\frac{P_y Q_\circ}{R_y}\Big) + \frac{P_\circ R_y}{Q_\circ}\Big(L-s^2-\frac{Q_\circ R_x}{P_\circ}\Big)\Big(N-s^2-\frac{P_y Q_\circ}{R_y}\Big) + \frac{P_y Q_\circ}{R_y}\Big(L-s^2-\frac{Q_\circ R_y}{P_y}\Big)\Big(M-s^2-\frac{P_\circ R_y}{Q_\circ}\Big) = 0.$$

Da nun unter der gemachten Voraussetzung $\frac{P_\circ}{Q_\circ} = \frac{v}{u}$,

$R_y = 2uv(\pi^2)_0 D$, $M = [u^2(\sigma_{,}^2 + \pi^2)_0 + v^2(\sigma_{,,}^2 + 3\pi^2)_0 + w^2(\sigma_{,,,}^2 + \pi^2)_0] D$; indem, wie wir oben fanden $(\pi_2)_0 = (\mu_2)_0 = (\nu^2)_0 = \frac{1}{3}(\vartheta^2)_0$ etc.), so wird:

$$M - s^2 - \frac{P_{\cdot} R_y}{Q_{\cdot}} = N - s^2 - \frac{P_y Q_{\cdot}}{R_y} = L - s^2 - \frac{Q_{\cdot} R_y}{P_y} = L - s^2 - \frac{Q_{\cdot} R_y}{P_{\cdot}}$$
$$= (\sigma^2 + \pi^2)_0 (u^2 + v^2 + w^2) D - s^2.$$

und die Gleichung 10) hätte in der That zwei gleiche Wurzeln:

$$s^2 = (u^2 + v^2 + w^2)(\sigma^2 + \pi^2)_0 D,$$

wenn wir uns die oben angegebene Annäherung erlauben.

Nun findet man aber, dafs in Krystallen unter den drei Schwingungsrichtungen, in welche eine Lichtschwingung zerlegt wird, immer zweien, nämlich den transversalen, Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zugehören, welche nur kleine Unterschiede zeigen. Da diese Unterschiede bei der Vernachlässigung der zweiten Potenzen von $\alpha \Delta x$, $\beta \Delta y$, $\Delta \gamma z$ in den Summen ϑ_{lmn} etc. wegfallen würden, wie die eben gegebene Entwicklung gezeigt hat, so dürfen wir schliefsen, dafs sie von derselben Ordnung wie diese selbst sind. Um uns also von denselben Rechenschaft zu geben, dürfen wir die zweiten Potenzen von $\alpha \Delta x$, $\beta \Delta y$ $\gamma \Delta z$ nicht mehr unberücksichtigt lassen, die vierten und höhern Potenzen aber sind ebenso wie die Quadrate jener Unterschiede als verschwindende Gröfsen zu betrachten [1]).

Indem wir alle Gröfsen von einer höhern Ordnung als die Unterschiede der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der beiden transversalen Schwingungen vernachlässigen, können wir, weil in der Gleichung 10) immer zwei Factoren wie $M - s^2 - \frac{P_{\cdot} R_y}{Q_{\cdot}}$ vorkommen, welche wir für die beiden transversalen Schwingungen oben der Null gleich setzten, welche also Gröfsen eben jener Ordnung sind, in den mit zwei solchen Factoren multiplicirten Gröfsen $L - s^2$, $\frac{P_y Q_{\cdot}}{R_y}$, $\frac{P_{\cdot} R_y}{Q_{\cdot}}$ auch die zweiten Potenzen von $\alpha \Delta x$, $\beta \Delta y$, $\gamma \Delta z$

1) Bei dieser Annäherung ist bekanntlich auch Neumann in seiner Ableitung der Fresnel'schen Gesetze (diese Annalen XXV, S. 418) stehen geblieben.

unberücksichtigt lassen. In diesem Falle verhalten sie sich nach dem Obigen wie u^2, v^2, w^2 und die Gleichung dritten Grades 10) verwandelt sich in eine Gleichung zweiten Grades: [1])

$$11)\quad 0 = u^2\left(M - s^2 - \frac{P_{\cdot}R_y}{Q_{\cdot}}\right)\left(N - s - \frac{P_y Q_{\cdot}}{R_y}\right)$$
$$+ v^2\left(L - s^2 - \frac{Q_{\cdot}R_x}{P_{\cdot}}\right)\left(N - s^2 - \frac{P_y Q_{\cdot}}{R_y}\right)$$
$$+ w^2\left(L - s^2 - \frac{Q_{\cdot}R_y}{P_y}\right)\left(M - s^2 - \frac{P_{\cdot}R_y}{Q_{\cdot}}\right).$$

Die zwei Wurzeln dieser Gleichung geben die Schwingungsdauer der zwei Schwingungen, welche bei jenem ersten Grade der Annäherung gleiche Wurzeln ergaben.

Zur weiteren Umformung der Gleichung 11) kann man bemerken, dafs wenn man in den Summen $(\vartheta^2)_{lmn}$ etc. an den genäherten Werth noch eine Correction anbringt, welche von den Quadraten von $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ abhängt, die in den Gleichungen 7) vorkommenden Ausdrücke wie $p_{lmn}(\sigma_l^2 + \vartheta^2)_{lmn}$ ebenfalls aus einem genäherten Werthe und einer Summe von Correctionsgliedern bestehen, welche aus jedem darin enthaltenen Factor entspringen, indem die Producte zweier Correctionen unberücksichtigt bleiben. Da nun, wie oben bemerkt, p_{lmn} aus einer Summe von Gliedern besteht, welche im Zähler Producte von Factoren wie $(\sigma_l^2 + \vartheta^2)_{lmn}$ etc. haben, im Nenner aber nur Producte von Factoren wie $(\sigma_l^2 + \vartheta^2)_0$, die $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ nicht enthalten; so entspringen aus allen jenen Factoren eine Anzahl von Correctionsgliedern, welche alle dasselbe Zeichen haben, aus $(\sigma_l^2 + \vartheta^2)_{lmn}$, das mit p_{lmn} multiplicirt ist, ein einziges. Ist also die Anzahl der in den Gliedern von p_{lmn} enthaltenen Factoren sehr grofs, so wird man jenes eine Correctionsglied gegen die grofse Anzahl der übrigen weglassen können, also statt $(\sigma_l^2 + \vartheta^2)_{lmn}$ setzen können: $(\sigma_l^2 + \vartheta^2)_0 \cdot \frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}$. Wenn wir nun aber die Gleichung 7)

1) Zu demselben Resultate kann man natürlich auch gelangen, wenn man die Gleichung dritten Grades direct auflöst, und die höhern Potenzen des Unterschiedes beider Wurzeln vernachlässigt.

aus den Gleichungen I, II, III ableiten, so erhalten wir jedesmal einen neuen Factor in den Gliedern von p_{lmn}, so oft wir in einer dieser Gleichungen den Werth einer der Gröfsen wie A_{lmn} mittelst der Gleichung I_{lmn} durch die anderen $A_{l'm'n'}$ etc. bestimmen, bis wir endlich zu A_0, B_0, C_0 selbst gelangen. Je mehr Glieder der periodischen Reihe, durch welche die Dichtigkeit dargestellt wird, wir berücksichtigen, desto gröfser ist also im Allgemeinen die Anzahl der in p_{lmn} enthaltenen Factoren, und letztere wächst bei einer nur einigermafsen grofsen Anzahl jener, für den weitaus gröfsten Theil der Glieder von p_{lmn} rasch ins Unbegränzte. Die obige Annahme, dafs statt $\Sigma p_{lmn}(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_{lmn}$ $(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_0\,\Sigma p_{lmn}\cdot\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}$ gesetzt werden dürfe, fällt also mit der zusammen, dafs die periodische Reihe für die Dichtigkeit nur langsam convergire, und diefs wird stattfinden, wenn diese in der Nähe der Körpermolecüle schnell zunimmt. Unter dieser Voraussetzung werden also die Gleichungen 7):

$$12)\quad s^2A_0=\Big([u^2(\sigma_{,}^2+\vartheta^2)_0+v^2(\sigma_{,,}^2+\pi^2)_0+w^2(\sigma_{,,,}^2+\nu^2)]A_0$$
$$+2uv(\pi^2)_0B_0+2uw(\nu^2)_0C_0\Big)\Big(1+\Sigma p_{lmn}\cdot\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\Big)$$
$$s^2B_0=\Big([u^2(\sigma_{,}^2+\pi^2)_0+v^2(\sigma_{,,}^2+\varkappa^2)_0+w^2(\sigma_{,,,}^2+\mu^2)_0]B_0$$
$$+2uv(\pi^2)_0A_0+2vw(\mu^2)_0C_0\Big)\Big(1+\Sigma q_{lmn}\cdot\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\Big)$$
$$s^2C_0=\Big([u^2(\sigma_{,}^2+\nu^2)_0+v^2(\sigma_{,,}^2+\mu^2)_0+w^2(\sigma_{,,,}^2+\lambda^2)_0]C_0$$
$$+2uw(\nu^2)_0A_0+2vw(\mu^2)_0\Big)\Big(1+\Sigma r_{lmn}\cdot\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\Big)$$

und wegen $(\sigma_{,}^2)_0=(\sigma_{,,}^2)_0=(\sigma_{,,,}^2)_0$; $\frac{1}{3}(\vartheta^2)_0=(\mu^2)_0=(\pi^2)_0$ etc., wenn man die Gleichung 8) mit den obigen vergleicht:

$$M-\frac{P_x R_y}{Q_x}=(u^2+v^2+w^2)(\sigma^2+\mu^2)_0\Big(1+\Sigma q_{lmn}\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\Big)$$
$$N-\frac{P_y Q_x}{R_y}=(u^2+v^2+w^2)(\sigma^2+\mu^2)_0\Big(1+\Sigma r_{lmn}\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\Big)$$
$$L-\frac{Q_x R_y}{P_y}=L=\frac{Q_x R_x}{P_x}$$
$$=(u^2+v^2+w^2)(\sigma^2+\mu^2)_0\Big(1+\Sigma p_{lmn}\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\Big).$$

Die Gleichung 11) kann man jetzt, wenn man noch $u^2+v^2+w^2$ durch $k^2\ (\sigma^2+\mu^2)$, $\left(1+\Sigma p_{lmn}\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\right)$ durch a^2; $(\sigma^2+\mu^2)_0\left(1+\Sigma q_{lmn}\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\right)$ durch b^2, $(\sigma^2+\mu^2)_0\left(1+\Sigma r_{lmn}\frac{\delta_{lmn}}{\delta_0}\right)$ durch c^2 bezeichnet, ferner $\frac{s_2}{k^2}=w^2$ setzt, so dafs w die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist, unter die Form gebracht werden:

$$13)\quad \frac{u^2}{a^2-\omega^2}+\frac{v^2}{b^2-\omega^2}+\frac{w^2}{c^2-\omega^2}=0$$

bekanntlich die Fresnel'sche Gleichung.

Aus den Gleichungen 8) folgt zugleich, dafs:

$$14)\quad P_y A_0\left(L-s^2-\frac{Q_x R_y}{P_y}\right)=Q_x B_0\left(M-s^2-\frac{R_z P_y}{Q_x}\right) \text{ und}$$

$$Q_z B_0\left(M-s^2-\frac{P_x R_y}{Q_x}\right)=R_y C_0\left(N-s^2-\frac{Q_x P_y}{R_y}\right).$$

Da die genäherten Werthe der Factoren P_y und Q_x sich wie v zu u verhalten, die der Factoren Q_z und R_y wie w zu v, so erhält man mit Hülfe der Gleichung 12) statt 14):

$$15)\quad \frac{A_0}{u}(a^2-w^2)=\frac{B_0}{v}(b^2-w^2)=\frac{C_0}{w}(c^2-w^2).$$

A_0, B_0, C_0 sind die mittleren Werthe der periodischen Functionen von x, y und z, A, B, C, welche sich nach dem Frühern wie die Cosinusse der Winkel verhalten, die eine jede Schwingungsrichtung mit den Coordinatenaxen bildet. Die Gleichungen, welche wir für die mittleren Werthe erhalten haben, sind aber identisch mit den bekannten Gleichungen Fresnel's für die Verhältnisse der Cosinusse jener Winkel [1]); sie setzen also wie diese Gleichungen vor-

1) Man kann nach Fresnel die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Schwingungsrichtung der beiden Transversalschwingungen, in die sich eine in ebenen Wellen fortgepflanzte Schwingung zerlegen läfst, durch die sogenannte Fresnel'sche Elasticitätsfläche bestimmen. deren Gleichung ist $r^2=\alpha^2 a^2+\beta^2 b^2+\gamma^2 c^2$, wo r der Fahrstrahl, α, β, γ die Cosinusse der Winkel, die er mit drei Axen bildet. Die Axen, (d. h. gröfster und kleinster Fahrstrahl) des Schnitts dieser Fläche durch die Wellenebene, deren Gleichung $u\alpha+v\beta+w\gamma=0$ seyn mag, geben

aus, dafs die Schwingungsrichtung senkrecht zur Polarisationsebene stehe, während die Neumann'sche Ableitung der Fresnel'schen Gesetze auf der entgegengesetzten Annahme beruht.

Bisher haben wir auf die Gröfsen $\frac{u}{\alpha}$, $\frac{v}{\beta}$, $\frac{w}{\gamma}$ keine Rücksicht genommen, und haben demnach für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine Gleichung erhalten, welche nur die Verhältnisse von u, v, w nicht den absoluten Werth von $u^2+v^2+w^2$ enthält, d. h. nur von der Richtung, nicht von der Länge der Welle abhängt. Bis zu einem gewissen Grade ist diefs bekanntlich auch in Uebereinstimmung mit den Thatsachen; wollen wir uns aber auch von der Farbenzerstreuung Rechenschaft geben, so müssen auch die höhern Potenzen von $\frac{u}{\alpha}$, $\frac{v}{\beta}$, $\frac{w}{\gamma}$ in Betracht gezogen, also die Entfernung zweier Körpermolecüle gegen die Wellenlänge nicht länger vernachlässigt werden.

Wir haben also mit Hülfe der Gleichungen I, II, III den Werth von $s^2 A_0$ nach Potenzen von $\frac{u}{\alpha}$, $\frac{v}{\beta}$, $\frac{w}{\gamma}$ zu entwickeln, wobei, wie schon früher bemerkt $s^2 A_{lmn}$ gegen $\alpha^2 A_{lmn}$ eine kleine Gröfse zweiter Ordnung ist. Zunächst ergiebt sich hierbei, dafs nur gerade Potenzen, d. h. nur die Quadrate u^2, v^2, w^2 und die Producte uv, uw, vw

die beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, ihre Richtung die zugehörigen Schwingungsrichtungen. Diese Aufgabe des relativen Maximums führt, wenn l und m die unbestimmten Factoren der beiden Bedingungsgleichungen $u\alpha+v\beta+w\gamma=0$ und $\alpha^2+\beta^2=\gamma^2=1$ sind, zu den Gleichungen:

$$\alpha a^2 = lu + m\alpha$$
$$\beta b^2 = lv + m\beta$$
$$\beta c^2 = lw + m\gamma$$

m wird $=r^2=\omega^2$ gefunden;

$$\alpha = \frac{lu}{a^2-\omega^2},\quad \beta = \frac{lv}{b^2-\omega^2},\quad \gamma = \frac{lw}{c^2-\omega^2}$$

und endlich:

$$\frac{u^2}{a^2-\omega^2} + \frac{v^2}{b^2-\omega^2} + \frac{w^2}{c^2-\omega^2} = 0$$

wie oben.

vorkommen können. Denn die Gleichung I_0 für $s^2 A_0$ verändert offenbar ihren Werth nicht, wenn wir für u, v, w setzen: $-u$, $-v$, $-w$; die Reihe enthält nämlich je zwei Glieder wie z. B. $2(u+l\alpha)(v+m\beta)(\pi^2)_{lmn} B_{lmn}$ und $2(u-l\alpha)(v-m\beta)(\pi^2)_{-l-m-n} B_{-l-m-n}$. Da aber $(\pi^2) = (\pi)_{-l-m-n}$, da ferner aus den Gleichungen II_{lmn}, I_{lmn}, III_{lmn} hervorgeht, dafs auch B_{lmn} in B_{-l-m-n} durch Vertauschung von u, v, w mit $-u$, $-v$, $-w$ verwandelt wird, so gehen auch durch diese Vertauschung jene beiden Glieder der Gleichung I_0 in einander über; dasselbe gilt von je zwei zusammengehörigen Gliedern; der Werth von $s^2 A_0$, der sich durch gleichzeitige Aenderung der Zeichen von u, v und w nicht ändert, kann darum auch nur Quadrate und Producte von je zweien jener Gröfsen enthalten. Um zu sehen, welche Aenderungen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen im Krystalle durch die Farbenzerstreuung erleidet, wird es gewifs erlaubt seyn, in den Theilen der Gleichungen I, II, III, welche, wie wir früher bemerkt haben, von den höhern Potenzen von $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ abhängen, und die Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen bedingen, weil sie an sich nur klein sind, die kleinen Correctionen wegen der Farbenzerstreuung zu vernachlässigen, und dieselben nur an den Theil der Fortpflanzungsgeschwindigkeit anzubringen, der von $\alpha\Delta x$ etc. unabhängig ist. Wir werden uns dabei noch immer innerhalb der Gränzen der Genauigkeit der Beobachtungen selbst halten. In diesem Falle gelten aber die Fresnel'schen Gesetze auch noch, wenn die Entfernung zweier Körpermolecüle nicht mehr gegen die Wellenlänge vernachlässigt wird; nur die Werthe der optischen Constanten werden von der Wellenlänge abhängig oder der Farbenzerstreuung unterworfen seyn.

In der That werden die in Gleichungen wie I_{lmn} enthaltenen Glieder, welche mit $A_{l'm'n'}$, $B_{l'm'n'}$, $C_{l'm'n'}$ multiplicirt sind, bei Vernachlässigung der höhern Potenzen von $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ sich zu den in der Gleichung $I_{l'm'n'}$ mit densel-

ben Gröfsen multiplicirten Gliedern, wenn man von $s^2 A_{l m' n'}$ absieht, wie $\delta_{l-l,\, m-m',\, n-n'}$ zu δ_0 verhalten; bezeichnet man also den ganzen übrigen Theil der Gleichung $I_{l m' n'}$ durch f, so kann man statt jener in der Gleichung $I_{l m n}$ enthaltenen Glieder einfach $\frac{\delta_{l-r,\, m-m',\, n-n'}}{\delta_0}(f - s^2 A_{l m' n'})$ einführen. Da aber s^2 von der Ordnung von u^2 ist, so kann man hier statt $A_{l m' n'}$ den genäherten Werth setzen, der nach dem bei Ableitung der Gleichung 7) Bemerkten nur von den Gliedern abhängt, welche in den Gleichungen I mit A_0, B_0, C_0 multiplicirt sind; und ebenso statt s^2 den Werth, den wir früher durch $(u^2+v^2+w^2)(\sigma^2+\pi^2)_0 D$ bezeichneten. In der schliefslich erhaltenen Gleichung für $s^2 A_0$ werden also eben so wenig als in Gleichung 7) die mit A_0, B_0, C_0 in den Gleichungen II und III multiplicirten Glieder vorkommen, so dafs wir sie, wie diese oder wie die Gleichungen 12) schreiben können:

$$16)\quad s^2 A_0 = E\,[u^2(\sigma_{\prime}^2+\vartheta^2)_0 A_0 + v^2(\sigma_{\prime\prime}^2+\pi^2)_0 A_0 + w^2(\sigma_{\prime\prime\prime}^2+\nu^2)_0 A_0 + 2uv(\pi^2)_0 B_0 + 2uw(\nu^2)_0 C_0]$$

wo E aus einem von u, v, w unabhängigen und einem mit $u^2+v^2+w^2$ multiplicirten Theile besteht, wenn man die höheren Potenzen von $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ vernachlässigt. Da aber die von denselben abhängigen Theile in $s^2 A_0$, wenn man in denselben die Gröfsen $\frac{u}{\alpha}$ etc. unberücksichtigt läfst, nach dem Frühern zu einem ganz gleich gebauten Ausdrucke führen, so hat ganz allgemein die Gleichung für $s^2 A_0$ mit Berücksichtigung der Farbenzerstreuung dieselbe Form wie Gleichung 16) oder Gleichung 12), und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird durch dieselbe Gleichung 13) bestimmt, nur dafs die sogenannten optischen Constanten a^2, b^2, c^2, aus einem von u, v, w unabhängigen und einem mit $u^2+v^2+w^2=k^2$ multiplicirten Theile bestehen. Wenn hiernach also aus unserer Theorie eine Abhängigkeit der Gröfsen a^2, b^2, c^2 von der Wellenlänge hervorgeht, so läfst sich dagegen die Zerstreuung der Hauptaxen, d. h. der Linien, von welchen zwei die Winkel zwischen den opti-

schen Axen halbiren, die dritte darauf senkrecht steht, mit derselben nicht in Einklang bringen. Man kann deshalb den Krystallen, welche diese Erscheinung zeigen, nicht diejenige Anordnung ihrer Molecüle zuschreiben, welche wir oben vorausgesetzt haben, vielmehr wird man, in Uebereinstimmung mit der Annahme vieler Mineralogen, sich die Reihen, in welche die Molecüle geordnet sind, als drei schiefwinkligen Axen parallel denken müssen.

Da das Gesetz, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aus einem von der Wellenlänge unabhängigen und einem mit k^2 multiplicirten Theile besteht, (wo $\frac{2\pi}{k}$ die Wellenlänge ist), ganz unabhängig von der besonderen Anordnung der Körpermolecüle in dem Krystalle ist, so wird es auch noch in solchen Körpern gültig bleiben, deren Molecüle, wie z. B. die des Glases, als ganz unregelmäfsig vertheilt gedacht werden können, wenn sich auch hier die Bewegung des unregelmäfsig angeordneten Aethers der mathematischen Behandlung entzieht. Wir werden deshalb auch hier in denselben Bedingungen die Ursache der Farbenzerstreuung suchen, um so mehr, als das dafür erhaltene Gesetz identisch ist mit dem von Cauchy gegebenen also in vollständiger Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Was den letztern Punkt, nämlich die Uebereinstimmung mit der Erfahrung, betrifft, welche Angesichts der Fraunhofer'schen Messungen so unbestreitbar schien, so sind dagegen in letzter Zeit Bedenken erhoben worden, die ich hier nicht mit Stillschweigen übergehen kann. Ich habe nämlich an einem andern Ort [1]) darauf aufmerksam gemacht, dafs das Cauchy'sche Gesetz der Farbenzerstreuung, wornach der Brechungsexponent, wenn l die Wellenlänge ist, durch $a+\frac{b}{l^2}$ ausgedrückt werden kann, nicht blofs innerhalb des sichtbaren Spectrums, sondern über das rothe Ende desselben hinaus durch die thermischen Versuche Melloni's bestätigt wird. Denn da die Zunahme des Brechungs-

1) Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Math. Jahrg. 1858, S. 229.

exponenten bei gleicher Zunahme der Wellenlänge der dritten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, so drängen sich auf der weniger brechbaren Seite des Spectrums die Strahlen immer mehr zusammen, bis zu einer Gränze, welche dem Brechungsexponent a entspricht, wo diese Anhäufung des Lichtes ins Unbegränzte wächst, da über dieselbe hinaus kein Strahl mehr gebrochen wird. Man kann diese Gränze nach der Cauchy'schen Formel aus dem Brechungsexponenten des rothen und violetten Lichtes berechnen, und sie scheint vollkommen mit der Stelle des von Melloni gefundenen Wärmemaximums zusammen zu fallen, welche [1]) um den Abstand des Roth vom Gelb über das rothe Ende des Spectrums hinausliegt. Diese sogenannte Wärmefluth rührt also nicht von einem besonderen Reichthum des Sonnenlichts an Strahlen geringer Brechbarkeit, sondern von der Eigenthümlichkeit des Gesetzes der Farbenzerstreuung her. Seitdem hat Prof. Müller in Freiburg über die chemische Wirkung des Sonnenspectrums Versuche angestellt [2]), in welchen er die Widerlegung des Cauchy'schen Gesetzes, dagegen eine Bestätigung einer von Redtenbacher in seinem »Dynamidensysteme« gegebenen Formel findet. Er beobachtete nämlich allerdings über das rothe Ende des Spectrums hinaus ein Wärmemaximum: die Wärmewirkung hörte jedoch erst an einer Stelle auf, welcher er für Crownglas den Brechungsexponenten 1,507 zuschrieb, während er nach der Cauchy'schen Formel für den kleinsten Brechungsexponenten den Werth 1,517 berechnet hatte. Was nun die Würdigung der von Redtenbacher gegebenen Formel und der »Dynamiden« überhaupt betrifft, so glaube ich auf meine Besprechung des Werkes, in welchem jene enthalten ist, verweisen zu können [3]). Betrachtet man dagegen die Anordnung der Versuche von Müller genauer, so sieht man leicht, dafs in

1) Diese Annalen, Bd. LXII, S. 22.
2) Diese Annal. Bd. CV, S. 337 und 543
3) Krit Zeitschrift 1858, S. 50 und 59.

denselben eher eine Bestätigung als eine Widerlegung des Cauchy'schen Gesetzes liegt.

Er liefs Sonnenlicht durch eine drei Millimeter breite Spalte auf ein, wie es scheint, gleichseitiges Prisma (zuerst von Crownglas, dann von Steinsalz) fallen, das sich 90^{mm} hinter jener Spalte befand, und an der Eintrittsfläche mit Stanniol beklebt war, in welchem sich ebenfalls eine Spalte von 3^{mm} befand. Das durch das Prisma entworfene Spectrum wurde in einer Entfernung hinter demselben aufgefangen, bei der es eine Breite von 18^{mm} hatte. Ich schliefse hieraus, dafs diese Entfernung etwa 510^{mm} betrug. Durch die zweite Spalte, welche hiernach geneigt gegen die einfallenden Lichtstrahlen war, und ihnen deshalb nur eine Breite von 2^{mm} bot, wurden also 2^{mm} breite Lichtbündel gesandt, und zwar von einem jeden Punkte der Sonne, da auch die von dem Sonnenrande kommenden Strahlen noch die ganze 2^{mm} breite Oeffnung beleuchten mufsten. Die Strahlen von einer und derselben Brechbarkeit bildeten also 2^{mm} breite Lichtbündel, welche dazu noch um 32 Minuten divergirten, sie mufsten sich also im Spectrum, in einer Entfernung von 600^{mm} hinter der ersten Oeffnung über einen Raum von 8^{mm} ausbreiten. Nun sagt Müller, er habe den Brechungsexponenten der äufsersten dunklen Wärmestrahlen durch die Lage der Stelle, wo die Wärmewirkung im dunklen Spectrum aufhört, gegen die Linien *B* und *M* bestimmt. (Wie es möglich war, diese Linien im unreinen Spectrum zu sehen, ist nicht gesagt, vielleicht durch Verengung der ersten Spalte?). Es war also wohl der Zwischenraum zwischen jener Stelle und der Linie *B* ebenso grofs, als der zwischen den Linien *B* und *M*, (deren Brechungsexponente 1,526 und 1,546 waren); letzterer ergiebt sich aber nach der angenommenen Entfernung der auffangenden Wand von dem Prisma (510^{mm}) zu 8^{mm}. Wenn nun den dunklen Wärmestrahlen von der kleinsten Brechbarkeit ein Brechungsexponent 1,516 zugehört, was mit dem aus der Cauchy'schen Formel abgeleiteten fast übereinstimmt, so mufsten unter diesen Strahlen diejenigen, welche durch die Mitte

der Spalten gegangen war, mit Zugrundelegung des Zwischenraums von B und M, 4^{mm} weiter als die Linie B fallen, da sich aber alle Strahlen derselben Brechbarkeit über einen Raum von 8^{mm} ausbreiteten, so machten sie sich, besonders wegen ihrer grofsen Wärmeintensität bis zu einer Entfernung von 8^{mm} über die Linie B hinaus fühlbar, wie es Müller gefunden hat. Ja es mufs die Curve, welche die Wärmeintensität darstellt, ganz entsprechend der Angabe von Müller 4^{mm} über die Linie B ein Maximum und weiter hinaus eine nach oben convexe Form haben. Die Ergebnisse der Versuche von Müller finden also eine sehr genügende Erklärung, wenn man den kleinsten Brechungsexponenten zu 1,516 statt wie er gethan hat zu 1,506 annimmt.

Zum Schlusse dieser Untersuchungen will ich noch zeigen, wie auch die Erscheinungen der Circularpolarisation in Krystallen und Flüssigkeiten aus der hier entwickelten Hypothese abgeleitet werden können, durch eine besondere Annahme über die Constitution des Aethers in den Körpern, welche diese Erscheinung zeigen. Bekanntlich beruhen dieselben darauf, dafs eine Schwingung statt in zwei lineare, in zwei circulare, oder allgemeiner in zwei elliptische Schwingungen zerlegt wird, welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Wir haben früher die Integrale der partiellen Differentialgleichungen für die Aetherbewegung unter der Form dargestellt 3):

$$\xi = A e^{(ux+vy+wz-st)\sqrt{-1}}; \quad \eta = B e^{(ux+vy+wz-st)\sqrt{-1}};$$
$$\zeta = C e^{(ux+vy+wz+st)\sqrt{-1}}.$$

Diese Integrale, welche die eine der Schwingungen, in welche die Aetherschwingung zerlegt wird, darstellte, sind freilich nur symbolische Ausdrücke derselben, deren reelle und imaginäre Theile einzeln der Differentialgleichung genügen. Sind nun in denselben die Factoren $A\,B\,C$ oder doch ihre Verhältnisse $\frac{B}{A}$, $\frac{C}{A}$ reell, wie es in dem Bisherigen der Fall war, so bedeutet diefs, dafs eine beliebige wellenförmige

Schwingung des Aethers stets in drei *lineare* Schwingungen zerlegt werde, da die Componenten dieser drei Schwingungen nach den Coordinatenaxen dieselbe Phase haben. Sind jedoch diese Verhältnisse complexe Gröfsen, z. B.

$$A = Ae^{a\sqrt{-1}},\ B = Be^{b\sqrt{-1}},\ C = Ce^{c\sqrt{-1}}$$

also:

$$\xi = Ae^{(ux+vy+wz-st+a)\sqrt{-1}};\ \eta = Be^{(ux+vy+wz-st+b)\sqrt{-1}}$$

$$\zeta = Ce^{(ux+vy+wz-st+c)\sqrt{-1}},$$

so bestehen zwischen den drei Componenten der Schwingung die Phasenunterschiede $b - a$, $c - a$; die Schwingungen, welche aus der Zerlegung der Aetherschwingung entstehen, und welche sich mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen, werden also in einem solchen Falle elliptische; so dafs die Zerlegung in lineare Schwingungen nur als besonderer Fall dieser allgemeinen Zerlegung erscheint.

Nach der von uns aufgestellten Hypothese können wir uns nun sehr leicht von einem solchen Vorkommen Rechenschaft geben, indem wir annehmen, dafs der Aether auf entgegengesetzten Seiten eines Körpermolecüls verschiedene Dichtigkeit zeige, d. h. unsymmetrisch um dasselbe gelagert sey, etwa wegen der unsymmetrischen Beschaffenheit der Molecüle der Körper, welche die Circularpolarisation zeigen, die sich ja auch in der Krystallform kund giebt. In diesem Falle wird nämlich die periodische Reihe, in welche wir die Dichtigkeit entwickelt haben, nicht mehr für positive und negative x, y, z gleiche Werthe haben. Es wird der Coëfficient von $e^{(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$: δ_{lmn} nicht mehr gleich δ_{-l-m-n}, dem Coëfficienten von $e^{-(l\alpha x+m\beta y+n\gamma z)\sqrt{-1}}$ seyn, und eben deshalb werden in der nach imaginären Potenzen fortschreitenden Reihe sowohl δ_{lmn} als δ_{-l-m-n} complexe Gröfsen seyn, indem in der nach Cosinus und Sinus fortlaufenden Reihe die Coëfficienten der Cosinus und Sinus $\delta_{lmn} + \delta_{-l-m-n}$ und $\frac{\delta_{lmn} - \delta_{-l-m-n}}{\sqrt{-1}}$ jedenfalls reelle Gröfsen seyn müssen; dasselbe gilt von den Summen $(\pi^2)_{lmn}$ etc. Führt man diese complexe Gröfsen in die Gleichungen I

II, III ein, so findet man, dafs auch die Verhältnisse $\frac{B_0}{A_0}, \frac{C_0}{A_0}$ complexe Werthe erhalten.

Doch es folgt aus derselben Annahme auch eine Aenderung der Verhältnisse der Farbenzerstreuung, welche vollkommen durch die Erfahrung bestätigt wird. Wir haben früher gefunden, dafs bei der Entwicklung von $\frac{s^2}{k^2}$ nach Potenzen von u, v und w nur die Quadrate und Producte je zweier dieser Gröfsen vorkommen können, wir stützten uns aber bei diesem Ergebnisse darauf, dafs z. B. $(\pi^2)_{lmn} = (\pi^2)_{-l-m-n}$ seyn müsse. In circularpolarisirenden Medien ist dagegen diese Beschränkung nicht mehr zulässig, und es werden deswegen hier auch die ungeraden Potenzen von u, v, w in der Entwicklung von $\frac{s^2}{k^2}$ vorkommen. Fresnel und Airy haben nun in der That aus den Erscheinungen der Circularpolarisation und dem Gesetze, dafs die Drehung der Polarisationsebene dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional sey, abgeleitet, dafs die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ein Glied enthalte, welches von der ersten Potenz der reciproken Wellenlänge abhänge. Wenn wir früher bei der Ableitung der Gesetze der Farbenzerstreuung in den Gliedern der Reihe I zuerst die höheren Potenzen von $\alpha\Delta x$, $\beta\Delta y$, $\gamma\Delta z$ vernachlässigten, und den übrig bleibenden Theil nach Potenzen von $u^2 + v^2 + w^2$ entwickelten, so ist zwar diese Entwicklung, wie man leicht sieht, auch noch für unsern Fall gültig und wird hier zu keinen ungeraden Potenzen von u, v, w Veranlassung geben; dagegen wird der Theil, welcher von den höheren Potenzen von $\alpha\Delta x$ abhängt, und in welchem wir die Quadrate der kleinen Gröfsen $\frac{u}{\alpha}$ etc. vernachlässigten, hier auch die ersten Potenzen von $\frac{u}{\alpha}$ etc. enthalten und diese dürfen wir nicht mit demselben Rechte weglassen; sie geben die Erklärung der Farbenzerstreuung in circularpolarisirenden Medien. Auch ist hiernach sehr einleuchtend, dafs der

von der ersten Potenz der Wellenlänge abhängige Theil der Fortpflanzungsgeschwindigkeit stets nur sehr klein ist, z. B. bei Quarz etwa $\frac{1}{70000}$ der ganzen Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

III. *Photometrische Untersuchungen;* *von F. Zöllner.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation.)

Die vorliegenden Untersuchungen bilden zunächst eine Fortsetzung und genauere Durchführung der bereits früher von mir über diesen Gegenstand begonnenen und veröffentlichten Arbeit [1]). Dieselben erstrecken sich vorzugsweise auf die Gesetze der Lichtentwickelung in galvanisch glühenden Platindrähten, insofern dieselbe durch die Stromstärke, den Widerstand und den Durchmesser des glühenden Drahtes bedingt ist.

Der leitende Gedanke bei Anstellung der hierher gehörigen Versuche war das Bestreben, die Glüherscheinungen mit der Theorie des galvanischen Erwärmungsgesetzes in Einklang zu bringen [2]).

Es wurden auch Versuche über die Absorption des Lichtes in Flüssigkeiten angestellt, welche jedoch hauptsächlich dazu bestimmt sind, die Genauigkeit und Anwendbarkeit des benutzten Photometers zu verschiedenen Zwecken darzuthun.

Die zahlreichen Apparate, welche namentlich in neuerer Zeit zu photometrischen Messungen in Vorschlag gebracht worden sind, veranlaſsten mich, um das in Folgendem eingeschlagene Verfahren zu rechtfertigen, ausführlicher auf diesen Punkt einzugehen und die hier anwendba-

1) Diese Annalen Bd. C, S. 384.

2) J. Müller, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik S. 392.

ren Methoden rücksichtlich ihrer Leistungsfähigkeit einer kurzen Kritik zu unterwerfen.

Bei der ganzen Arbeit wurde mir der freundliche Rath und die bereitwilligste Unterstützung mit Apparaten von Hrn. Prof. Wiedemann zu Theil, wofür ich mich demselben zum wärmsten Danke verpflichtet fühle.

1. Ueber die photometrischen Methoden.

Alle bisher zur Messung der Intensität des Lichtes aufgestellten Methoden lassen sich, mit Ausnahme einer einzigen [1]), in zwei Abtheilungen bringen:

1) in solche, bei denen zwei möglichst nahe an einander gränzende und von den zu vergleichenden Lichtquellen beleuchtete Flächen verglichen werden;
2) in solche, bei denen die Gleichheit der verglichenen Strahlen an dem Verschwinden gewisser Interferenzerscheinungen erkannt wird.

Zur ersten Klasse gehören die Photometer von Lampadius, Lambert, Bouguer, Ritchie, Rumford, Steinheil, Bunsen, Bernhard, Beer etc., die sich im Wesentlichen nur durch die mehr oder minder vollkommene Berührung der zu vergleichenden Flächen und die Art der Intensitätsänderung der verglichenen Strahlen von einander unterscheiden. Bernard und Beer wandten zu letzteren Zwecken die Polarisation an.

Zur zweiten Klasse gehören die Methoden von Arago, Babinet, Wild etc., die sämmtlich dasselbe Princip in mehr oder weniger complicirten Apparaten zur Anwendung bringen.

Es handelt sich jetzt darum, diese beiden Klassen von

1) E. Schafhäutl, Abbildung und Beschreibung des Universal-Vibrationsphotometers. Münch. Abh. VII, 465—497.

Der Verfasser geht hierbei von der durchaus noch unerwiesenen Annahme aus, dafs die Intensität des Lichtes proportional sey dem Quadrat der Dauer des Lichteindrucks, welchen dasselbe nach einer momentanen Wirkung auf die Retina zurückläfst.

Photometern rücksichtlich ihrer Leistungsfähigkeit mit einander zu vergleichen.

Es ist zunächst klar, dafs man es in beiden Fällen mit der Vergleichung von nah an einander gränzenden Flächen zu thun hat, welche sich jedoch bei den Apparaten der zweiten Gattung nicht nur durch ihre verschiedene Intensität, sondern auch durch die Unterschiede in der Färbung dem Auge bemerklich machen. Es mufs demnach für unseren Zweck die Frage entschieden werden, *ob das Auge gegen die bei der Polarisation auftretenden Farbendifferenzen empfindlicher sey, als für die durch gleiche Schwächung des einen der beiden Strahlenbündel bewirkte Intensitätsdifferenz in einem Photometer der ersten Gattung.* — Nehmen wir des besseren Verständnisses wegen z. B. an, es sey die Intensität des einen der senkrecht auf einander polarisirten Strahlen um $\frac{1}{10}$ geringer als die des andern, so kommen bei den Photometern mit chromatischer Polarisation gewisse Farben im Gesichtsfelde des angewandten Polariskops zum Vorschein, während unter derselben Voraussetzung bei der zuerst erwähnten Klasse einfach nur die eine Hälfte des Gesichtsfeldes um $\frac{1}{10}$ heller beleuchtet als die andere erscheint. Es handelt sich darum, zu entscheiden, welchen Unterschied das Auge leichter wahrnimmt.

Fürs Erste ist es eine bekannte und leicht zu beweisende Thatsache, dafs die in Krystallplatten beobachteten Polarisationsfiguren bei homogenem Lichte weit schärfer und linienreicher als bei gemischtem zum Vorschein kommen, so dafs man unbedingt zu der Annahme berechtigt ist, es könne die Empfindlichkeit eines auf diesem Principe beruhenden Photometers für gemischtes Licht nicht gröfser als für homogenes seyn.

Können wir daher für homogenes Licht ermitteln, in welchem Verhältnifs die Empfindlichkeit der letzten Gattung von Photometern zu derjenigen der ersten steht, so wird bei der so eben gemachten Annahme das ermittelte Verhältnifs zugleich auch als oberste Gränze der Empfind-

lichkeit für gemischtes Licht, d. h. für die auftretenden Farbendifferenzen gelten müssen.

Bevor wir jedoch dieses Verhältnifs näher bestimmen können, müssen wir untersuchen, in welcher Abhängigkeit die Intensitätsverhältnisse der hellen und dunkeln Streifen im Felde des Polariskops zu dem Helligkeitsverhältnisse der sie erzeugenden, senkrecht auf einander polarisirten Strahlen stehen, und zu diesem Zwecke die Entstehungsweise der Polarisationsfiguren bei homogenem Lichte etwas näher betrachten.

Bezeichnen wir mit I und I_1 die Intensitäten der z. B. beim Wild'schen Photometer einfallenden, senkrecht auf einander polarisirten Strahlen, so können wir uns diese einfallende Lichtmenge in zwei Theile zerlegt denken, von denen der eine aus polarisirtem, der andere aus unpolarisirtem Lichte besteht.

Ist I_1 gröfser als I, so wird die Intensität des polarisirten Antheils durch $I_1 - I$, die des nichtpolarisirten durch $2I$ ausgedrückt seyn.

Fällt nun ein Bündel unpolarisirter Lichtstrahlen von der Intensität $2I$ auf ein keilförmig geschliffenes Gypsplättchen, so zeigt dasselbe nach seinem Durchgange mit einem Zerleger, z. B. einem Nicol'schen Prisma betrachtet, keine Interferenzstreifen. Abgesehen von der Absorption im Innern dieser Medien wird indefs durch das Nicol die Intensität des durchgegangenen Lichtes auf die Hälfte, also auf I reducirt.

Geht mit diesem unpolarisirten Licht noch polarisirtes Licht von der Intensität $I_1 - I$ durch das Gypsplättchen und den Zerleger, so entstehen auf dem durch das unpolarisirte Licht beleuchteten Grunde helle und dunkle Interferenzstreifen, von denen bei einer gewissen Lage des Gypsplättchens die ersteren durch das Auftreten, die letzteren durch das Verschwinden des gesammten polarisirten Lichtes erzeugt werden. Im ersten Fall verschwindet also die Differenz $I_1 - I$, im zweiten behält sie ihren Werth,

so dafs wir, wenn i die Intensität der dunkeln, i_1 die Intensität der hellen Streifen bezeichnet, wie sie sich auf dem hellen Grunde projiciren, Folgendes erhalten:

$$i = I \qquad i_1 = I + (I_1 - I) = I_1$$

also auch:

$$\frac{i}{i_1} = \frac{I}{I_1}$$

d. h. *es sind die Intensitäten der hellen und dunkeln Streifen denjenigen der sie erzeugenden Strahlen proportional respective gleich*[1]).

Bei den Photometern mit achromatischer Polarisation mufs rücksichtlich der verglichenen Flächen und der zu vergleichenden Strahlen, wie ohne weitere Betrachtung von selbst verständlich ist, genau dasselbe stattfinden, so dafs wir jetzt als Ergebnifs unserer bisherigen Untersuchung Folgendes feststellen können:

Alle bisher beschriebenen Photometer beruhen auf dem physiologischen Princip der Vergleichung. Setzt man die Berührung der zu vergleichenden Flächen als gleich vollkommen voraus und betrachtet ihre Anzahl, Form und Gröfse für die Empfindlichkeit als unwesentlich, so mufs die Leistungsfähigkeit als Constructionen die gleiche seyn.

2. Ueber das Intensitätsverhältnifs verschiedenfarbiger Strahlen.

Mit Ausnahme des oben citirten sind alle Photometer streng genommen nur für Strahlen von vollkommen gleicher Farbe anwendbar und es kann in dieser Hinsicht als ein Vorzug der Photometer mit chromatischer Polarisation betrachtet werden, dafs bei ihnen kleine Farbendifferenzen nicht in demselben Grade störend einwirken, als bei der directen Vergleichung verschieden stark beleuchteter Flächen.

Es fragt sich nun, ob und in wie weit es überhaupt möglich sey, das Intensitätsverhältnifs verschiedener Farben zu bestimmen.

Wir müssen hierbei zunächst einen Unterschied zwischen der *absoluten* und *scheinbaren Intensität* eines Licht-

1) Wenn man, wie im vorliegenden Fall, die Absorptionen vernachlässigt.

strahles feststellen. Die absolute Intensität wird nach den Principien der Undulationstheorie die lebendige Kraft eines schwingenden Aethermolecüles seyn und daher sowohl von der Amplitude als auch von der Oscillationsdauer (Farbe) abhängen. Die scheinbare Intensität bezeichnet die Stärke des subjectiven Eindrucks, welchen ein Lichtstrahl auf unserer Netzhaut hervorbringt, und hängt daher von der besonderen Beschaffenheit und Reizbarkeit der letzteren ab. Da sich hiernach zwei gleichgefärbte Strahlen nur durch die Verschiedenheit ihrer absoluten Intensität unterscheiden können, so schliefsen wir mit Recht von der Gleichheit des physiologischen Eindrucks auf die Gleichheit der absoluten Intensität der verglichenen Strahlen.

Bei verschiedenen Farben kann dagegen nur die Stärke ihres physiologischen Eindrucks, nicht ihre absolute Intensität verglichen werden, da die Abhängigkeit des ersteren von der letzteren unbekannt ist.

Als Resultat dieser Betrachtungen ergiebt sich also Folgendes:

1) Die absoluten Intensitäten zweier verschieden gefärbter Strahlen sind vollkommen bestimmte und theoretisch vergleichbare Gröfsen [1]).

2) Physiologisch sind nur die absoluten Intensitäten vollkommen gleich gefärbter Strahlen genau vergleichbar.

Mit der Bestimmung des scheinbaren Intensitätsverhältnisses hat sich schon Lambert [2]) beschäftigt. Er beschränkt sich darauf, mittelst prismatischer Zerlegung zweier verschieden gefärbter Strahlen die gleich gefärbten Theile

1) In meiner früheren Arbeit habe ich unter der Voraussetzung, dafs die Gesammtlichtentwickelung eines galvanisch glühenden Platindrahtes eine bekannte Function der Stromstärke sey, das absolute Intensitätsverhältnifs von rothen und grünen Strahlen nach der dort beschriebenen Methode zu bestimmen versucht. Da sich jedoch aus den im Folgenden mitgetheilten Versuchen über die galvanische Lichtentwickelung ergiebt, dafs die früheren Resultate nur unter ganz zufälligen Bedingungen richtig sind, so erledigen sich hierdurch zugleich die dort über diesen Punkt angestellten Betrachtungen.

2) Lambert, *Photometria Pars. VII, Cap. I*, §. 1168.

der so erhaltenen Spectra zu vergleichen. (Siehe *l. c. Exp. XXXV et XXXVI.*)

Später versuchte Fraunhofer [1]) die relativen Helligkeiten der verschiedenen Theile des Spectrums zu bestimmen und bediente sich hierzu eines Apparates, welcher mit dem von mir construirten Photometer, abgesehen von der Polarisation, im Wesentlichen übereinstimmt.

Er erleuchtete die eine Hälfte des Gesichtsfeldes durch einen unter 45° gegen die Axe des Instruments geneigten Metallspiegel, von dem das Licht einer seitlich aufgestellten Lampe reflectirt wurde. Durch Entfernen und Nähern der letztern konnte die Intensität des reflectirten Lichtes nach Belieben variirt und bestimmt werden. Die andere Hälfte des Gesichtsfeldes wurde alsdann durch denjenigen Theil des Spectrums erleuchtet, dessen Intensität gemessen werden sollte.

Als Einheit wählte Fraunhofer bei diesen Bestimmungen die Helligkeit des Spectrums zwischen den Linien *D* und *E*. Obgleich nun die correspondirenden Zahlen von vier Versuchsreihen ziemlich stark von einander abweichen, so erhalten sie dennoch dadurch einen Werth, dafs die Intensitätsunterschiede der einzelnen Stellen des Spectrums sehr bedeutend sind.

Bemerkenswerth hierhei ist der Umstand, dafs die Gröfse dieser Abweichungen um so bedeutender wird, je mehr sich die mit dem Lampenlicht verglichene Stelle des Spectrums von dem Raume zwischen *D* und *E* entfernt. Da die Farbe dieses Raumes (orange) wohl am meisten mit der des Lampenlichtes übereinstimmt, so würde hiernach die Unsicherheit in der Helligkeitsschätzung verschiedener Farben desto gröfser seyn, je weiter die verglichenen Farben im Spectrum von einander entfernt sind. Die oben erwähnten Abweichungen erreichen bei der Linie *H*, also in dem fast complementären Violett, ihr Maximum.

1) Gilbert's Annalen 1817, Bd. 56, S. 297.

In neuerer Zeit hat Arago zur Vergleichung verschieden gefärbter Strahlen die Polarisation angewandt [1]).

Nach seinen Angaben läfst man das gefärbte Licht durch ein kleines Diaphragma gehen, polarisirt es durch ein Nicol'sches Prisma und betrachtet es dann durch eine doppelt brechende Lupe. Bei der Drehung der letzteren wird eins der beiden Bilder verschwinden, und zuvor mufs der Winkel, welchen hierbei die Hauptschnitte der beiden Prismen mit einander bilden, sich um so mehr einem rechten nähern, je intensiver die Lichtquelle ist.

3. Ueber die Leistungsfähigkeit des zu den vorliegenden Untersuchungen angewandten Photometers.

In meiner früheren Arbeit hatte ich nur gelegentlich von den dort angestellten Beobachtungen auf die Leistungsfähigkeit des angewandten Apparats hingedeutet. Da dieselbe für meine damaligen Zwecke vollkommen ausreichend war, so wurde ich erst später in Absicht anderer Versuche zu einer genaueren Prüfung der Empfindlichkeit meines Apparates veranlafst und theile hier die Methode und Resultate dieser Untersuchung mit.

Nach Entfernung der matten Glasplatte aus der Hauptaxe meines früher beschriebenen Photometers wurde demselben in einem Abstande von etwa 2 Fufsen ein mit weifsem Papier beklebter Schirm gegenüber gestellt, welcher ebenso wie die seitliche Oeffnung des Photometers von ein und derselben Gaslampe mit Argand'schem Brenner erleuchtet wurde. Es kam daher sowohl das seitlich auf den Polarisationsspiegel geworfene als auch das von dem Schirm in die Axe des Apparats reflectirte Licht von derselben Lichtquelle, so dafs allfällige Intensitätsschwankungen sich gegenseitig im Gesichtsfelde compensiren mufsten. Man überzeugte sich durch willkührliche Veränderungen

1) *Arago, Méthode pour comparer entre elles des sources de lumière différemment colorées. Cosmos T. II, p.* 555.
Vgl. auch *Comptes rendus T. XX, p.* 1704. *Recherches sur la photométrie chromatique.*

der Flamme, dafs die angewandte Methode vollkommen ihrem Zwecke entsprach, uud dafs nur erst bei sehr grofsen Aenderungen Unterschiede im Photometer bemerklich wurden. Auch diese Fehlerquelle wurde durch eine am Cylinder angebrachte Marke beseitigt, bis zu welcher die Flammenspitze, falls es erforderlich war, stets vor der Beobachtung eingestellt wurde.

Nach diesen Vorbereitungen versuchte ich mehrere Male hinter einander, in Zwischenräumen von 3 bis 4 Minuten, den Neutralisationswinkel (φ) eiuzustellen und erhielt folgende Reihe für das beobachtete Intensitätsverhältnifs der beiden Hälften des Gesichtsfeldes, wobei das vom Spiegel reflectirte Licht als Einheit genommen ist.

Nummer der Beobachtung	φ	$\frac{I}{I^1}$
1.	61° 10′	0,7674
2.	61° 5′	0,7662
3.	61° 15′	0,7686
4.	61° 10′	0,7674
5.	61° 15′	0,7686
6.	61° 10′	0,7674

Da hiernach die gröfste Abweichung der verglichenen Lichtmengen nur etwa $\frac{1}{384}$ beträgt, so kommt das von mir angegebene Photometer in seiner Leistungsfähigkeit den empfindlichsten Instrumenten dieser Art vollkommen gleich, vor denen es jedoch, wie ich glaube, den Vorzug möglichst grofser Einfachheit in der Construction hat. Es ist übrigens leicht ersichtlich, wie der Apparat vermittelst eines zweiten Polarisationsspiegels für directe Vergleichung zweier Lichtquellen eingerichtet werden kann. Ich habe der indirecten Methode sowohl wegen der einfacheren Construction als auch wegen des geringeren Lichtverlustes den Vorzug gegeben.

4. Ueber die Absorption des Lichts in Flüssigkeiten.

Es folgen hier die Bestimmungen einiger Absorptionscoëfficienten in derselben Bedeutung, wie Wild diese

Gröfse definirt [1]). Die Zahlen sind Mittel aus vier Beobachtungen und wurden bei verschiedenen Stellungen der Lampe gefunden, so dafs der ursprüngliche Neutralisationswinkel vor Einschaltung der Flüssigkeit ein verschiedener war, und demnach je vier Beobachtungen in einem anderen Theile des Quadranten stattfinden mufsten. Es war auf diese Weise jede Selbsttäuschung bei den Winkelablesungen unmöglich gemacht, und es kann somit die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe als ein Beleg für die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit des Photometers angesehen werden.

Stell. d. Lampe.	Dest. Wasser.	$ZnO.SO^3$ conc. Lösung
1	$a = 0{,}9897$	$a = 0{,}9847$
2	$a = 0{,}9889$	$a = 0{,}9845$
Mittel	$a = 0{,}9893$	$a = 0{,}9846$

Obschon der hier gefundene Absorptionscoëfficient des Wassers recht gut mit dem von Wild ermittelten (a=0,98835 für »mittelfeines« Filtrirpapier) übereinstimmt, so kann man diesen Zahlen dennoch keinen absoluten Werth beilegen, indem der Einflufs des angewandten Filtrirpapiers ein zu störender ist. Ich wandte bei meinen Versuchen gewöhnliches Filtrirpapier an, und liefs, um mich wenigstens einigermafsen von dem erwähnten Uebelstande unabhängig zu machen, die gefüllten Glasröhren vor dem Versuche mehrere Stunden hindurch ruhig stehen, wobei sich alsdann die in der Flüssigkeit noch vorhandenen Staubtheilchen und sonstigen Verunreinigungen, die specifisch schwerer als die Lösung sind und durch Filtration nicht ganz daraus entfernt werden können, auf dem Boden absetzten.

Nachdem ich mich auf diese Weise von der Brauchbarkeit meines Photometers überzeugt hatte, versuchte ich in ähnlicher Weise die Absorptionscoëfficienten verschieden concentrirter Lösungen ein und desselben Salzes für dieselbe Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht zu bestimmen.

Hierbei stellte sich jedoch gleich Anfangs eine Schwie-

1) Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 464.

rigkeit in den Weg, indem bei hinreichender Länge der Flüssigkeitsschicht, selbst von denjenigen Salzen, welche man gewöhnlich zu den farblosen rechnet, dennoch nicht alle Strahlen des Spectrums in gleichem Verhältnifs absorbirt werden, so dafs es unmöglich war, durch Drehen des Nicols das Gesichtsfeld im Photometer homogen zu machen. Um dieses Hindernifs zu beseitigen, bereitete ich aus den schwefelsauren Salzen des Nickels, Kobalts und Kupfers ein Gemenge, welches in Wasser gelöst je nach der Concentration eine mehr oder weniger dunkelgraue aber durchweg klare Lösung bildete, welche dem beabsichtigten Zwecke vollkommen entsprach und bei verschiedenen Dicken der durchstrahlten Schicht im Photometer keine Farbenänderungen zeigte.

Man wird im Allgemeinen zu der Annahme berechtigt seyn, dafs das Absorptionsgesetz, welches sich für diese Salzmischung ergiebt, auch für solche gelte, welche nicht die Eigenschaft haben, alle Farben des Spectrums bei gesteigerter Concentration in gleichem Verhältnifs zu absorbiren, d. h. auch für die farbigen, vorausgesetzt, dafs man hierbei die absolute Intensität versteht, insofern dieselbe auch von der Oscillationsgeschwindigkeit bedingt wird.

In der folgenden Tabelle sind unter *I* die verschieden concentrirten Lösungen aufgeführt, wobei die unter *L* stehenden Zahlen gleiche Raumtheile einer bestimmten Originallösung bezeichnen, während die unter *W* stehenden die Quantität des beigemengten Wassers angeben. Die Lösungen wurden titrirt und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Die zweite Columne giebt die beobachteten Neutralisationswinkel an, und die dritte enthält das hieraus berechnete Intensitätsverhältnifs des durch die Lösung gegangenen Lichtes zu dem vom Polarisationsspiegel constant reflectirten, so dafs die Quotienten *Q* (vierte Spalte) je zweier auf einander folgender Werthe das Verhältnifs der durchgegangenen Lichtmengen angeben.

Nr. der Beob.	I L	W	II φ	III $\sin^2\varphi$	IV Q	IV Abweich. v. Mittel
1.	1	9	59° 0′	0,7347	1,095	— 0,005
2.	2	8	55° 0′	0,6710	1,107	+ 0,007
3.	3	7	51° 5′	0,6057	1,091	— 0,009
4.	4	6	48° 10′	0,5553	1,108	+ 0,008
5.	5	5	44° 55′	0,4986	Mittel 1,100	

Aus der ersten Spalte ist ersichtlich, dafs die Gesammtmenge der angewandten Lösung immer dieselbe blieb und die Concentration bei jeder folgenden um einen Raumtheil stieg, so dafs die Menge der in demselben Raum vertheilten Salzatome stets um dieselbe Quantität zunimmt. Aus der Uebereinstimmung der Quotienten in der vierten Reihe folgt, dafs die Absorptionscoëfficienten bei verschieden concentrirten Salzlösungen in geometrischer Progression wachsen, wenn die gelösten Salzmengen in arithmetischer Reihe zunehmen, [1]) so dafs, wenn man mit a den Absorptionscoëfficienten einer Salzlösung bezeichnet, derselbe sich für das n-Fache der gelösten Salzmenge in a^n verwandelt. Es stimmt somit, wie zu erwarten war, diefs Gesetz der Abnahme der Absorptionscoëfficienten mit demjenigen überein, welches bei verschiedenen Dicken ein und derselben Lösung stattfindet.

Die verhältnifsmäfsig grofse Abweichung der unter IV stehenden Werthe ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dafs man bei allen Versuchen stets nur dieselbe Röhre zur Füllung benutzen konnte, so dafs diese nach jeder Beobachtung, ehe sie mit der stärker concentrirten Lösung gefüllt wurde, sorgfältig ausgetrocknet werden mufste und daher selbstverständlich nicht erst die oben erwähnte Zeit vor der Messung abgewartet werden konnte. Dieser Umstand, sowie auch das Titriren der Lösungen, sind Fehlerquellen, welche, wie ich glaube, hinreichend die erwähnten Abweichungen erklären.

1) Diefs stimmt mit den Beobachtungen von Beer für rothes Licht überein. Siehe Pogg. Ann. Bd. LXXXVI, S. 78. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten.

Nach allen über die Absorption von Salzlösungen angestellten Versuchen scheint es mir erwiesen, dafs man auf die Ermittelung genauer Absorptionscoëfficienten so lange wird verzichten müssen, bis es gelungen ist, den störenden Einflufs der Farben ganz allgemein und vollkommen zu beseitigen.

5. Ueber die Lichtentwickelung in galvanisch glühenden Platindrähten.

Bei Wiederholung der über die galvanische Lichtentwickelung schon früher angestellten Versuche hat sich gezeigt, dafs die dort gefundene Gesetzmäfsigkeit nur innerhalb sehr enger Gränzen und allein unter den dabei angegebenen Bedingungen richtig ist. Es kam vor allem darauf an, die zu glühenden Drähte so lang zu nehmen, dafs der abkühlende Einflufs der Elektroden vernachlässigt werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurden Drähte von 80^{mm} Länge angewandt. Ebenso wurde auch in Rücksicht auf das von Lenz und Joule gefundene Erwärmungsgesetz der jedesmalige Leitungswiderstand gemessen und hierbei in folgender Weise verfahren.

Bestimmung des Leitungswiderstandes.

Da die zum Glühen der Drähte erforderlichen Ströme eine bedeutende Intensität besafsen (es wurden 6 Bunsen'sche Elemente angewandt), so mufste bei Bestimmung des Widerstandes dieser Drähte auf die Erwärmung der Rheostatendrähte Rücksicht genommen und diese wo möglich verschwindend klein gemacht werden, so dafs ihr Einflufs auf die Beobachtungen vernachlässigt werden konnte.

Hierzu blieb nach vielen vergeblichen Versuchen kein anderes Mittel übrig, als aus verhältnifsmäfsig starkem Kupferdrahte einen Rheostaten von sehr grofsen Dimensionen zu construiren.

Auf einem rechteckigen, hölzernen Rahmen (Figur 7, Taf. II) von 5 Fufs Höhe und 3 Fufs Breite wurden 465

Fufs Kupferdraht von 1,3^{mm} Dicke und 158 Fufs versilberter Kupferdraht von 0,4^{mm} Dicke aufgespannt, und zwar, um den Einflufs des durch diese Drähte gehenden Stromes auf das Galvanometer zu compensiren, dergestalt, dafs je zwei zunächst liegende parallele Drahtlängen von entgegengesetzten Strömen durchflossen wurden. Diefs konnte auf folgende Weise erreicht werden. Fig. 6 Taf. II stellt einen Theil des Rheostaten dar. Der bei *a* und *b* isolirt befestigte Draht geht zur Batterie. Bei *c* und *e* ist ein zweiter Draht befestigt, welcher jedoch von *c* über *d* bis *e* ununterbrochen fortläuft und durch die Verbindung *v*, welche auf und ab geschoben werden kann, mit dem ersten Draht *ab* im Zusammenhang steht. In derselben Weise sind, wie aus der Figur ersichtlich ist, alle folgenden Drähte befestigt und verbunden, so dafs, wenn sämmtliche Verbindungen v, v_1, v_2 etc. die oberen Theile der Drähte vereinigen, der Strom genöthigt ist, die ganze Länge des aufgespannten Drahtes zu durchfliefsen, während er bei herabgeschobenen Verbindungen nur einen verhältnifsmäfsig sehr kleinen Weg zu durchlaufen hat, der von den Dimensionen des Apparates abhängig ist und bei den Messungen mit in Rechnung gebracht wurde.

Die Verbindungen der Drähte bestanden aus zwei starken Kupferblechen (Fig. 9), die in der Mitte durch eine Schraube *S* angezogen und gelüftet werden konnten. Durch sorgfältiges Abreiben mit Smirgelpapier wurden die Oberflächen der sich berührenden Metallflächen stets blank gehalten.

Für die feineren Platindrähte war aber eine Länge von 465 Fufs des besagten Kupferdrahtes noch nicht ausreichend, so dafs noch 158 Fufs des angegebenen versilberten Kupferdrahtes aufgespannt werden mufsten. Als Verbindungen wurden bei diesem dünneren Draht sehr vortheilhaft die von Nörrenberg angegebenen benutzt. [1]) Die Art dieser Verbindung ist unmittelbar aus der Zeichnung (Fig. 10 Taf. II) ersichtlich.

1) Müller's Fortschritte der Physik S 255.

Dieser bedeutend dünnere Draht konnte trotz der Eingangs erwähnten Fehlerquellen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit angewandt werden, da die zum Glühen der dünneren Drähte erforderlichen Ströme bedeutend schwächer als die bei den starken sind und aufserdem durch besondere Versuche ermittelt worden war, dafs der Leitungswiderstand dieses dünnen Drahtes innerhalb der bei den Untersuchungen vorkommenden Stromschwankungen constant bleibt und sich zu demjenigen einer gleichen Länge des starken wie 10,2 zu 1 verhält. Diese Zahl wurde als Mittel aus fünf gut übereinstimmenden Beobachtungen berechnet, so dafs man also die vom dünnen Draht eingeschalteten Längen mit 10,2 zu multipliciren hat, um sie in Längen des dicken Drahtes auszudrücken.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, wurden je 10 Fufs des starken Drahtes als Einheit angenommen und die Zehntel nach dem Stande der betreffenden Verbindung an der seitlich auf dem Rahmen des Rheostaten angebrachten Theilung geschätzt. Da es bei den folgenden Beobachtungen nur auf Verhältnisse der Widerstände ankommt, so ist natürlich die zu Grunde gelegte Einheit gleichgültig.

Beide Seiten des Holzrahmens waren auf diese Weise mit Draht überspannt, dessen Länge einem Gesammtwiderstande von 2076,6 Fufs eines 1,3^{mm} dicken Kupferdrahtes entsprach. Dieser Rheostat war, bevor er zu Widerstandsbestimmungen benutzt wurde, in allen seinen Theilen geprüft worden und hatten sich hiebei gleiche Drahtlängen, gleichgültig an welcher Stelle des Rheostaten sie eingeschaltet wurden, stets auch von gleichem Widerstande erwiesen.

Befestigung der glühenden Drähte.

Da bei den folgenden Versuchen der Einflufs der Drahtdicke auf die Lichtentwickelung berücksichtigt werden soll, so müssen gleichzeitig zwei Drähte aufgenommen werden. Zu diesem Zwecke ist die hölzerne, im Innern weifse Kapsel *A* (*Fig. 11 Taf.* II) von etwa 80^{mm} Durchmesser an zwei

gegenüberliegenden Stellen *C* und *D* kreisförmig durchbrochen. Bei *C* kann ein Metallcylinder *E* eingeschoben werden, der Fig. 12, Taf. II besonders dargestellt ist. An seiner unteren Seite bei *F* ist derselbe durch einen Aufsatz verschliefsbar, der in der Mitte eine doppelt geschlitzte Klemmschraube *a* von der in der Zeichnung angegebenen Form trägt. Seitlich ist durch einen angelötheten Kupferstreifen *G* der Quecksilbernapf *Q* mit dem Aufsatze *F* metallisch verbunden. Der Oeffnung *C* (Fig. 11 Taf. II) gegenüber sind bei *D* zwei Kupferstreifen *M* und *N* auf die Kapsel *A* geschraubt, welche durch einen isolirenden und zu diesem Zwecke lackirten Pappstreifen von einander getrennt sind. Bei *b*, *f* und *c*, *g* sind die Gefäfse zur Aufnahme von Quecksilber angebracht, von denen die ersteren auf der der Oeffnung *C* zugewendeten Seite ein jedes eine feine Oeffnung zur Aufnahme der bei *a* eingeschraubten Platindrähte besitzt, welche auf diese Weise sowohl mit dem Einsatz *E* als auch mit den Quecksilbernäpfen *c* und *g* in leitender Verbindung stehen.

Die Quecksilbergefäfse waren im Innern sorgfältig amalgamirt, so dafs bei horizontaler Lage der Drähte durch Adhäsion das zur Leitung erforderliche Quecksilber in den Gefäfsen blieb.

Wie die Drähte in Spannung gehalten wurden, zeigt Fig. 13 Taf. II, welche die Kapsel *A* von oben gesehen darstellt. Der durch das Quecksilbergefäfs *b* kommende Platindraht ist bei *l* an einen seidenen Faden geknüpft, welcher durch eine Metallfeder in der durch die Zeichnung dargestellten Weise angespannt wurde. Die Gröfse der Spannung konnte je nach der Dicke des glühenden Drahtes durch vorsichtiges Biegen der Metallfeder beliebig vermindert oder gesteigert werden, so jedoch, dafs der Draht eben nur noch eine gerade Linie bildete und nicht durch sein eigenes Gewicht gekrümmt wurde.

Aus der bisherigen Beschreibung ist ersichtlich, dafs man beliebig den einen oder anderen Draht ins Glühen versetzen kann, je nachdem der Zuleitungsdraht mit dem un-

teren oder oberen Quecksilbergefäfs in Verbindung gesetzt wird.

Beseitigung einiger Fehlerquellen.

Die Lage der Drähte beim Glühen mufs durchaus horizontal seyn, indem bei verticaler Stellung wegen des von den unteren nach den oberen Theilen des Drahtes aufsteigenden warmen Luftstromes die letzteren in Folge der geringeren Abkühlung stets stärker als die unteren Theile glühen, was bei Drähten von den angewandten Dimensionen schon sehr auffällig war. Dieser Umstand, welcher natürlich den Vorgang bei der Lichtentwickelung bedeutend compliciren mufste, wurde durch die horizontale Stellung der Drähte vollkommen beseitigt.

Die abkühlende Wirkung der Elektroden machte sich bei dieser Art der Befestigung der Drähte ebenfalls nur in sehr geringem Grade bemerkbar, so dafs man sie mit blofsem Auge nur auf verhältnifsmäfsig sehr kurze Entfernungen von den Elektroden aus verfolgen konnte. Diese schwächer glühenden Theile des Drahtes befanden sich aber einerseits innerhalb des Cylinders *E*, andrerseits im Innern der bei *D* angebrachten Oeffnung, so dafs ihre Wirkung auf die Rückseite der Kapsel *A* bei der Leuchtkraft der übrigen Theile des Drahtes vernachlässigt werden konnte. Zur gröfseren Vorsicht wurde aber dennoch durch ein Diaphragma von 15^{mm} Oeffnung nur die Lichtentwickelung der mittleren Theile des Drahtes gemessen und auf die Weise jeder störende Einflufs der Elektroden auf die entwickelte Lichtmenge beseitigt.

Die Entfernung der parallel über einander ausgespannten Drähte betrug 1,5^{mm} und es war nothwendig, durch Versuche zu ermitteln, ob die innerhalb dieser Gränze veränderte Lage des glühenden Drahtes von Veränderungen der auf die matte Glasplatte des Photometers gesandten Lichtmenge begleitet sey. Zu diesem Zwecke wurden zwei Drähte von gleichen Dicken eingespannt und dieselben bei gleicher Stromstärke abwechselnd ins Glühen versetzt. Es

zeigte sich hierbei durchaus kein Unterschied, sondern die Lichtentwickelung war stets dieselbe, gleichgültig ob man den oberen oder unteren Draht zum Glühen brachte. Zu bemerken ist jedoch, dafs bei allen diesen Messungen die vordere Glasplatte so weit wie möglich von den Drähten nach dem Innern des Photometers entfernt wurde, um den durch die veränderte Lage des glühenden Drahtes bedingten Unterschied in den Auffallswinkeln der ausgesandten Strahlen so klein wie möglich zu machen. Wie die Versuche ergaben, war dieselbe durchaus ohne Einflufs auf die Beobachtungen.

Die constante Lichtquelle.

Als constante Lichtquelle wurde eine Gasflamme angewandt, welche aus einer etwa 3^{mm} weiten Glasröhre ausströmte und durch eine etwa 140^{mm} weite Umhüllung von Blech gegen Luftschwankungen gesichert war. Durch Anwendung eines Cylinders von 20^{mm} Weite und 270^{mm} Höhe erhielt man eine vollkommen constante und unbewegliche Flamme, deren Spitze nach dem Vorgange Bunsens[1]) durch ein in 7 Fufs Entfernung aufgestelltes Fernrohr mit Fadenkreuz controllirt wurde. Da vermittelst eines Diaphragmas nur der hellste Theil der Flamme benutzt wurde, so waren selbst Schwankungen von 10 bis 15^{mm} im Photometer nur schwer bemerkbar; dessenungeachtet hielt man die Flamme stets bis auf 5^{mm} genau eingestellt.

Das Galvanometer.

Die Ströme, welche unsere sogenannten constanten Ketten liefern, sind bekanntlich nur innerhalb gewisser Gränzen constant, zwischen denen sie gröfseren und kleineren Schwankungen unterworfen sind. Da nun die absolute Gröfse dieser Schwankungen mit der Zeit wächst, und es bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen darauf ankam, den Strom während einmaliger Unterbrechung auf derselben Intensität zu erhalten, so mufste der Magnet nach Schlie-

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 481.

fsung des Stromes so schnell wie möglich in seiner neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe gebracht werden, um die Intensität des Stromes bequem ablesen zu können.

Um diefs zu erreichen, wandte ich ein Spiegelgalvanometer mit magnetisirtem Stahlspiegel an, welcher nach der von Wiedemann angegebenen Construction [1]) innerhalb einer starken massiven Kupferhülse an einem feinen Coconfaden aufgehängt war. Die Dämpfung war nach *möglichst starker Magnetisirung des Spiegels* so vollkommen, dafs selbst nach den gröfsten Oscillationen, welche durch Oeffnen und Schliefsen des Stroms erzeugt werden konnten, der Spiegel schon nach 5 bis 6 Sekunden völlig zur Ruhe kam. Dem Spiegel gegenüber war in den von Nervander angegebenen Dimensionen und Entfernungen ein Ring aus starkem Kupferdraht befestigt, dessen Enden noch etwa 1 Fufs weit parallel fortgeführt waren und sich in Quecksilbernäpfen endigten. Der Abstand der Scale vom Spiegel betrug 1045^{mm}. Um den Ablenklungswinkel zu verkleinern, wurde durch eine Verbindung der beiden Quecksilbernäpfe des Galvanometers der Strom abgezweigt, so dafs nur ungefähr der sechste Theil des angewandten Stromes den Ring der Tangentenbussole durchlief und die gröfste Ablenkung des Spiegels nicht mehr als 10° 30′ betrug.

Beschreibung der Versuche.

Um einen möglichst klaren Einblick in den Gang der einzelnen Beobachtungen zu erhalten, ist Fig. 14 Taf. II die Anordnung der Apparate schematisch dargestellt. B ist die galvanische Batterie, R ein Neusilber-Rheostat, um gröfsere Unterschiede in der Stromstärke zu bewirken. R_1 ist ein Rheostat nach Neumann's Construction mit Platindrähten und Quecksilberverbindung, um die kleinsten Variationen in der Stromstärke herstellen zu können, R_2 der oben beschriebene Rheostat zur Bestimmung des Widerstandes der glühenden Drähte. Der Leitungsdraht q geht direct von der

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 497.

Batterie in den Quecksilbernapf g des Galvanometers T, dessen Ablenkungen durch ein Fernrohr beobachtet werden können. Der Leitungsdraht p führt zu einem der hinteren Quecksilbergefäfse der oben beschriebenen Kapsel, so dafs der Strom, wenn q der positive Pol ist, folgenden Weg durch alle Theile des Apparats nimmt: von q über g durch den Kreis der Bussole ununterbrochen über h bis v; von v durch den Rheostat R_2, den er bei S verläfst; von hier durch den Rheostat R_1 über c hinaus durch den Rheostat R und endlich durch den Platindraht zwischen a und b nach c.

Wie man sieht, ist überall auf eine möglichst parallele Lage der beiden Leitungsdrähte Rücksicht genommen, um jede Einwirkung auf das Galvanometer zu vermeiden. Dafs dieser Zweck erreicht war, zeigten einige Versuche mit Ausschaltung des Galvanometers.

Mit diesem Apparate wurden nun die Beobachtungen auf folgende Weise angestellt. Nachdem in der oben beschriebenen Weise die beiden ungleich starken Platindrähte eingespannt waren, wurde zunächst mit Ausschaltung des Rheostaten R_2 der Strom geschlossen, wodurch der betreffende Draht ins Glühen versetzt wurde. Das Gesichtsfeld des Photometers wurde nun zuerst mit einem rothen (Kupferoxydul), dann mit einem grünen (Chromoxyd) Glase beobachtet. Von der Complementarität dieser Gläser hatte man sich zuvor mit Hülfe des Spectrums überzeugt. Das rothe Glas löschte fast genau alle Strahlen vom Violett bis zur Fraunhofer'schen Linie D aus, während das grüne Glas diese und noch einen kleinen Theil mehr durchliefs, so dafs bei Uebereinanderlegung beider Gläser eine sehr intensive Lichtquelle noch roth erscheinen mufste. Dessen ungeachtet konnten die beiden Gläser bei den photometrischen Messungen ohne Bedenken als vollkommen complementäre benutzt werden, indem beide über einander gelegt für die hierbei vorkommenden Lichtmengen vollständig undurchsichtig waren.

Die mit dem rothen Glase beobachteten Winkel wurden bei allen Drähten nach einander auf 10°, 15°, 20°, 30°,

40°, 50°, 60°, 70° eingestellt und der Strom mittelst des Rheostaten R_1, so regulirt, dafs beide Hälften des Gesichtsfeldes im Photometer gleich waren. Hierauf wurde bei derselben Stromstärke mit dem grünen Glase beobachtet, und da jetzt wegen der überwiegend rothen Strahlen des glühenden Platindrahtes beide Hälften ungleich waren, so mufste durch Drehen des Nicols im Ocular die Gleichheit beider Theile wieder hergestellt werden. Nachdem der hierbei beobachtete Winkel notirt war, wurde der andere Draht ins Glühen versetzt und mittelst der Rheostaten R und R_1 die Stromstärke so regulirt, dafs die Lichtentwickelung derjenigen beim ersten Drahte gleich war, d. h. dafs mit Vorsetzung des rothen Glases und Einstellung des Photometers auf denselben Winkel beide Theile des Gesichtsfeldes gleich waren. Bei der Beobachtung durch das grüne Glas mufste die Gleichheit wie vorher durch Veränderung des Winkels am Oculare hergestellt werden. Es zeigte sich, dafs dieser Winkel bei den angewandten Drahtdicken in beiden Fällen nahezu derselbe war, so dafs in den folgenden Tabellen zur Bestimmung dieses Winkels das arithmetische Mittel aus sämmtlichen Beobachtungen genommen werden konnte.

Nachdem bei den acht verschiedenen Einstellungen des Photometers die Stromstärken bestimmt waren, welche erforderlich sind, in beiden Drähten dieselben Lichtmengen zu entwickeln, wurden die Widerstände bei diesen Stromstärken bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde mittelst der Rheostaten R und R_1 der Strom auf die zuvor beobachteten Intensitäten genau eingestellt. Nachdem diefs geschehen, wurde der betreffende Platindraht aus- und der Rheostat R_2 eingeschaltet. Entsprach nun der am Rheostaten eingeschaltete Widerstand demjenigen des Ptatindrahtes, so mufste sich, unter Voraussetzung eines vollkommen constanten Stromes, das Galvanometer genau wieder auf die vorher beobachtete Ablenkung einstellen. Die Voraussetzung eines vollkommen constanten Stromes ist aber unzulässig, und da das Einstellen des Rheostaten R_2 nach Maafsgabe der einge-

schalteten Drahtlängen einige Zeit in Anspruch nahm, so wurde das abwechselnde Einschalten des Platindrahtes und des Rheostaten so lange wiederholt, bis je zwei schnell auf einander folgende Beobachtungen bei eingeschaltetem Platindraht und Rheostaten dieselbe Ablenkung des Galvanometers ergaben.

Da mittelst Quecksilberverbindungen das Ein- und Ausschalten sehr schnell besorgt werden konnte und das Galvanometer, wie oben bemerkt, sich schon nach etwa vier Sekunden einstellte, so konnte man während dieser kurzen Zeit die Stromschwankungen vernachlässigen und die am Rheostaten R_2 eingeschalteten Drahtlängen als Maafs für den Widerstand des glühenden Platindrahtes betrachten. Wie man sieht, sind die Widerstandsbestimmungen sehr mühsam und zeitraubend, so dafs in der That *eine* dieser Bestimmungen durchschnittlich 15 bis 20 Minuten in Anspruch nahm und die Hülfe eines zweiten Beobachters für die Ablesungen am Galvanometer durchaus erforderlich machten.

Ergebnisse der Beobachtungen.

Von den folgenden Beobachtungsreihen enthält Tab. I die am Photometer gemessenen Intensitäten der Lichtentwickelung. Unter ϱ sind die Winkel angegeben, wie sie noch vor der Schliefsung des Stromes eingestellt wurden, so dafs mit Hülfe des Rheostaten die Gleichheit des Gesichtsfeldes hergestellt werden mufste. Unter χ sind diejenigen Winkel angegeben, wie sie bei derselben Stromstärke mit Anwendung des grünen Glases eingestellt werden mufsten, um das Gesichtsfeld homogen zu machen. Unter $I\varrho$ und $I\chi$ findet man die aus den entsprechenden Winkeln berechneten Intensitäten, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs die verschieden gefärbten Lichter auf besondere, ihrem Verhältnifs nach unbekannte Einheiten bezogen sind, und daher zwischen $I\varrho$ und $I\chi$ in obiger Tabelle keine Relation zu suchen ist.

Die Tabellen II bis V enthalten unter S die Stromstärke, unter R den Widerstand und unter W die aus R

und S berechnete Wärmemenge [1]), welche der Draht entwickelt. Die zu Grunde gelegten Einheiten sind willkührliche, da es hier nur auf Verhältnisse ankommt. Die Nummern der Beobachtung stimmen mit denen der Tabelle I überein, so dafs man aus der letzteren stets die Intensität der Lichtentwickelung für die einzelnen Nummern der Tabellen II bis V ersehen kann. In der letzten Spalte einer jeden Tabelle ist das Verhältnifs der Stromstärken angegeben, wie es zur Herstellung der gleichen Lichtentwicklung in den entsprechenden Drähten erforderlich war. Die Nummern der verglichenen Drähte sind mit römischen Ziffern angegeben und das Verhältnifs ihrer Durchmesser ist einer jeden Tabelle unter d beigesetzt.

Durchmesser und Bezeichnung der angewandten Platindrähte [2]).

No.	D
I.	0,1785^{mm}
II.	0,1661
III.	0,1466
IV.	0,1035
V.	0,0782

Tabelle I.

No. d. Beob.	ϱ	$I\varrho$	χ	$I\chi$
1.	10°	0,0301	5° 5′	0,0078
2.	15	0,0670	7 35	0,0174
3.	20	0,1170	11 40	0,0409
4.	30	0,2500	16 45	0,0831
5.	40	0,4132	23 40	0,1611
6.	50	0,5868	29 40	0,2450
7.	60	0,7500	35 0	0,3290
8.	70	0,8830	41 10	0,4333

1) $W = S^2 R$.

2) Die Durchmesser wurden aus der Länge, dem absoluten und specifischen Gewicht der Drähte bestimmt. Das specifische Gewicht des Platins wurde hierbei gleich 21,55 angenommen.

Tabelle II.

(Die mit * bezeichneten Werthe sind interpolirt.)

No. d. Beob.	No. I. S	R	W	No. V. S_1	R_1	W_1	$d = 2{,}282$ $\frac{S}{S_1}$
1.	160,7	17,8	4597	61,7	138,3	5265	2,605
2.	163,5	18,8	5026	63,2	140,3	5604	2,587
3.	170,4	20,0	5807	65,2	146,4	6224	2,614
4.	175,9	20,7*	6405	67,2	155,0*	7000	2,618
5.	180,0	21,2	6869	68,7	161,5	7622	2,620
6.	183,6	21,6*	7308	70,1	167,0*	8207	2,619
7.	184,5	21,8*	7421	70,6	168,8*	8413	2,613
8.	186,3	22,0	7611	71,1	170,7	8629	2,616
						Mittel	= 2,612

Tabelle III.

No. d. Beob.	No. I. S	R	W	No. IV. S_1	R_1	W_1	$d = 1{,}725$ $\frac{S}{S_1}$
1.	153,8	19,0	4494	79,5	79,1	5000	1,934
2.	157,9	20,1	5011	81,5	81,1	5387	1,937
3.	162,5	20,5	5413	83,5	85,2	5948	1,945
4.	168,1	21,2*	5984	85,8	87,2*	6345	1,969
5.	172,7	21,8	6502	88,2	89,2	6947	1,962
6.	173,6	21,9*	6600	89,7	91,2*	7338	1,935
7.	175,0	22,1*	6768	90,2	91,8*	7469	1,940
8.	176,3	22,3	6908	90,7	92,4	7601	1,941
						Mittel	= 1,945

Tabelle IV.

No. d. Beob.	No. II. S	R	W	No. IV. S_1	R_1	W_1	$d = 1{,}605$ $\frac{S}{S_1}$
1.	146,0	21,0	4476	89,2	61,8	4917	1,637
2.	150,7	21,6	4905	90,7	63,8	5249	1,662
3.	153,8	22,5	5322	93,2	64,8	5629	1,650
4.	159,1	23,3*	5868	95,6	66,8*	6105	1,660
5.	162,1	23,8	6254	98,1	68,9	6631	1,652
6.	165,3	24,2*	6629	100,5	72,3*	7303	1,645
7.	167,6	24,6*	6910	101,4	73,7*	7578	1,653
8.	170,4	25,0	7259	102,4	75,0	7864	1,664
						Mittel	= 1,653

Tabelle V.

No. d. Beob.	No. II. S	R	W	No. III. S_1	R_2	W_1	$d = 1{,}139$ $\frac{S}{S_1}$
1.	149,8	20,7	4645	127,1	29,0	4685	1,179
2.	152,9	21,2	4956	131,8	30,8	5350	1,160
3.	157,4	22,6	5635	134,1	31,6	5683	1,178
4.	162,5	23,1*	6100	139,4	32,8*	6374	1,166
5.	168,1	23,8	6725	142,0	33,5	6755	1,184
6.	172,2	24,5*	7257	145,0	34,3*	7216	1,188
7.	173,6	24,7*	7444	146,0	34,6*	7375	1,189
8.	175,4	25,0	7691	147,3	35,0	7594	1,190
						Mittel =	1,179

Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Beobachtungen von Müller.

Ueber das Glühen von Metalldrähten durch den galvanischen Strom sind meines Wissens nur von Hrn. Prof. Müller in Freiburg Versuche angestellt worden [1]), welche mit den hier veröffentlichten mehr oder weniger denselben Zweck verfolgen und daher eine nähere Berücksichtigung verlangen.

Es wurden Versuche mit Drähten von verschiedenen Metallen angestellt, und alle führten zu dem Resultat, dafs *um denselben Grad des Glühens hervorzubringen, die Stromstärke dem Durchmesser der Drähte proportional seyn mufs.* Hierbei ist zu bemerken, dafs die »Grade des Glühens« mit blofsem Auge geschätzt und durch folgende Kategorieen bezeichnet wurden: »Schwaches Glühen«, »Rothglühen«, »Hellrothglühen«; »fast Weifsglühen.« Aus diesen Bezeichnungen geht hervor, dafs Hr. Müller nicht die gesammte entwickelte Lichtmenge, sondern nur diejenige gleicher Flächenräume der glühenden Drähte vergleicht, welche allein durch die Temperatur der Oberfläche bedingt seyn kann.

Die Zuverlässigkeit dieser blofs durch Schätzung erhal-

1) J. Müller, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik S. 384. — Dessen Lehrbuch der Physik 5te Auflage, Bd. II, S. 231—234.

tenen Resultate, die bei feinen Drähten und höheren Graden des Glühens durch die Irradiation noch bedeutend verringert wird, darf dessen ungeachtet nicht zu niedrig angeschlagen werden, da nach den oben mitgetheilten Tabellen die Lichtentwickelung mit steigender Stromstärke ungemein schnell wächst. So steigt z. B. gleich bei der ersten und zweiten Beobachtung in Tabelle II Draht No. I die Stromstärke von 160,7 auf 163,5, während nach Tabelle I die Intensität des rothen Lichtes bei diesen Stromstärken von 0,0301 bis 0,0669 steigt, d. h. es entspricht in diesem Falle einer Veränderung der Stromstärke von etwa $\frac{1}{30}$ eine Veränderung der ausgestrahlten Lichtmenge um mehr als das Doppelte ihrer ursprünglichen Gröfse. Obgleich nach den obigen Beobachtungsreihen dieses Verhältnifs bei höheren Graden des Glühens kleiner wird, so ist der Unterschied doch immer noch so bedeutend, dafs die selbst nur durch Schätzung der Leuchtkraft erhaltenen Resultate jedenfalls berücksichtigt werden müssen. Es handelt sich also darum, zu untersuchen, in wie weit die Ergebnisse der Müller'schen Beobachtungen mit den meinigen übereinstimmen.

Wie schon bemerkt, hat Hr. Müller nicht die gesammten Lichtmengen der glühenden Drähte verglichen, sondern nur die Grade des Glühens nach den oben gegebenen Bezeichnungen, wobei wir nothwendig annehmen müssen, dafs die Temperaturen der beiden Drähte in diesem Falle gleich sind. Da sich aber nun die ausgestrahlten Gesammtlichtmengen zweier glühenden Drähte von verschiedener Dicke und gleicher Temperatur wie die Oberflächen dieser Drähte verhalten, so müssen auch umgekehrt die Temperaturen dieser Drähte (also auch die Grade ihres Glühens) gleich seyn, wenn sich die ausgestrahlten Gesammtlichtmengen wie ihre Oberflächen verhalten. Hiernach ist es leicht, die Beobachtungen Müller's mit unseren Resultaten zu vergleichen.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, dafs schon bei der zweiten Beobachtung ($\varrho = 15^\circ$, $\chi = 7^\circ\ 35'$) die Lichtentwickelung mehr als das Doppelte von der zuerst beobachteten Lichtmenge beträgt und zu der letzteren in einem Verhält-

nifs steht, welches wenig von dem Durchmesserverhältnifs der Drähte Nr. I und Nr. V abweicht. Es besitzt folglich der Draht Nr. I bei der zweiten Beobachtung nahezu denselben Grad des Glühens, wie der Draht Nr. V bei der ersten. Das Verhältnifs der Stromstärken ist in diesem Falle 2,65, während es für gleiche Gesammtlichtentwickelung nach Tabelle II gleich 2,605 ist. Der Unterschied dieser beiden Werthe mufs offenbar bei den folgenden Tabellen noch weniger erheblich seyn, und zwar um so weniger, je kleiner das Durchmesserverhältnifs der angewandten Drähte ist. *Wir können also mit Vernachlässigung dieser Differenz die in den Tabellen befindlichen Verhältnisse der Stromstärken für gleiche Gesammtentwickelung auch für gleiche Grade des Glühens setzen.*

Da nun nach Müller's Beobachtungen diese Werthe mit den Durchmesserverhältnissen der angewandten Drähte übereinstimmen sollten, er jedoch selber seine Zahlen nur als erste Annäherungen bezeichnet, so können nach den oben angegebenen Werthen dieser Gröfsen die Ergebnisse unserer Beobachtungen, wie ich glaube, im Wesentlichen als übereinstimmend betrachtet werden.

Erklärung der erhaltenen Resultate.

Bezeichnen wir mit S und S_1 die Stromstärken, welche erforderlich sind, um in zwei Drähten von dem Durchmesserverhältnifs d den gleichen Grad des Glühens, das ist die gleiche Temperatur zu erzeugen, so müfste *unter der Voraussetzung, dafs ein d mal dickerer Draht ceteris paribus auch d mal so viel Wärme an die Umgebung abgiebt*, folgende Beziehung nach dem galvanischen Erwärmungsgesetze zwischen den Stromstärken beider Drähte stattfinden. Bezeichnet man mit W die in dem dünneren Drahte durch einen Strom von der Intensität S_1 erzeugte Wärmemenge, r den Widerstand des Drahtes, so ist $W = S_1{}^2 r$. Soll der d mal dickere Draht dieselbe Temperatur erhalten, so mufs man durch denselben einen Strom S leiten, der in ihm die Wärme $dW = \frac{S^2 r}{d^2}$ erzeugt; demnach ist $S = S_1 \sqrt{d^3}$.

Diese Beziehung stimmt sowohl nach Hrn. Müller's als auch nach meinen Beobachtungen durchaus nicht mit der Erfahrung überein. Der letzteren entspricht vielmehr annähernd folgende Gleichung:

$$S = dS_1.$$

Den Grund dieser auffallenden Differenz glaubt Hr. Müller darin zu finden, »dafs ein $n$mal dickerer Draht bei n-facher Wärmeentwicklung zwar an der Oberfläche dieselbe Temperatur haben kann, im Innern aber wahrscheinlich heifser seyn wird als der dünnere, so dafs man *durch die äufseren Schichten hindurch* ein stärkeres Glühen beobachtet.«

Berücksichtigen wir jedoch die uns bis jetzt über die Abkühlung horizontaler Cylinder bekannten Thatsachen, so brauchen wir, wie ich glaube, nach dem Folgenden nicht zu dieser Hypothese unsere Zuflucht zu nehmen, um jene Differenz zwischen Theorie und Erfahrung zu erklären.

Gestützt auf die früheren Arbeiten von Dulong und Petit [1]) hat Péclet [2]) neuerdings auch Versuche über die Wärmeabgabe horizontaler Cylinder von gleicher und constanter Temperatur angestellt, und dadurch gezeigt, dafs die oben für die Wärmeabgabe zweier verschieden dicker Drähte von gleicher Temperatur gemachte Annahme durchaus unrichtig ist. Nach seinen Versuchen giebt ein Cylinder für die Flächeneinheit desto weniger Wärme an die Umgebung ab, je gröfser sein Durchmesser ist, so dafs also das Verhältnifs der abgegebenen Gesammtwärmemengen stets kleiner als das der Oberflächen seyn mufs.

Obgleich sich die Existenz eines solchen Unterschiedes mit Leichtigkeit durch das Aufsteigen der erwärmten Luftschichten erklären läfst, so ist doch die Gröfse desselben jedenfalls unerwartet. So ergaben z. B. [3]) zwei Cylinder

1) *Annales de chimie et de physique T.* 7, *p.* 113.

2) Péclet, *Nouveaux documents relatifs au chauffage et à la ventilation des établissements publics, suivis de nouvelles recherches sur le refroidissement et la transmission de la chaleur. Paris* 1853.

3) *L. c. p.* 146.

mit den Halbmessern 0,016^m und 0,1^m für das Verhältniſs der abgegebenen Gesammtwärmemengen 3,42, während dasjenige ihrer Oberflächen 6,25, also nahe das Doppelte ist.

Wendet man die von Péclet für die Wärmeabgabe horizontaler Cylinder aufgestellten Formeln [1]) auf Drähte an, welche die bei diesen Untersuchungen angegebenen Dimensionen besitzen, so zeigt sich, daſs die Wärmeabgabe für gleiche Drahtlängen fast unabhängig von dem Durchmesser ist und daher innerhalb gewisser Gränzen zwei verschieden dicke aber gleich lange Drähte nahezu dieselbe Wärmemenge abgeben. Die Rechnung wurde für Silberdrähte ausgeführt, da eine in der Formel für Platin nothwendige Constante (K) nicht ermittelt war. Abgesehen von den Dimensionen der Drähte wurden alle Werthe der Formel in-

1) Nach Dulong und Petit hat man für die abgegebene Gesammtwärmemenge

$$W = m a^{\theta} (a^{t} - 1) + m_1 t^{1,233}.$$

θ bedeutet die Temperatur der Umgebung, t den Ueberschuſs der Temperatur des Körpers über die der Umgebung, a eine constante Zahl $= 1,007$, m eine constante Zahl, welche von der Natur der Oberfläche des strahlenden Körpers abhängt. m ist ein für jeden Fall besonders zu bestimmender Werth. Péclet, welcher als Zeiteinheit die Stunde, als Flächeneinheit den Quadratmeter annimmt, bestimmte die obigen Constanten zu folgenden Werthen: $m = 124,72\,K$, worin K für jeden Körper eine Constante ist, für blankes Silber z. B. 0,13, $m_1 = 0,552\,K_1$, worin K_1 für horizontale Cylinder gleich

$$2,058 + \frac{0,0382}{r}.$$

r bedeutet den Radius des Cylinders. Die Werthe dieser Formeln sind bis zu einer Temperatur von 260° C. geprüft. Nehmen wir an, die angewandten Drähte seyen von Silber, so ergeben sich nach dieser Formel bei einer Temperatur der Umgebung von 20°, der Drähte von 260° für die Gesammtwärme-Abgabe der verschiedenen Drähte mit Berücksichtigung ihrer Oberflächen folgende Werthe, wobei die Gesammtwärme-Abgabe des Drahtes No. I als Einheit angenommen ist:

No. I = 1,00000
» II = 0,99992
» III = 0,99958
» IV = 0,99902
» V = 0,99870

nerhalb derjenigen Gränzen angewandt, für welche sie von ihren Urhebern aufgestellt und geprüft worden ist.

Vergleicht man diefs Resultat mit meinen Beobachtungen, so wird es durch dieselben vollkommen bestätigt, indem aus Tabelle II bis V ersichtlich ist, dafs *für gleiche Grade des Glühens unabhängig von der Drahtdicke nahezu dieselbe Wärmemenge an die Umgebung abgegeben wird.*

Bezeichnen wir daher mit S, S_1, R, R_1 die Stromstärken und Widerstände, welche zwei gleich lange aber verschieden dicke Drähte besitzen müssen, um den gleichen Grad des Glühens zu zeigen, so haben wir jetzt folgende Beziehung:

$$S^2 R = S^2_1 R_1 \text{ oder } \frac{S}{S_1} = \sqrt{\frac{R_1}{R}}.$$

Da aber in diesem Falle die Temperaturen beider Drähte gleich sind, so müssen sich ihre Widerstände umgekehrt wie die Quadrate ihrer Durchmesser verhalten, so dafs, wenn S_1 und R_1 in der obigen Gleichung dem dünneren Drahte entsprechen und d das Durchmesserverhältnifs des dickeren zum dünneren Drahte bezeichnet, man folgende Gleichung hat:

$$\frac{S}{S_1} = d \text{ oder } S = dS',$$

welche Beziehung mit der oben empirisch gefundenen identisch ist.

Die mitgetheilten Beobachtungsreihen zeigen jedoch, dafs diese Gleichung nur annähernd durch die Erfahrung bestätigt wird, indem die Werthe von $\frac{S}{S_1}$ stets ein wenig gröfser als diejenigen von d sind, so zwar, dafs im Allgemeinen mit wachsendem d diese Differenz zuzunehmen scheint.

Es läfst sich dieser Umstand, wie ich glaube, einfach aus dem abkühlenden Einflufs der Elektroden auf die Enden der glühenden Drähte erklären, indem hierdurch der Leitungswiderstand vermindert und dadurch zugleich die Stromstärke vermehrt werden mufs. Da nun diese Abkühlung offenbar mit wachsender Drahtdicke zunimmt, so wird

ihr Einflufs desto merklicher seyn, je verschiedener die Durchmesser der glühenden Drähte sind.

Abgesehen hiervon und ohne auf die Uebereinstimmung unserer Resultate mit den Dulong-Péclet'schen Formeln (wegen der theilweis veränderten Bedingungen) ein allzugrofses Gewicht zu legen, glaube ich doch gezeigt zu haben, dafs die bis jetzt über die Wärmeabgabe horizontaler Cylinder bekannten Thatsachen ausreichend sind, um die oben erwähnte und von Müller zuerst beobachtete Anomalie auf eine einfache Weise zu erklären.

Wie zu erwarten war, konnte wegen der complicirten Vorgänge bei der Wärmeabgabe an die Luft keine einfache Beziehung zwischen Stromstärke, Wärme- und Lichtentwickelung aufgefunden werden. Ich beabsichtige deshalb demnächst dieselben Versuche im luftleeren Raume zu wiederholen, wo sich dann nach der oben mitgetheilten Abkühlungsformel vermuthlich diese Beziehungen einfacher gestalten werden.

Durch Anstellung dieser Versuche in verschiedenen Gasen läfst sich vielleicht das Verhältnifs der Abkühlungsfähigkeiten derselben auch für sehr hohe Temperaturen bestimmen und dadurch zugleich experimentell die Richtigkeit der von Poggendorff und Clausius gegebenen Erklärungsweise [1]) für die zuerst von Grove bei galvanisch glühenden Platindrähten beobachtete Eigenthümlichkeit [2]) nachweisen.

Es liegt ferner der Gedanke nahe, auf die hier mitgetheilten Untersuchungen hin eine photometrische Einheit zu gründen. Als solche würde man die Lichtmenge aufstellen können, welche in einem Platindraht von gegebenen Dimensionen (etwa von 1 Centimeter Länge und 0,1 Millimeter Dicke) durch einen galvanischen Strom von bestimmter Intensität (am besten im luftleeren Raume) entwickelt wird.

1) Pogg. Ann. Bd. LXXI, S. 187, und Bd. LXXXVII, S. 501.
2) *Philosophical Magazine V*, 35, *pag.* 114 und Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 366.

Als Hindernisse bei der praktischen Anwendung dürften sowohl die Farbenunterschiede der mit dieser Einheit verglichenen Lichtquelle, als auch das schnelle Wachsen der ausgestrahlten Lichtmenge mit steigender Stromstärke bezeichnet werden. Dennoch möchten sich bei Anwendung anderer Lichtquellen zu dem genannten Zweck vielleicht noch gröfsere Schwierigkeiten in den Weg stellen, da sich die Umstände, welche die Leuchtkraft modificiren, schwerlich auf so einfache Bedingungen wie im vorliegenden Falle zurückführen lassen.

IV. *Ueber das Verhältnifs zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht;*
von G. Kirchhoff.

Ein Körper, der in einer Hülle sich befindet, deren Temperatur der seinigen gleich ist, ändert durch Wärmestrahlung nicht seine Temperatur, absorbirt also in einer gewissen Zeit eben so viel Strahlen als er aussendet. Schon vor langer Zeit hat man hieraus den Schlufs gezogen, dafs bei derselben Temperatur das Verhältnifs zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper das gleiche ist. Dabei hat man vorausgesetzt, dafs die Körper nur Strahlen *einer* Gattung aussenden. Dieser Satz ist durch Versuche, namentlich von den Hrn. de la Provostaye und Desains in vielen Fällen bestätigt gefunden, in denen die Gleichartigkeit der ausgesendeten Strahlen wenigstens näherungsweise in sofern vorausgesetzt werden konnte, als die Strahlen dunkle waren. Ob ein ähnlicher Satz gilt, wenn die Körper gleichzeitig Strahlen verschiedener Gattung aussenden, was strenge genommen

wohl immer der Fall ist, darüber ist bisher weder durch theoretische Betrachtungen noch durch Versuche etwas ermittelt. Ich habe nun gefunden, dafs jener Satz seine Gültigkeit auch *dann* behält, sobald man nur unter dem Emissionsvermögen die Intensität der ausgesendeten Strahlen *einer Gattung* versteht und das Absorptionsvermögen auf Strahlen derselben Gattung bezieht. *Das Verhältnifs zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen*, diese Begriffe in der bezeichneten Weise genommen, *ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe.* Ich will hier den theoretischen Beweis dieses Satzes führen und dann einige merkwürdige Folgerungen entwickeln, die unmittelbar aus demselben fliefsen, und die theils bekannte Erscheinungen erklären, theils neue Erscheinungen kennen lehren.

Ein jeder Körper sendet Strahlen aus, deren Qualität und Intensität von seiner Natur und seiner Temperatur abhängig sind. Zu diesen können unter gewissen Umständen noch andere Strahlen hinzukommen; es findet das z. B. statt, wenn der Körper bis zu einem genügenden Grade elektrisirt ist, oder wenn er phosphorescirt oder fluorescirt. Solche Fälle sollen hier ausgeschlossen seyn. Wird der Körper von Aufsen her von Strahlen getroffen, so absorbirt er einen Theil derselben und verwandelt ihn in Wärme. Zu *dieser* Absorption kann unter gewissen Verhältnissen noch eine andere kommen, was z. B. geschieht, wenn der Körper ein Lichtsauger ist, oder wenn er fluorescirt. Es wird hier vorausgesetzt, dafs alle absorbirten Strahlen in Wärme verwandelt werden.

§. 1. Vor einem Körper C Fig. 1, Taf. III denke man sich zwei Schirme S_1 und S_2 aufgestellt, in welchen die beiden Oeffnungen 1 und 2 sich befinden, deren Dimensionen unendlich klein gegen ihre Entfernung sind, und von denen eine jede einen Mittelpunkt hat. Durch diese Oeffnungen tritt von dem Körper C ein Strahlenbündel. Von diesem betrachte man den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege denselben in zwei

polarisirte Componenten, deren Polarisationsebenen die auf einander rechtwinkligen, durch die Axe des Strahlenbündels gehenden Ebenen a und b sind. Die Intensität der nach a polarisirten Componente sey $Ed\lambda$; E heifse das Emissionsvermögen des Körpers.

Auf den Körper C falle umgekehrt durch die Oeffnungen 2 und 1 ein Strahlenbündel von der Wellenlänge λ, das nach der Ebene a polarisirt ist; von diesem absorbirt der Körper einen Theil, während er das Uebrige theils durchläfst, theils reflectirt; das Verhältnifs der Intensität der absorbirten Strahlen zu der der auffallenden sey A und heifse das Absorptionsvermögen des Körpers.

Die Gröfsen E und A hängen ab von der Natur und Temperatur des Körpers C, von der Lage und Gestalt der Oeffnungen 1 und 2, von der Wellenlänge λ und der Richtung der Ebene a. Es soll nachgewiesen werden, dafs das Verhältnifs von E zu A von der Natur des Körpers unabhängig ist; es wird sich dabei von selbst ergeben, dafs dieses Verhältnifs auch nicht veränderlich mit der Richtung der Ebene a ist, und seine Abhängigkeit von der Lage und Gestalt der Oeffnungen 1 und 2 wird sich leicht ausdrücken lassen, so dafs nur unbekannt bleibt, wie es von der Temperatur und der Wellenlänge λ abhängt.

Der Beweis, welcher für die ausgesprochene Behauptung hier gegeben werden soll, beruht auf der Annahme, dafs Körper denkbar sind, welche bei unendlich kleiner Dicke alle Strahlen, die auf sie fallen, vollkommen absorbiren, also Strahlen weder reflectiren noch hindurchlassen. Ich will solche Körper *vollkommen schwarze*, oder kürzer *schwarze*, nennen. Es ist nöthig, zuerst die Strahlung solcher schwarzen Körper zu untersuchen.

§. 2. Es sey C ein schwarzer Körper; sein Emissionsvermögen, das im Allgemeinen durch E bezeichnet ist, werde e genannt; es soll bewiesen werden, dafs e ungeändert bleibt, wenn C durch irgend einen andern schwarzen Körper von derselben Temperatur ersetzt wird.

Man denke sich den Körper C in eine schwarze Hülle

eingeschlossen, von der der Schirm S_1 einen Theil ausmacht; der zweite Schirm sey, wie der erste, aus einer schwarzen Substanz gebildet und beide seyen durch schwarze Seitenwände ringsum mit einander verbunden, Fig. 2 Taf. II. Die Oeffnung 2 denke man sich zuerst durch eine gleichfalls schwarze Fläche, die ich die Fläche 2 nennen will, verschlossen. Das ganze System soll dieselbe Temperatur besitzen und durch eine für Wärme undurchdringliche Hülle, etwa durch eine geschlossene, vollkommen spiegelnde Fläche, vor Wärmeverlust nach Aufsen geschützt seyn. Die Temperatur des Körpers *C* bleibt sich dann gleich, es mufs daher die Summe der Intensitäten der Strahlen, die ihn treffen (und die er der Voraussetzung gemäfs vollständig absorbirt) gleich seyn der Summe der Intensitäten der Strahlen, die er aussendet. Nun stelle man sich vor, dafs die Fläche 2 entfernt und die frei gemachte Oeffnung verschlossen werde durch ein unmittelbar dahinter gesetztes Stück einer vollkommen spiegelnden Kugelfläche, die ihren Mittelpunkt in dem Mittelpunkte der Oeffnung 1 hat. Das Gleichgewicht der Temperatur wird auch dann bestehen. Jene Gleichheit der Intensität der Strahlen, die der Körper *C* aussendet, und derer, von welchen er getroffen wird, mufs also auch jetzt stattfinden. Da aber der Körper *C* jetzt dieselben Strahlen aussendet, wie in dem vorher gedachten Falle, so folgt, dafs die Intensität der Strahlen, welche in beiden Fällen den Körper *C* treffen, dieselbe ist. Durch die Entfernung der Fläche 2 sind dem Körper *C* die Strahlen entzogen, die jene durch die Oeffnung 1 hindurchsendete; dafür wirft der an der Oeffnung 2 angebrachte Hohlspiegel diejenigen Strahlen zu dem Körper *C* zurück, die dieser selbst durch die Oeffnungen 1 und 2 hindurchsendet [1]). Es ergiebt sich hieraus, dafs die

1) Es ist hierbei die Beugung vernachlässigt, die die Strahlen an den Rändern der Oeffnung 2 erfahren; es ist dieses gerechtfertigt, wenn man sich die Oeffnungen 1 und 2, die zwar unendlich klein gegen ihre Entfernung seyn sollen, noch sehr grofs gegen die Wellenlänge der Strahlen denkt.

Intensität des Strahlenbündels, welches der Körper *C* durch die Oeffnungen 1 und 2 ausschickt, gleich ist der Intensität des Strahlenbündels, welches die schwarze Fläche 2 bei derselben Temperatur durch die Oeffnung 1 entsendet. Jene Intensität ist also unabhängig von der Gestalt und weiteren Beschaffenheit des schwarzen Körpers *C*. Es wäre hiermit der ausgesprochene Satz bewiesen, wenn alle Strahlen der beiden eben mit einander verglichenen Strahlenbündel von der Wellenlänge λ und nach der Ebene *a* polarisirt wären. Die Rücksicht auf die Verschiedenartigkeit dieser Strahlen macht etwas verwickeltere Betrachtungen nöthig.

§. 3. Bei der Fig. 2 Taf. III dargestellten Anordnung denke man sich zwischen die Oeffnungen 1 und 2 eine kleine Platte *P* (Fig. 3) gebracht, die in den sichtbaren Strahlen die Farben dünner Blättchen zeigt, und die theils wegen ihrer geringen Dicke, theils wegen ihrer substantiellen Beschaffenheit eine merkliche Strahlenmenge weder aussendet noch absorbirt. Die Platte sey so gerichtet, dafs das durch die Oeffnungen 1 und 2 tretende Strahlenbündel sie unter dem Polarisationswinkel trifft und die Einfallsebene die Ebene *a* ist. Die Wand, welche die Schirme S_1 und S_2 mit einander verbindet, sey so gestaltet, dafs das Spiegelbild, welches die Platte *P* von der Oeffnung 2 entwirft, in ihr liegt; an dem Orte und von der Gestalt dieses Spiegelbildes denke man sich eine Oeffnung, welche ich die Oeffnung 3 nennen will. Die Oeffnung 2 sey durch eine schwarze Fläche von der Temperatur des ganzen Systemes, die Oeffnung 3 *einmal* durch eine eben solche Fläche, die ich als die Fläche 3 bezeichnen werde, *das andere Mal* durch einen vollkommnen Hohlspiegel verschlossen, der seinen Mittelpunkt an dem Orte des Spiegelbildes hat, das die Platte *P* von dem Mittelpunkte der Oeffnung 1 entwirft. In beiden Fällen findet ein Gleichgewicht der Wärme statt; durch eine Betrachtung, wie sie im vorigen §. durchgeführt ist, folgt daraus, dafs die Summe der Intensitäten der Strahlen, die durch Entfernung der Fläche 3 dem Kör-

per C entzogen werden, gleich ist der Summe der Intensitäten der Strahlen, die diesem durch Anbringung des Hohlspiegels zugeführt werden. Ein schwarzer Schirm (von der Temperatur des ganzen Systemes), S_3, sey so aufgestellt, dafs direct keine von den Strahlen, die die Fläche 3 aussendet, die Oeffnung 1 treffen. Die erste Summe ist dann die Intensität der Strahlen, die von der Fläche 3 ausgegangen, an der Platte P reflectirt und durch die Oeffnung 1 getreten sind; sie werde durch Q bezeichnet. Die zweite Summe setzt sich aus zwei Theilen zusammen; der eine Theil rührt von dem Körper C her und ist:

$$= \int_0^\infty d\lambda\, e\, r^2,$$

wo r eine von der Beschaffenheit der Platte P und der Wellenlänge λ abhängige Gröfse bedeutet; der zweite Theil rührt von Strahlen her, welche von einem Theile der schwarzen Wand ausgegangen sind, die die Schirme S_1 und S_2 verbindet, die Platte P durchdrungen haben, von dem Hohlspiegel und dann von der Platte P reflectirt sind; dieser Theil werde durch R bezeichnet. Es ist unnöthig den Werth von R näher zu untersuchen; es genügt zu bemerken, dafs R, ebenso wie Q, von der Beschaffenheit des Körpers C unabhängig ist. Zwischen den eingeführten Gröfsen besteht die Gleichung:

$$\int_0^\infty d\lambda\, e\, r^2 + R = Q.$$

Denkt man sich nun den Körper C durch einen andern schwarzen Körper von derselben Temperatur ersetzt, und bezeichnet man für diesen mit e', was man für jenen mit e bezeichnet hat, so gilt auch die Gleichung:

$$\int_0^\infty d\lambda\, e'\, r^2 + R = Q.$$

Hieraus folgt:

$$\int_0^\infty d\lambda\, (e - e')\, r^2 = 0.$$

Man nehme nun an, dafs das Brechungsverhältnifs der Platte P unendlich wenig von der Einheit verschieden ist. Aus der Theorie der Farben dünner Blättchen folgt dann, dafs

$$r = \varrho \sin^2 \frac{p}{\lambda}$$

gesetzt werden kann, wo p eine mit der Dicke der Platte P proportionale, von λ unabhängige, ϱ eine von dieser Dicke unabhängige Gröfse bedeutet. Hierdurch wird die abgeleitete Gleichung:

$$\int_0^\infty d\lambda\,(e - e')\,\varrho^2 \sin^4 \frac{p}{\lambda} = 0.$$

Daraus, dafs diese Gleichung für jede Dicke der Platte P, als für jeden Werth von p bestehen mufs, läfst sich schliefsen, dafs für jeden Werth von λ

$$e - e' = 0$$

ist. Um den Beweis hierfür zu führen, setze man in jene Gleichung für $\sin^4 \frac{p}{\lambda}$:

$$\tfrac{1}{8}\left(\cos 4\frac{p}{\lambda} - 4\cos 2\frac{p}{\lambda} + 3\right)$$

und differentiire sie zweimal nach p; man erhält dadurch:

$$\int_0^\infty d\lambda\,\frac{(e-e')\varrho^2}{\lambda^2}\left(\cos 4\frac{p}{\lambda} - \cos 2\frac{p}{\lambda}\right) = 0.$$

An Stelle von λ führe man nun eine neue Gröfse α durch die Gleichung:

$$\frac{2}{\lambda} = \alpha$$

ein und setze:

$$(e - e')\,\varrho^2 = f(\alpha).$$

Man erhält dadurch:

$$\int_0^\infty d\alpha\, f(\alpha)\,(\cos 2p\alpha - \cos p\alpha) = 0.$$

Erwägt man, dafs, wenn $\varphi(\alpha)$ eine beliebige Function von α bedeutet,

$$\int_0^\infty d\alpha\,\varphi(\alpha)\cos 2p\alpha = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty d\alpha\,\varphi\left(\frac{\alpha}{2}\right)\cos p\alpha$$

ist, wovon man sich überzeugt, wenn man für $\alpha \frac{\alpha}{2}$ setzt, so kann man dafür schreiben:

$$\int_0^\infty d\alpha \left(f\left(\frac{\alpha}{2}\right) - 2f(\alpha) \right) \cos p\alpha = 0.$$

Diese Gleichung multiplicire man mit

$$dp \cos xp,$$

wo x eine willkührliche Gröfse bedeutet, und integrire sie von $p = 0$ bis $p = \infty$. Nach dem Fourier'schen Satze, der durch die Gleichung

$$\int_0^\infty dp \cos px \int_0^\infty d\alpha\, \varphi(\alpha) \cos p\alpha = \frac{\pi}{2} \varphi(\lambda)$$

ausgesprochen ist, erhält man dadurch:

$$f\left(\frac{x}{2}\right) = 2f(x)$$

oder

$$f\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2f(\alpha).$$

Hieraus folgt, dafs $f(\alpha)$ entweder für alle Werthe von α verschwindet oder unendlich grofs werden mufs, wenn α sich der Null nähert. Wenn α sich der Null nähert, wird λ unendlich. Erinnert man sich an die Bedeutung von $f(\alpha)$ und erwägt, dafs ϱ ein ächter Bruch ist, und dafs weder e noch e' unendlich werden können, wenn λ ins Unendliche wächst, so sieht man ein, dafs der zweite Fall nicht stattfinden kann und dafs daher für alle Werthe von λ

$$e = e'$$

seyn mufs.

§. 4. Wenn das Strahlenbündel, welches der schwarze Körper C durch die Oeffnungen 1 und 2 aussendet, theilweise geradlinig polarisirt wäre, so müfste die Polarisationsebene des polarisirten Antheiles sich drehen, wenn der Körper C um die Axe des Strahlenbündels gedreht würde. Eine solche Drehung müfste daher den Werth von e ändern. Da nach der bewiesenen Gleichung eine solche Aenderung nicht eintreten kann, so hat das Strahlenbündel keinen geradlinig polarisirten Theil. Es läfst sich beweisen,

dafs dasselbe auch keinen circular polarisirten Theil haben kann. Der Beweis dafür soll aber hier nicht geführt werden. Auch ohne denselben giebt man zu, dafs schwarze Körper sich denken lassen, in deren Structur kein Grund liegt, weshalb sie in irgend einer Richtung mehr circular polarisirte Strahlen der *einen* Art als circular polarisirte Strahlen der *anderen* Art aussenden sollten. Von dieser Beschaffenheit sollen die schwarzen Körper, die in der weiteren Betrachtung vorkommen, vorausgesetzt werden; sie geben in allen Richtungen nichtpolarisirte Strahlen aus.

§. 5. Die mit e bezeichnete Gröfse hängt aufser von der Temperatur und der Wellenlänge von der Gestalt und relativen Lage der Oeffnungen 1 und 2 ab. Bezeichnet man durch w_1 und w_2 die Projectionen der Oeffnungen auf Ebenen, die senkrecht auf der Axe des betrachteten Strahlenbündels stehen, und nennt s die Entfernung der Oeffnungen, so ist:

$$e = I \frac{w_1 w_2}{s^2},$$

wo I nur eine Function der Wellenlänge und der Temperatur bedeutet.

§. 6. Da die Gestalt des Körpers C eine willkührliche ist, so kann man für denselben auch eine Fläche substituiren, welche die Oeffnung 1 gerade ausfüllt, und welche ich die Fläche 1 nennen will; der Schirm S_1 kann dann fortgedacht werden. Auch der Schirm S_2 kann fortgedacht werden, wenn man das Strahlenbündel, auf welches sich e bezieht, als dasjenige definirt, das von der Fläche 1 auf die Fläche 2 fällt, welche die Oeffnung 2 gerade ausfüllt.

§. 7. Eine Folgerung aus der letzten Gleichung, die sich unmittelbar darbietet, und die später benutzt werden wird, ist die, dafs der Werth von e ungeändert bleibt, wenn man die Oeffnungen 1 und 2 mit einander vertauscht denkt.

§. 8. Es soll jetzt ein Satz bewiesen werden, welcher als eine Verallgemeinerung des im letzten §. ausgesprochenen Satzes betrachtet werden kann.

Zwischen den beiden schwarzen Flächen gleicher Tem-

peratur, 1 und 2, stelle man sich Körper vor, welche die Strahlen, die jene einander zusenden, auf beliebige Weise brechen, reflectiren und absorbiren. Es können mehrere Strahlenbündel von der Fläche 1 nach der Fläche 2 gelangen; unter diesen wähle man eins, betrachte von demselben bei 1 den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege diesen in zwei Componenten, deren Polarisationsebenen die auf einander senkrechten (sonst beliebigen) Ebenen a_1 und b_1 sind. Was von der ersten Componente in 2 ankommt, zerlege man in zwei Componenten, deren Polarisationsebenen die auf einander senkrechten (sonst beliebigen) Ebenen a_2 und b_2 sind. Die Intensität der nach a_2 polarisirten Componente sey $K d\lambda$. Von dem Strahlenbündel, welches auf demselben Wege wie das vorige von 2 nach 1 geht, betrachte man bei 2 den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege diesen in zwei nach a_2 und b_2 polarisirte Componenten. Was von der ersten Componente in 1 ankommt, zerlege man in zwei Componenten, deren Polarisationsebenen a_1 und b_1 sind. Die Intensität der nach a_1 polarisirten Componente sey $K' d\lambda$. Dann ist

$$K = K'.$$

Der Beweis dieses Satzes soll zunächst unter der Voraussetzung geführt werden, dafs die betrachteten Strahlen auf ihrem Wege keine Schwächung erleiden, unter der Voraussetzung also, dafs die Brechungen und Reflexionen ohne Verlust geschehen, dafs Absorption nicht stattfindet, und dafs die aus 1 nach a_1 polarisirt austretenden Strahlen in 2 nach a_2 polarisirt ankommen, so wie umgekehrt.

Durch den Mittelpunkt von 1 lege man eine Ebene senkrecht zur Axe des hier austretenden oder ankommenden Strahlenbündels und denke sich in dieser ein rechtwinkliges Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt jener Mittelpunkt ist. x_1, y_1 seyen die Coordinaten eines Punktes der Ebene, Fig. 4 Taf. III. In der Einheit der Entfernung von dieser Ebene denke man sich eine zweite, ihr parallele und in dieser ein Coordinatensystem, dessen Axen parallel

denen jenes sind und dessen Anfangspunkt in der Axe des Strahlenbündels liegt. x_3, y_3 seyen die Coordinaten eines Punktes dieser Ebene. In ähnlicher Weise lege man durch den Mittelpunkt von 2 eine Ebene senkrecht zur Axe des hier austretenden oder auffallenden Strahlenbündels und führe in dieser ein rechtwinkliges Coordinatensystem ein, dessen Anfangspunkt der genannte Mittelpunkt ist. x_2, y_2 seyen die Coordinaten eines Punktes der Ebene. In der Einheit der Entfernung von dieser Ebene und ihr parallel denke man sich endlich eine vierte und in derselben ein Coordinatensystem, dessen Axen den Axen der x_2, y_2 parallel sind und dessen Anfangspunkt in der Axe des Strahlenbündels liegt. x_4, y_4 seyen die Coordinaten eines Punktes dieser vierten Ebene.

Von einem beliebigen Punkte (x_1, y_1) geht ein Strahl nach einem beliebigen Punkte (x_2, y_2); die Zeit, die er gebraucht, um von jenem Punkte nach diesem zu gelangen, sey T; sie ist eine Function von x_1, y_1, x_2, y_2, welche als bekannt vorausgesetzt werden soll. Wenn die Punkte (x_3, y_3) und (x_4, y_4) auf dem Wege des genannten Strahles liegen, so ist (wenn der Kürze wegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahles im leeren Raume als Einheit angenommen wird) die Zeit, die der Strahl gebraucht, um von (x_3, y_3) nach (x_4, y_4) zu gelangen,

$$= T - \sqrt{1 + (x_1 - x_3)^2 + (y_1 - y_3)^2}$$
$$- \sqrt{1 + (x_2 - x_4)^2 + (y_2 - y_4)^2}.$$

Gesetzt die Punkte (x_3, y_3), (x_4, y_4) wären gegeben und die Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2) gesucht, so würde man diese finden können aus der Bedingung, dafs der eben aufgestellte Ausdruck ein Minimum ist. Nimmt man an, dafs die 8 Coordinaten x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3, x_4, y_4 unendlich klein sind, so drücken hiernach die folgenden Gleichungen die Bedingung dafür aus, dafs die vier Punkte (x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), (x_4, y_4) auf *einem* Strahle liegen:

$$x_3 = x_1 - \frac{\partial T}{\partial x_1} \qquad x_4 = x_2 - \frac{\partial T}{\partial x_2}$$
$$y_3 = y_1 - \frac{\partial T}{\partial y_1} \qquad y_4 = y_2 - \frac{\partial T}{\partial y_2}.$$

Nun sey (x_1, y_1) ein Punkt der Projection der Fläche 1 auf die Ebene der x_1, y_1, $dx_1\, dy_1$ ein Element dieser Projection, in dem der Punkt (x_1, y_1) liegt und das von einer höheren Ordnung unendlich klein ist, als die Flächen 1 und 2 es sind. (x_3, y_3) sey ein Punkt eines Strahls, der von (x_1, y_1) ausgehend die Fläche 2 trifft, $dx_3\, dy_3$ ein Flächenelement, in dem der Punkt (x_3, y_3) liegt, von derselben Ordnung wie $dx_1\, dy_1$. Die Intensität der Strahlen von den bezeichneten Wellenlängen und der gewählten Polarisationsrichtung, die von $dx_1\, dy_1$ ausgehend durch $dx_3\, dy_3$ treten, ist dann nach §. 5:

$$d\lambda\, I\, dx_1\, dy_1\, dx_3\, dy_3.$$

Nach der gemachten Voraussetzung gelangt die Strahlenmenge ungeschwächt auf die Fläche 2 und bildet ein Element der mit $K d\lambda$ bezeichneten Gröfse. Es ist K das gehörig begränzte Integral

$$I \iiiint dx_1\, dy_1\, dx_3\, dy_3.$$

Hier ist die Integration nach x_3 und y_3 über diejenigen Werthe auszudehnen, welche diese Gröfsen nach den für sie aufgestellten Gleichungen erhalten, während x_1 und y_1 constante Werthe behalten und x_2, y_2 alle Werthe annehmen, die den Punkten der Projection der Fläche 2 auf die Ebene der x_2, y_2 entsprechen; dann ist die Integration nach x_1, y_1 über die Projection der Fläche 1 auszuführen. Das in der bezeichneten Weise begränzte Doppelintegral

$$\iint dx_3\, dy_3$$

ist aber

$$= \iint \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2} \frac{\partial y_3}{\partial y_2} - \frac{\partial x_3}{\partial y_2} \frac{\partial y_3}{\partial x_2} \right) dx_2\, dy_2$$

oder nach den Gleichungen für x_3, y_3

$$= \iint \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} \frac{\partial^2 T}{\partial y_1 \partial y_2} - \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial y_2} \frac{\partial^2 T}{\partial y_2 \partial x_1} \right) dx_2\, dy_2,$$

wo die Integration über die Projection der Fläche 2 auszudehnen ist. Hiernach wird:

$$K = I \iiiint \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} \frac{\partial^2 T}{\partial y_1 \partial y_2} - \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial y_2} \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial y_1} \right) dx_1\, dy_1\, dx_2\, dy_2,$$

wo die Integration über die Projectionen der Flächen 1 und 2 zu nehmen ist.

Behandelt man auf dieselbe Weise die mit K' bezeichnete Gröfse und benutzt dabei, dafs ein Strahl dieselbe Zeit gebraucht, um den Weg zwischen zwei Punkten in dem einen oder in dem anderen Sinne zurückzulegen, so findet man für K' denselben Ausdruck, der für K gefunden ist.

Hierdurch ist der ausgesprochene Satz bewiesen unter der beschränkenden Voraussetzung, unter der er zunächst bewiesen werden sollte. Diese Beschränkung wird aber unmittelbar gehoben durch eine von Helmholtz in seiner physiologischen Optik S. 169 gemachte Bemerkung. Helmholtz sagt hier (bei etwas anderer Bezeichnung): »Ein Lichtstrahl gelange nach beliebig vielen Brechungen, Reflexionen u. s. w. von dem Punkte 1 nach dem Punkte 2. In 1 lege man durch seine Richtung zwei beliebige auf einander senkrechte Ebenen a_1 und b_1, nach welchen seine Schwingungen zerlegt gedacht werden. Zwei eben solche Ebenen a_2 und b_2 werden durch den Strahl in 2 gelegt. Alsdann läfst sich Folgendes beweisen: Wenn die Quantität i nach der Ebene a_1 polarisirten Lichts von 1 in der Richtung des besprochenen Strahls ausgeht und davon die Quantität k nach der Ebene a_2 polarisirten Lichts in 2 ankommt, so wird rückwärts, wenn die Quantität i nach a_2 polarisirten Lichts von 2 ausgeht, dieselbe Quantität k nach a_2 polarisirten Lichts in 1 ankommen [1].«

Benutzt man diesen Satz und bezeichnet mit γ den Werth

1) Der Satz von Helmholtz gilt, wie dieser bemerkt, nicht, wenn die Polarisationsebene des Strahles eine Drehung erfährt, wie magnetische Kräfte sie nach der Entdeckung Faraday's hervorbringen; man hat daher bei den folgenden Betrachtungen magnetische Kräfte sich als nicht wirksam zu denken. Helmholtz beschränkt seinen Satz auch durch die Annahme, dafs das Licht keine Aenderung der Brechbarkeit erfahre, wie sie bei der Fluorescenz vorkommt; diese Beschränkung hört auf nöthig zu seyn, wenn man bei der Anwendung des Satzes immer nur Strahlen *einer* Wellenlänge ins Auge fafst.

des Verhältnisses $\frac{k}{i}$ für die beiden Strahlen, die zwischen den Punkten (x_1, y_1) und (x_2, y_2) in dem einen und dem andern Sinne sich bewegen, so erhält man sowohl für K als für K' einen Ausdruck, der vom dem gefundenen nur dadurch sich unterscheidet, dafs unter den Integralzeichen noch γ als Factor auftritt.

Die Gleichheit von K und K' findet hiernach auch dann statt, wenn γ einen verschiedenen Werth für die Strahlen hat, in welche eines der verglichenen Strahlenbündel getheilt werden kann; sie hört z. B. nicht auf, wenn ein Theil des Strahlenbündels durch einen Schirm aufgefangen wird.

§. 9. Von denselben Strahlenbündeln, die im vorigen §. mit einander verglichen sind, gilt auch der folgende Satz: Von dem Strahlenbündel, welches von 1 nach 2 geht, betrachte man bei 2 den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege diesen in zwei Componenten, die nach a_2 und b_2 polarisirt sind; die Intensität der ersten Componente sey $Hd\lambda$. Von dem Strahlenbündel, welches von 2 nach 1 geht, betrachte man bei 2 den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege diesen in 2 Componenten, die nach a_2 und b_2 polarisirt sind. Was von der ersten Componente in 1 ankommt, sey $H'd\lambda$. Dann ist

$$H = H'.$$

Der Beweis dieses Satzes ist der folgende. K und K' sollen dieselbe Bedeutung wie im vorigen §. haben; L und L' seyen die Gröfsen, die aus K und K' entstehen, wenn die Ebene a_1 mit der Ebene b_1 vertauscht wird. Dann ist $L = L'$, ebenso wie $K = K'$. Weiter ist

$$H = K + L,$$

weil senkrecht auf einander polarisirte Strahlen nicht interferiren, wenn sie auf eine gemeinschaftliche Polarisationsebene zurückgeführt sind, falls sie Theile eines nicht polarisirten Strahles sind, und nach §. 4 die Fläche 1 nichtpolarisirte Strahlen aussendet.

Endlich hat man

$$H' = K' + L',$$

weil zwei Strahlen, deren Polarisationsebenen senkrecht auf einander sind, nicht interferiren. Aus diesen Gleichungen folgt: $H = H'$.

§. 10. Es habe Fig. 2 dieselbe Bedeutung, die in § 3 angegeben ist, nur sey der Körper C kein schwarzer, sondern ein beliebiger. Die Oeffnung 2 sey durch die Fläche 2 verschlossen. Diese Fläche sendet durch die Oeffnung 1 auf den Körper C ein Strahlenbündel, das von diesem zum Theil absorbirt, zum Theil durch Brechungen und Reflexionen nach verschiedenen Richtungen zerstreut wird. Von diesem Strahlenbündel betrachte man zwischen 2 und 1 den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege denselben in zwei Componenten, die nach der Ebene a und der auf dieser senkrechten Ebene polarisirt sind. Was von der ersten Componente der Absorption durch den Körper C entgeht, also die schwarze Hülle trifft, in die der Körper C eingeschlossen ist, sey $M' d\lambda$. Von den Strahlen, welche die Theile dieser Hülle dem Körper C zusenden, werden gewisse durch die Oeffnung 1 auf die Fläche 2 fallen; durch die Vermittelung des Körpers C wird so ein Strahlenbündel erzeugt, welches durch die Oeffnung 1 nach der Fläche 2 geht. Von diesem betrachte man den Theil, dessen Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, und zerlege denselben in zwei Componenten, die nach a und der auf a senkrechten Ebene polarisirt sind. Die Intensität der ersten Componente sey $M d\lambda$. Dann ist

$$M = M'.$$

Die Richtigkeit dieses Satzes ergiebt sich aus dem Satze des vorigen §., wenn man diesen auf alle Strahlenbündel anwendet, welche die Fläche 2 und je ein Element der schwarzen Hülle, die den Körper C umgiebt, durch Vermittlung des Körpers C mit einander austauschen; und dann die Summe der Gleichungen bildet, die man so erhält.

§. 11. Man denke sich die in Fig. 3 Taf. II dargestellte und in §. 3 beschriebene Anordnung; nur der Körper C

sey kein schwarzer, sondern ein beliebiger. In den beiden dort bezeichneten Fällen findet auch dann das Gleichgewicht der Wärme statt; auch dann mufs daher die lebendige Kraft, die durch Entfernung der schwarzen Fläche 3 dem Körper C entzogen wird, der lebendigen Kraft gleich seyn, die diesem durch Anbringung des Hohlspiegels zugeführt wird. Die in §. 3 gebrauchten Zeichen sollen in unveränderter Bedeutung hier benutzt werden; die Zeichen E und A sollen die in §. 1 angegebene Bedeutung haben. Die lebendige Kraft, die dem Körper C durch Entfernung der Fläche 3 entzogen wird, ist dann bei Rücksicht auf §. 7

$$=\int_0^\infty d\lambda\, er\, A.$$

Die lebendige Kraft, die der Körper C durch Vermittlung des Hohlspiegels gewinnt, setzt sich aus drei Theilen zusammen. Der erste dieser Theile rührt von Strahlen her, die der Körper C selbst aussendet; er ist

$$=\int_0^\infty d\lambda\, Er^2\, A.$$

Der zweite Theil rührt her von Strahlen, die von der dem Hohlspiegel gegenüberliegenden schwarzen Wand ausgegangen sind, die Platte P durchdrungen, an dem Hohlspiegel eine, und an der Platte P eine zweite Reflexion erlitten haben; er ist nach §. 9:

$$=\int_0^\infty d\lambda\, er(1-r)\, A.$$

Der dritte Theil endlich rührt her von Strahlen, die von verschiedenen Punkten der schwarzen Hülle, welche den Körper C umgiebt, auf diesen gefallen, durch Reflexionen oder Brechungen von ihm durch die Oeffnung 1 nach der Fläche 2 hingeworfen, und durch eine Reflexion an der Platte P, eine zweite am Hohlspiegel und eine dritte wieder an der Platte P durch die Oeffnung 1 zurückgetrieben

sind. Benutzt man das §. 10 definirte Zeichen M, so ist dieser Theil

$$=\int_0^\infty d\lambda\, M r^2 A.$$

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob der erste und der dritte Theil richtig angegeben sind, wenn der Körper C gerade eine solche Lage hat, dafs ein endlicher Theil des Strahlenbündels, welches die Fläche 2 durch die Oeffnung 1 ihm zusendet, von ihm wieder zur Fläche 2 zurückgeworfen wird. Solche Fälle sollen daher vorläufig ausgeschlossen seyn.

Nach §. 10 hat man $M = M'$, und nach der Definition von M' ist

$$M' = e(1 - A).$$

Jener dritte Theil ist daher

$$=\int_0^\infty d\lambda\, e(1 - A)\, r^2 A,$$

und es ergiebt sich die Gleichung:

$$\int_0^\infty d\lambda\, (E - Ae)\, A r^2 = 0.$$

Durch dieselben Betrachtungen, die in §. 3 in Bezug auf eine ähnliche Gleichung angestellt sind, gelangt man von dieser zu dem Schlusse, dafs für jeden Werth von λ

$$\frac{E}{A} = e,$$

oder, wenn man für e seinen Werth aus §. 5 setzt:

$$\frac{E}{A} = J\frac{w_1 w_2}{s^2}$$

ist.

Hierdurch ist der Satz, der in dieser Abhandlung bewiesen werden sollte, bewiesen unter der Voraussetzung, dafs von dem Strahlenbündel, welches von der Fläche 2 durch die Oeffnung 1 auf den Körper C fällt, kein endlicher Theil durch diesen nach der Fläche 2 zurückgeworfen wird; dafs der Satz auch ohne diese Beschränkung

gilt, sieht man ein, wenn man erwägt, dafs, wenn die genannte Voraussetzung nicht erfüllt ist, man den Körper C nur unendlich wenig zu drehen braucht, um ihr zu genügen, und dafs durch eine solche Drehung die Gröfsen E und A nur unendlich kleine Aenderungen erleiden können.

Die mit J bezeichnete Gröfse ist, wie in §. 5 bemerkt, eine Function der Wellenlänge und der Temperatur. Es ist eine Aufgabe von hoher Wichtigkeit, diese Function zu finden. Der experimentellen Bestimmung derselben stehen grofse Schwierigkeiten im Wege; trotzdem scheint die Hoffnung gegründet, sie durch Versuche ermitteln zu können, da sie unzweifelhaft von einfacher Form ist, wie alle Functionen es sind, die nicht von den Eigenschaften einzelner Körper abhängen, und die man bisher kennen gelernt hat. Erst wenn diese Aufgabe gelöst ist, wird die ganze Fruchtbarkeit des bewiesenen Satzes sich zeigen können; aber auch jetzt schon lassen sich wichtige Schlüsse aus demselben ziehen.

§. 12. Wenn man einen bestimmten Körper, einen Platindraht z. B., allmählig erhitzt, so sendet er, bis seine Temperatur eine gewisse geworden ist, nur Strahlen aus, deren Wellenlängen gröfser sind, als die der sichtbaren Strahlen. Bei einer gewissen Temperatur fangen Strahlen von der Wellenlänge des äufsersten Roth an sich zu zeigen; steigt die Temperatur höher und höher, so kommen Strahlen von kleinerer und kleinerer Wellenlänge hinzu, in der Art, dafs bei jeder Temperatur Strahlen von einer entsprechenden Wellenlänge auftreten, während die Intensität der Strahlen gröfserer Wellenlängen wächst. Wendet man den bewiesenen Satz auf diesen Fall an, so sieht man, dafs die Function J, für eine Wellenlänge, gleich Null ist für alle Temperaturen unterhalb einer gewissen der Wellenlänge entsprechenden Temperatur und für höhere Temperaturen mit diesen wächst. Hieraus folgt, wenn man nun denselben Satz auf andere Körper anwendet, dafs *alle* Körper, wenn ihre Temperatur allmählig erhöht wird, bei derselben *Temperatur* Strahlen von derselben Wellenlänge auszusen-

den beginnen, also bei derselben Temperatur roth zu glühen, bei einer höheren, allen gemeinsamen, Temperatur gelbe Strahlen u. s. w. auszugeben anfangen [1]). Die Intensität der Strahlen von gewisser Wellenlänge, welche verschiedene Körper bei derselben Temperatur ausschicken, kann aber eine sehr verschiedene seyn; sie ist proportional mit dem Absorptionsvermögen der Körper für Strahlen der in Rede stehenden Wellenlänge. Bei derselben Temperatur glüht deshalb Metall lebhafter als Glas, und dieses mehr als ein Gas. Ein Körper, der bei den höchsten Temperaturen ganz durchsichtig bliebe, würde niemals glühen. In einen aus Platindraht gebogenen Ring von etwa 5^{mm} Durchmesser brachte ich etwas phosphorsaures Natron und erhitzte dasselbe in der wenig leuchtenden Flamme der Bunsen'schen Gaslampe. Das Salz schmolz, bildete eine flüssige Linse und blieb dabei vollkommen klar; aber es leuchtete auch gar nicht, während der dasselbe berührende Platinring das lebhafteste Licht ausstrahlte.

§. 13. Für eine constante Temperatur ändert sich die Function J continuirlich mit der Wellenlänge, so lange diese nur nicht denjenigen Werth erhält, bei dem für jene Temperatur J zu verschwinden beginnt. Die Richtigkeit dieser Behauptung kann man schliefsen aus der Continuität des Spectrums eines glühenden Platindrahtes, sobald man annimmt, dafs das Absorptionsvermögen dieses Körpers eine continuirliche Function der Wellenlänge der auffallenden Strahlen ist. Mit dem höchsten Grade der Wahrscheinlichkeit läfst sich auch aussprechen, dafs die Function J bei gleichbleibender Temperatur keine stark hervortretenden Maxima oder Minima darbietet, wenn die Wellenlänge sich ändert. Es folgt hieraus, dafs, wenn in dem Spectrum eines glühenden Körpers Sprünge, stark hervortretende Maxima oder Minima sich zeigen, das Absorptionsvermögen desselben, als Function der Wellenlänge der auffallenden Strahlen betrachtet, Sprünge, stark hervortretende Maxima oder Minima bei denselben Werthen der Wellenlänge ha-

1) Draper, *Phil. Mag. XXX*, *p.* 345; Berl. Ber. 1847.

ben mufs. Spectren mit sehr auffallenden Maximis erhält man, wenn man in die Flamme der Bunsen'schen Lampe gewisse Salze bringt. Ein besonders interessantes Beispiel hierfür liefert das Chlorlithium. Wenn man ein Kügelchen von diesem Salze an einen Platindraht schmilzt und in den Mantel der Gasflamme bringt, so zeigt sich das Spectrum der Flamme (wenn diese nicht durch andere Salze verunreinigt und die Lichtstärke nicht zu sehr gesteigert ist) als eine einzige, glänzende, rothe Linie, deren Wellenlänge etwa das arithmetische Mittel aus den den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C* entsprechenden Wellenlängen ist. Für diese Wellenlänge hat das Emissionsvermögen der Flamme einen grofsen Werth, während es für alle anderen, sichtbaren Strahlen entsprechenden, Wellenlängen verschwindend klein ist. Demgemäfs mufs auch das Absorptionsvermögen der Lithiumflamme für die genannte Wellenlänge einen erheblichen Werth haben, für alle anderen sichtbaren Strahlen aber unmerklich seyn. Wenn man daher von einer geeigneten Lichtquelle ein continuirliches Spectrum bildet, und zwischen sie und den Spalt, der hierzu nöthig ist, eine Lithiumflamme bringt, so ändert diese die Helligkeit im Spectrum *nur* an dem Orte der Lithiumlinie. Sie erhöht hier die Helligkeit durch ihr eigenes Licht, schwächt diese aber durch die Absorption, die sie auf die durch sie hindurchtretenden Strahlen der entsprechenden Wellenlänge ausübt. Gesetzt diese Absorption sey $\frac{1}{4}$. Es würde das, dem bewiesenen Satze zufolge, der Fall seyn, wenn die Helligkeit der hellen Linie der Lithiumflamme $\frac{1}{4}$ von der Helligkeit an derselben Stelle des Spectrums wäre, welches bei demselben Apparate ein vollkommen schwarzer Körper von der Temperatur der Flamme geben würde. Ungeändert würde dann die Lithiumflamme die Helligkeit an dem betrachteten Orte des Spectrums lassen, wenn die Helligkeit der Lithiumlinie, während die Strahlen der hinteren Lichtquelle abgeblendet sind, $\frac{1}{4}$ von der Helligkeit ist, welche an derselben Stelle des Spectrums stattfindet, während die hintere Lichtquelle allein wirkt. Hat diese

hintere Lichtquelle eine gröfsere, als die hierdurch bestimmte Helligkeit, so zeigt sich bei gleichzeitiger Wirkung beider die Lithiumlinie dunkel auf hellerem Grunde, im entgegengesetzten Falle hell auf dunklerem Grunde. Findet das Erste statt, so wird die Linie um so dunkler erscheinen, je gröfser die Lichtstärke der hinteren Quelle ist; denn je mehr diese Lichtstärke vergröfsert wird, desto unmerklicher wird das eigene Licht der Lithiumflamme. Bei dem für die Absorption der letzteren angenommenen Zahlenwerthe kann indessen die Helligkeit der Linie nie unter $\frac{3}{4}$ der Helligkeit der Umgebung sinken. Diese Gränze wird aber herabgedrückt, wenn man die Dicke der Lithiumflamme, und damit ihre Absorption vergröfsert.

Ein kleines Kügelchen Chlorlithium in die Flamme der Bunsen'schen Lampe gebracht, ertheilt dieser schon ein so grofses Absorptionsvermögen für die Strahlen der bezeichneten Wellenlänge, dafs, wenn man Sonnenstrahlen durch die Flamme auf den Spalt des Apparates treten läfst, der das Spectrum bildet, an dem entsprechenden Orte eine schwarz erscheinende, feine Linie sich zeigt.

Die Spectren, welche andere Salze, wenn sie in die Flamme gebracht werden, hervorrufen, sind meistens weniger einfach und bieten selten Linien dar, die so hell als die Lithiumlinie sind. *Alle* diese Spectren mufs man aber auf ähnliche Weise *umkehren* können; giebt man der Flamme die hinreichende Dicke und läfst Licht von genügender Intensität durch sie hindurchgehn, so müssen die vorher hellen Linien in dunkle übergehn. Eine Ausnahme könnte nur eintreten bei einer Flamme, bei der ein Theil des Lichtes unmittelbar durch chemischen Procefs hervorgerufen würde, oder bei einer Flamme, die fluorescirte. Die Versuche müssen entscheiden, ob es solche Flammen giebt.

Ist die hintere Lichtquelle ein glühender Körper, so hängt ihre Intensität von der Temperatur dieses ab; die Intensität hat bei einer gegebenen Temperatur ihren höchsten Werth, wenn der Körper ein vollkommen schwarzer ist. Ist diese Bedingung erfüllt und ist die Temperatur der bei-

den Lichtquellen dieselbe, so läfst die vordere das Spectrum der hinteren gerade ungeändert. Die hintere Lichtquelle kann daher das Spectrum der vorderen nur umkehren, wenn sie eine höhere Temperatur als diese besitzt, und das umgekehrte Spectrum wird eine desto gröfsere Deutlichkeit haben, je gröfser der Temperaturunterschied beider Lichtquellen ist.

Bis jetzt gelungen ist mir die Umkehrung der Spectren aufser bei der Lithiumflamme noch bei der Kochsalzflamme. Das Spectrum dieser besteht, wie bekannt, aus zwei sehr nahen, glänzenden, gelben Linien, deren Wellenlängen mit den Wellenlängen der beiden Fraunhofer'schen Linien *D* übereinstimmen. Läfst man die Strahlen des Drummond'schen Lichtes durch eine Kochsalzflamme von nicht zu hoher Temperatur hindurgehn, so verwandeln sich die hellen Linien in dunkle, welche also an dem Orte der Fraunhofer'schen Linien *D* sich befinden, und welche in jeder Beziehung denselben Anblick, wie diese, gewähren.

§. 14. Wie an einem anderen Orte ausführlich auseinandergesetzt werden wird, sind die Wellenlängen, für welche Maxima des Emissionsvermögens und des Absorptionsvermögens stattfinden, von der Temperatur in den weitesten Gränzen unabhängig; ferner sind es bei den Salzen, welche solche Maxima bei einer Flamme hervorrufen, die *Metalle*, welche diese bedingen. Man denke sich einen Körper von sehr hoher Temperatur, in dessen Spectrum die dunkle Doppellinie *D* nicht vorkommt, umgeben von einer gasförmigen Atmosphäre von etwas niedrigerer Temperatur. Wenn in dieser Natrium vorhanden ist, so kann in dem Spectrum der so zusammengesetzten Lichtquelle die dunkle Doppellinie *D* sich zeigen; aus dem Daseyn dieser mufs auf den Natriumgehalt der Atmosphäre geschlossen werden. Nun ist die Sonne unzweifelhaft ein Körper der gedachten Art [1]); aus der Li-

1) Die Frage, ob der innere Theil der Sonne, von dem hauptsächlich das Licht ausstrahlt, fest, flüssig oder gasförmig sey, kann hierbei als eine offene betrachtet werden.

nie *D* des Sonnenspectrums ist daher auf den Natriumgehalt der Sonnenatmosphäre zu schliefsen.

Ein Einwand läfst sich gegen die Richtigkeit dieses Schlusses erheben: es könnte in der Atmosphäre der Erde die Ursache der Linie *D* gesucht werden müssen. Dieser Einwand wird aber durch folgende Gründe widerlegt;

1) Die genügende Menge Natrium in Dampfform kann nicht wohl in unserer Atmosphäre vorhanden seyn, und die Dampfform wäre nöthig den in Rede stehenden Effect hervorzubringen;
2) wenn die Linie *D* von unserer Atmosphäre herrührte, so müfste sie in dem Maafse deutlicher werden, in dem die Sonne dem Horizonte sich nähert; dem entsprechende Aenderungen in der Deutlichkeit derselben habe ich aber nie wahrgenommen, während mir solche gerade bei benachbarten Linien oft sehr auffallend gewesen sind;
3) wenn die Linie *D* nicht in der Sonne selbst ihren Grund hätte, so müfste sie auch in den Spectren aller Fixsterne, die hell genug sind, gefunden werden; nach den Angaben von Fraunhofer und Brewster fehlt sie aber in den Spectren einiger Fixsterne, während sie in denen anderer vorhanden ist.

Die genaue Concidenz der Natriumlinien mit den Fraunhofer'schen Linien *D* kann man am sichersten nachweisen, wenn man die Sonnenstrahlen durch eine Natriumflamme gehen läfst, bevor sie zu dem Spalt des Apparates gelangen. Die Wirkung der Natriumflamme zeigt sich dann darin, dafs die Linien *D* viel deutlicher, schwärzer und breiter hervortreten. Es hat im ersten Augenblicke etwas Befremdendes, dafs das Natrium in der kleinen Flamme die Wirkung noch merklich verstärken kann, welche das Natrium in der ungeheuren Sonnenatmosphäre auf die Lichtstrahlen ausgeübt hat. Das Befremdende verschwindet aber, wenn man erwägt, dafs die Helligkeit der Linien *D* im Sonnenspectrum durch die Temperatur der Sonnenatmosphäre, vornehmlich ihrer äufsersten Schichten, bedingt ist, und dafs die

Temperatur dieser sicher sehr viel gröfser, als die einer Leuchtgasflamme ist. Denkt man sich eine Natriumflamme, deren Dicke als unendlich betrachtet werden kann in Bezug auf die Absorption der Strahlen, die den Linien *D* entsprechen, und nimmt an, dafs durch diese die Strahlen einer hinteren Lichtquelle gehen und dann zu einem Spectrum auseinandergelegt werden, so hängt die Helligkeit an den Orten der Linien *D* allein von der Temperatur jener Flamme ab. Stellt man vor diese eine Natrium-Flamme von derselben Temperatur, so ändert diese Nichts im Spectrum; hat die hinzugefügte Flamme aber eine niedrigere Temperatur, so mufs sie die Linien *D* dunkler hervortreten lassen. Die Wirkung der Leuchtgasflamme, in die Natrium gebracht ist, auf das Sonnenspectrum erklärt sich hiernach, sobald man nur zugiebt, dafs ihre Temperatur niedriger ist als die Temperatur der äufsersten Schichten der Sonnenatmosphäre; dieses ist aber sicher der Fall, da die äufsersten Schichten der Sonnenatmosphäre keine niedrigere Temperatur haben können, als sie in dem Brennpunkte eines auf die Sonne gerichteten, sehr wirksamen Hohlspiegels stattfindet.

Aehnliches, wie vom Natrium, gilt von jedem anderen Stoffe, der, in eine Flamme gebracht, helle Linien in dem Spectrum derselben hervortreten läfst. Fallen diese Linien mit dunkeln des Sonnenspectrums zusammen, so mufs man auf die Anwesenheit dieses Stoffes in der Sonnenatmosphäre schliefsen, vorausgesetzt, dafs die in Rede stehenden dunkeln Linien nicht in der Erdatmosphäre ihren Grund haben können. So ist ein Weg gefunden, die chemische Beschaffenheit der Sonnenatmosphäre zu ermitteln, und derselbe Weg verspricht auch einige Auskunft über die chemische Beschaffenheit der helleren Fixsterne [1]).

1) In zwei Mittheilungen von mir, die der Berl. Acad. d. Wiss. am 27. Oct. und am 15. Dec. 1859 vorgelegt sind, befinden sich noch einige, hier nicht angeführte, Angaben, die sich auf die chemische Beschaffenheit der Sonnenatmosphäre beziehen. In der zweiten dieser Mittheilungen ist aufserdem der Satz, der den Hauptinhalt dieser Abhandlung bildet, auf einem andern Wege, aber in geringerer Allgemeinheit als hier, bewiesen.

§. 15. Aus dem Satze, der in dem ersten Theile dieser Abhandlung bewiesen ist, folgt, dafs ein Körper, der von Strahlen *einer* Polarisationsrichtung mehr absorbirt, als von denen einer *anderen*, in demselben Verhältnifs Strahlen von der ersten Polarisationsrichtung mehr aussendet, als von denen der zweiten. Es mufs hiernach, wie es bekanntlich geschieht, ein glühender undurchsichtiger Körper, der eine glatte Oberfläche hat, in Richtungen, die schief zu dieser Oberfläche sind, Licht aussenden, das theilweise polarisirt ist, und zwar senkrecht zu der Ebene, die durch den Strahl und die Normale der Oberfläche geht; denn von einfallenden Strahlen, die senkrecht zur Einfallsebene polarisirt sind, reflectirt der Körper weniger, absorbirt also mehr, als von Strahlen, deren Polarisationsebene die Einfallsebene ist. Man kann nach jenem Satze den Polarisationszustand der ausgesendeten Strahlen leicht angeben, wenn man das Gesetz der Reflexion auffallender Strahlen kennt.

Eine zur optischen Axe parallel geschliffene Turmalinplatte absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur von Strahlen, die sie senkrecht treffen, mehr, wenn die Polarisationsebene dieser der Axe parallel ist, als wenn die Polarisationsebene senkrecht zur Axe steht. Vorausgesetzt, dafs die Turmalinplatte diese Eigenschaft bei der Glühhitze behält, mufs sie bei dieser in einer zu ihr senkrechten Richtung Strahlen aussenden, die theilweise polarisirt sind, und zwar in der durch die optische Axe gelegten Ebene, in einer Ebene also, die senkrecht zu derjenigen ist, die die Polarisationsebene des Turmalins genannt wird. Ich habe diese auffallende, aus der entwickelten Theorie sich ergebende, Folgerung durch den Versuch geprüft, und sie hat sich bestätigt. Die benutzten Turmalinplatten ertrugen, in die Flamme der Bunsen'schen Lampe gebracht, lange Zeit eine mäfsige Glühhitze, ohne eine bleibende Veränderung zu erleiden; nur an den Ecken zeigten sie sich nach dem Erkalten getrübt. Die Eigenschaft, hindurchgehendes Licht zu polarisiren, kam ihnen auch in der Glühhitze zu, wenngleich in erheblich geringerem Grade, als bei niederer Temperatur.

Es zeigte sich dieses, indem man durch ein doppeltbrechendes Prisma durch die Turmalinplatte hindurch nach einem Platindrahte sah, der in derselben Flamme glühte. Die beiden Bilder des Platindrahtes hatten eine ungleiche Helligkeit, doch war ihr Unterschied viel geringer, als wenn die Turmalinplatte aufserhalb der Flamme sich befand. Es wurde dem doppeltbrechenden Prisma die Stellung gegeben, bei der der Unterschied der Lichtstärke der beiden Bilder des Platindrahtes ein Maximum war; gesetzt es wäre das hellere Bild das obere gewesen; es wurden dann, nach Entfernung des Platindrahtes, die beiden Bilder der Turmalinplatte mit einander verglichen. Es war das obere Bild, nicht auffallend, aber unzweifelhaft, dunkler als das untere; die beiden Bilder erschienen gerade, wie zwei gleiche, glühende Körper erschienen wären, von denen der obere eine niedrigere Temperatur als der untere besessen hätte.

§. 16. Noch eine Folgerung aus dem bewiesenen Satze möge hier zum Schlusse Platz finden. Wenn ein Raum von Körpern gleicher Temperatur umschlossen ist, und durch diese Körper keine Strahlen hindurchdringen können, so ist ein jedes Strahlenbündel im Innern des Raumes seiner Qualität und Intensität nach gerade so beschaffen, als ob es von einem vollkommen schwarzen Körper derselben Temperatur herkäme, ist also unabhängig von der Beschaffenheit und Gestalt der Körper und nur durch die Temperatur bedingt. Die Richtigkeit dieser Behauptung sieht man ein, wenn man erwägt, dafs ein Strahlenbündel, welches dieselbe Gestalt und die entgegengesetzte Richtung, als das gewählte hat, bei den unendlich vielen Reflexionen, die es nach einander an den gedachten Körpern erleidet, vollständig absorbirt wird. In dem Innern eines undurchsichtigen, glühenden Körpers von gewisser Temperatur findet hiernach auch immer dieselbe Helligkeit statt, welches auch im Uebrigen die Beschaffenheit desselben seyn möge.

Der in diesem §. ausgesprochene Satz kann, wie beiläufig bemerkt werden möge, auch nicht aufhören zu gelten, wenn unter den gedachten Körpern sich fluorescirende befinden.

Ein fluorescirender Körper läfst sich definiren als einer, bei dem das Emissionsvermögen abhängt von den Strahlen, die ihn in dem betrachteten Augenblicke treffen. Die Gleichung $\frac{E}{A} = e$ kann allgemein für einen solchen Körper nicht gelten, aber sie gilt für ihn, wenn er in eine vollkommen schwarze Hülle von derselben Temperatur eingeschlossen ist, denn dieselben Betrachtungen, durch welche diese Gleichung für jenen Körper C unter der Voraussetzung bewiesen ist, dafs derselbe nicht fluorescirt, gelten auch, wenn man annimmt, dafs er fluorescirt. Um dieses einzusehen, mufs man nur beachten, dafs, wenn die Gröfse E auch zwei verschiedene Werthe haben kann bei den beiden betrachteten Anordnungen des in Fig. 3, Taf. III dargestellten Systemes, falls der Körper C fluorescirt, doch diese beiden Werthe nur um ein unendlich Kleines sich unterscheiden können.

Heidelberg, im Januar 1860.

V. *Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren;* von *W. Heintz.*

Von R. Hofmann [1]) ist bekanntlich eine Methode angegeben worden, mit deren Hülfe man mit Leichtigkeit gröfsere Mengen derjenigen Säure zu gewinnen im Stande ist, welche, ein Substitutionsproduct der Essigsäure, als diese Säure betrachtet werden kann, in welcher ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Chlor vertreten ist. Diese Säure, die Monochloressigsäure verbindet sich mit Kali zu einem Salze, welches in seiner wässerigen Lösung durch Kochen allmählich so zersetzt wird, dafs sich alles Chlor mit allem Kalium zu Chlorkalium vereinigt. Hofmann,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 1*.

der schon diese Beobachtung machte, vermuthete, dafs hiebei unter Wasseraufnahme Glycolsäure gebildet werden möchte nach der Gleichung

$$C^4 (H^2 Cl K) O^4 + H^2 O^2 = ClK + C^4 H^4 O^6.$$

Er konnte jedoch die Vermuthung nicht zur Gewifsheit erheben. Kekulé[1]) hat deshalb die Versuche von Hofmann wieder aufgenommen, und in der That nachgewiesen, dafs bei jener Zersetzung des monochloressigsauren Kalis neben Chlorkalium eine Säure entsteht, deren Zusammensetzung durch die empirische Formel $C^4 H^4 O^6$ ausgedrückt werden kann. Er hält diese Säure in der That für identisch mit der Glycolsäure.

Der Umstand, dafs das Chlor, welches in der Monochloressigsäure innerhalb des Radicals enthalten ist, unter dem Einflufs starker Basen so leicht aus der Verbindung austritt, führte mich zu der Idee, zu versuchen, ob es nicht durch organische Radicale ersetzt werden könne, wie es bei der Einwirkung der wässerigen Lösung der Alkalien durch ein Aequivalent Wasserstoff und zwei Aequivalente Sauerstoff vertreten wird. Bei der Einwirkung von wasserfreien Alkoholen an Stelle des Wassers auf die wasserfreien monochloressigsauren Salze hoffte ich die Homologen der Glycolsäure zu erhalten nach der Gleichung $C^4 (H^2 Cl K) O^4 + C^n H^{n+2} O^2 = ClK + C^{n+4} H^{n+4} O^6$. Es war also zu erwarten, dafs bei Anwendung des Methylalkohols Milchsäure erzeugt werden würde. Ich meinte aber ferner, dafs auch die sämmtlichen anderen Alkoholreihen derselben Umsetzung mit der Monochloressigsäure fähig seyn würden, dafs z. B. die Reihe des Phenylalkohols nach der Gleichung $C^4 (H^2 Cl K) O^4 + C^n H^{n-6} O^2 = ClK + C^{n+4} H^{n-4} O^6$ ebenfalls zur Bildung einer neuen Säurereihe Anlafs geben werde. Die Vermuthung lag ferner nahe, dafs die Hydrate der organischen Säuren auf ähnliche Weise wirken würden. Mit Hülfe der Säuren der Essigsäurereihe durfte ich dann z B. hoffen, die der Oxalsäurereihe künstlich erzeugen zu können, nach der Gleichung $C^4 (H^2 ClK) O^4 + O^n H^n O^4 = ClK + C^{n+4} H^{n+2} O^8$.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 286*.

Bei Anwendung von Essigsäurehydrat war also die Bildung der Bernsteinsäure zu erwarten. Erfüllte sich diese Hoffnung aber bei dieser Reihe organischer Säuren, so konnte es kaum noch zweifelhaft seyn, dafs sich die übrigen organischen Säuren ebenso verhalten würden, dafs also z. B. aus der Benzoësäurereihe mittelst der Monochloressigsäure wieder eine neue Säurereihe entstehen müsse nach der Gleichung $C^4 H^2 \mathrm{Cl} K O^4 + C^n H^{n-8} O^4 = \mathrm{Cl} K + C^{n+4} H^{n-6} O^8$ u. s. w.

Die leichte Ausscheidbarkeit des Chlors aus der Monochloressigsäure unter dem Einflufs von Metallverbindungen liefs ferner die Möglichkeit hoffen, dafs auch dem Wasserstofftypus angehörende Metallverbindungen die Bildung von Chlormetall und neuen organischen Substanzen veranlassen würden. Die Verbindungen der gewöhnlichen Alkoholradicale mit Metallen könnten dann zur Entstehung der Säuren der Essigsäurereihe von höherem Kohlenstoffgehalt als die Essigsäure Anlafs geben nach der Gleichung $C^4 H^2 \mathrm{Cl} K O^4 + Zn C^n H^{n+1} = \mathrm{Cl} K + C^{n+4} H^{n+3} Zn O^4$. Man durfte hoffen die fetten Säuren künstlich zu erzeugen. Cetylzink, wenn es darstellbar ist, müfste mit monochloressigsaurem Kali neben Chlorkalium stearinsaures Zinkoxyd liefern. Es würde hiedurch die directe Substitution des *innerhalb des Radicals* befindlichen Chlors, oder da dieses den Wasserstoff ersetzt, die indirecte des *innerhalb des Radicals* befindlichen Wasserstoffs durch organische, zunächst durch Alkoholradicale erreicht seyn, eine Substitution, die zwar bei den stickstoffhaltigen Ammoniumradicalen schon nachgewiesen worden ist, aber wenigstens noch nicht mit Sicherheit bei den keinen Stickstoff enthaltenden. Aehnlich müfsten die Metallverbindungen der andern Alkoholradicalreihen, soweit sie darstellbar sind, wirken. Aus solchen Verbindungen der Radicale der Phenylreihe würde die Benzoësäure und ihre Homologen zu gewinnen seyn nach der Gleichung
$C^4 (H^2 \mathrm{Cl} K) O^4 + C^n H^{n-7} Zn = \mathrm{Cl} K + C^{n+4} H^{n-5} Zn O^4$.

Wie die Möglichkeit der Substitution des Wasserstoffs in dem Ammoniumtypus ein neues Licht auf die Constitution der organischen Basen, auch der in dem Pflanzenreich

fertig gebildeten, geworfen hat, so mufste der Nachweis solcher Substitutionen des Wasserstoffs der Säureradicale in Betreff der Constitution der organischen Säuren der Wissenschaft einen ähnlichen Dienst leisten.

Diese Betrachtungen haben mich bewogen, die in dem Obigen angedeuteten Reactionen einem näheren Studium zu unterwerfen, und habe ich diese Untersuchungsreihen sämmtlich eingeleitet. Bis jetzt will ich jedoch nur derjenigen Versuche Erwähnung thun, welche die Einwirkung der Monochloressigsäure auf die Alkohole betreffen, mir vorbehaltend, die übrigen baldigst folgen zu lassen.

Die zu den Versuchen dienende Monochloressigsäure wurde genau nach der von Hofmann angegebenen Methode dargestellt, welche vollkommen zum Ziele führte, so dafs ich mich nach Verlauf von etwa drei Wochen im Besitze von beinahe vier Pfund dieser Säure in nahezu reinem Zustande sah. Auch ich habe, wie Hofmann, die Bildung einer zweiten nicht krystallisirenden Säure beobachtet, die ich bis jetzt noch nicht rein dargestellt habe, was späteren Versuchen vorbehalten bleiben soll, die aber wahrscheinlich nichts anderes als Dichloressigsäure ist, welche durch weitere Einwirkung des Chlors auf die Monochloressigsäure gebildet wird, gerade so, wie nach Perkin und Duppa[1]) durch Einwirkung von Brom auf die Monobromessigsäure die ebenfalls nicht krystallisirende Dibromessigsäure entsteht.

Aus der Monochloressigsäure hätte ich nun, um in derselben Weise, wie Hofmann und Kekulé die Glycolsäure erhielten, die Homologen dieser Säure zu erzeugen, das Kalisalz darstellen müssen, um dieses dann mit den verschiedenen Alkoholen kochen zu können. Allein da ich nach den Versuchen der genannten beiden Chemiker bei der Darstellung desselben im wasserfreien Zustande sehr grofsen, vielleicht unüberwindlichen Schwierigkeiten zu begegnen befürchten mufste, so zog ich es vor, die Natriumalkoholate darzustellen und darauf das reine Hydrat der Mo-

1) *Quarterly journal of the Chemical Society Vol.* 12, *p.* 1*.

nochloressigsäure einwirken zu lassen, und zwar wendete ich auf zwei Aequivalente zur Darstellung des Alkohols benutzten Natriums höchstens ein Aequivalent der Monochloressigsäure an. Offenbar bildete sich, sobald diese Säure in die Alkohollösung des Alkoholats gebracht wurde, zunächst wasserfreies monochloressigsaures Natron, und dieser Processs war stets mit einer ziemlich starken Wärmeentwickelung verbunden. Namentlich bei Anwendung des Natriummethylats und -äthylats zeigte sie sich durch ein ähnliches heftiges Zischen, wie wenn ein heifses Eisen in Wasser getaucht wird.

Nachdem diese Einwirkung vorüber war, setzte ich die Mischung noch viele Stunden einer Temperatur von 100° C. aus, bei Anwendung des Aethylats und Methylats nachdem der überschüssige Alkohol und Holzgeist abdestillirt waren.

Bis so weit waren die Operationen bei Anwendung der verschiedenen Alkohole dieselben. Ich wendete dazu aus der Reihe der eigentlichen Alkohole bis jetzt den Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, aus der Phenylreihe den Phenylalkohol, an. In der Hoffnung dabei künstlich Milchsäure zu erzeugen, begann ich die Versuche mit ersterem.

Einwirkung des Natriummethylats auf Monochloressigsäure.

Das zu diesen Versuchen verwendete Natriummethylat wurde durch Einwirkung von Natrium auf mehrfach rectificirten und mittelst geschmolzenen kohlensauren Kalis vom Wasser gänzlich befreiten rohen Holzgeist dargestellt. Eine weitere Reinigung durch Umwandlung desselben in oxalsauren Methyläther und Wiederzerlegung desselben, oder auch nur durch Chlorcalcium hielt ich für unnöthig. Der so gewonnene Holzgeist kochte bei 66° bis 67° und besafs ein specifisches Gewicht von 0,800 bei 20° C. In 250 Grm. desselben, die sich in einem Kolben befanden, brachte ich nun allmählich 29 Grm. Natrium und liefs die Mischung anfänglich ohne äufsere Erwärmung stehen, später erwärmte ich sie um die Auflösung des Natriums zu vollenden. Nach-

dem die Lösung erkaltet war, brachte ich nun nach und nach 56 Grm. des festen Hydrats der Monochloressigsäure hinzu. Hiebei fand bei jedesmaligem Eintragen von etwas der Säure ein heftiges Zischen statt, und die Flüssigkeit erhitzte sich bedeutend. Als die ganze Menge derselben hinzugethan war, wurde die Mischung mehrere Stunden bis zum Kochen erwärmt. Die sich dabei bildenden Dämpfe wurden in einem schräg ansteigenden Rohr abgekühlt und verdichtet, so dafs der verflüchtigte Holzgeist stets wieder in flüssiger Form in den Kolben zurückflofs. Dann wurde er abdestillirt, und der Rückstand, um die Zersetzung zu vollenden, 11 Stunden auf 100° C. erhitzt.

Die gesammte Salzmasse wurde nun in Wasser gelöst, schwach mit Chlorwasserstoff übersättigt und wieder mit kohlensaurem Natron schwach übersättigt. Beim Abdampfen der von einem geringen Bodensatz geschiedenen Mischung bis nahe zur Trockne, und Extraction des Rückstandes mit einer hinreichenden Menge Alkohol blieb reines Chlornatrium zurück, während in der Lösung freilich auch noch eine geringe Menge dieses Salzes vorhanden war.

Diese Lösung wurde wieder zur Trockne gebracht und der Rückstand, in Wasser gelöst, mit $\frac{5}{4}$ seines Gewichts an krystallisirtem schwefelsauren Zinkoxyd versetzt. Die von Neuem verdunstete Mischung ward mit etwas verdünntem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle aus, die nur Spuren von Schwefelsäure enthielten. Nach Verdunstung der Alkohollösung im Wasserbade blieb ein gelblicher, dick syrupartiger oder extractartiger Rückstand, der nicht in Krystalle überging. Er wurde in wenig Wasser heifs gelöst, die Lösung filtrirt und der Erkaltung überlassen. Es bildeten sich nun aufserordentlich schön ausgebildete, ziemlich grofse, farblose und zumeist auch wasserklare Krystalle, die durch nochmalige Umkrystallisation vollkommen rein erhalten wurden. Sie bestanden nur aus Zink, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die quantitative Analyse dieser Krystalle hat zu folgenden Zahlen geführt.

I. 0,4044 Grm. der lufttrocknen, gut zerriebenen Krystalle verloren bei 100° C. 0,0516 Grm. an Gewicht. Es war zur Austreibung des Krystallwassers bei dieser Temperatur nur kurze Zeit erforderlich. Die rückständigen 0,3528 Grm. des trocknen Salzes hinterliefsen vorsichtig geglüht 0,1170 Grm. Zinkoxyd. Das krystallisirte Salz enthielt also 12,76 Proc. Krystallwasser und das trockne Salz 33,17 Proc. Zinkoxyd.

II. 0,9842 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren 0,1262 Grm. Wasser entsprechend 12,82 Proc. Wasser.

III. 0,4344 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0562 Grm. Wasser = 12,94 Proc. und die restirenden 0,3782 Grm. des trocknen Salzes hinterliefsen 0,1258 Grm., d. h. 33,26 Proc. Zinkoxyd.

IV. 0,4213 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,4572 Grm. Kohlensäure, 0,1559 Grm. Wasser und 0,1410 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0,12469 Grm. oder 29,60 Proc. Kohlenstoff, 0,01732 Grm. oder 4,11 Proc. Wasserstoff und 33,47 Proc. Zinkoxyd.

V. 0,4160 Grm. derselben lieferten 0,4469 Grm. Kohlensäure, 0,1534 Grm. Wasser und 0,1390 Grm. Zinkoxyd. Diefs ergiebt 0,12188 Grm. oder 29,30 Proc. Kohlenstoff, 0,01705 Grm. oder 4,09 Proc. Wasserstoff und 33,41 Proc. Zinkoxyd.

	I.	III.	IV.	V.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	29,60	29,30	29,62	6 C
Wasserstoff	—	—	4,11	4,09	4,11	5 H
Sauerstoff	—	—	32,82	33,20	32,92	5 O
Zinkoxyd	33,17	33,26	33,47	33,41	33,35	1 ZnO
			100	100	100	

Die empirische Formel dieser Verbindung ist daher $C^6 H^5 ZnO^6$. Die Krystalle enthalten noch zwei Atome Wasser. Ihnen gehört also die Formel $C^6H^5O^5+ZnO+2HO$ zu. Ein Körper von dieser Zusammensetzung mufs 12,90 Proc. Wasser enthalten; gefunden ist 12,76 bis 12,94 Proc.

Dieses Zinksalz giebt mit den löslichen Salzen der ge-

wöhnlichen Metalloxyde keine Niederschläge. Nur das salpetersaure Silberoxyd und Quecksilberoxydul fällt etwas concentrirtere Lösungen. Von dem so gebildeten Silbersalz wird weiter unten ausführlich die Rede seyn. Der durch das Quecksilberoxydulsalz erhaltene Niederschlag ist weifs, wird durch Kochen grau und erscheint nach dem Erkalten der Flüssigkeit unter dem Mikroskop als aus kaum erkennbaren kleinen Nädelchen bestehend.

Aus dem Zinksalze der neuen Säure kann auf sehr einfache Weise das Hydrat der Säure dargestellt werden. Man hat nur die Lösung desselben in Wasser einem anhaltenden Strome von Schwefelwasserstoffgas auszusetzen. Schwefelzink fällt nieder, und die filtrirte Flüssigkeit ist eine wässerige Lösung des Säurehydrates. Dampft man dieselbe ein, so riecht sie entschieden sauer, der Essigsäure ähnlich. Ich vermuthete daher, dafs die Säure flüchtig seyn möchte. Daher destillirte ich die Flüssigkeit, wobei ein sauer reagirendes Destillat gewonnen wurde. Als der Kochpunkt über 100° C. zu steigen begann, fand ein sehr heftiges Stofsen statt, welches sehr oft die Destillation vereitelte. Nur durch fortdauerndes Bewegen des ganzen Destillationsapparates über der Lampe, während der Steigerung der Temperatur bis zum Kochpunkt des reinen Hydrats der Säure gelang es mir diesen Uebelstand unschädlich zu machen. Durch Einbringen von Platindraht in die Retorte vermochte ich nicht das Stofsen zu vermeiden. Zuletzt stieg der Kochpunkt bedeutend, bis er bei 198° C. constant blieb. Nun ging ein farbloses, nicht ganz dünnflüssiges, stark sauer reagirendes Liquidum über, welches das reine Hydrat der Säure war. Die Analysen desselben führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3166 Grm. der Säure lieferten 0,4582 Grm. Kohlensäure und 0,1924 Grm. Wasser, entsprechend 0,12496 Grm. oder 39,47 Proc. Kohlenstoff und 0,02138 Grm. oder 6,75 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2179 Grm. derselben gaben 0,3172 Grm. Kohlensäure und 0,1339 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,08651

Grm. oder 39,70 Proc. Kohlenstoff und 0,01488 Grm. oder 6,83 Proc. Wasserstoff:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	39,47	39,70	40,00	6 C
Wasserstoff	6,75	6,83	6,67	6 H
Sauerstoff	53,78	53,47	53,33	6 O
	100	100	100	

Dafs das so gewonnene Säurehydrat dieselbe Säure ist, welche das krystallisirte Zinksalz enthält, geht daraus hervor, dafs es nicht allein die Zusammensetzung besitzt, welche ihm nach der Analyse des Zinksalzes zukommt, sondern auch wieder in jene charakteristischen Krystalle des Zinksalzes übergeführt werden kann. Denn als ich das wäfsrige Destillat mit kohlensaurem Zinkoxyd kochte, und die dadurch neutral gewordene und filtrirte Flüssigkeit eindampfte, so schossen endlich die schönen Krystalle des Zinksalzes wieder an, deren Wasser- und Zinkoxydgehalt mit dem früher gefundenen genau übereinstimmte.

0,2493 Grm. des aus der mit den Wasserdämpfen destillirten Säure wieder erzeugten Zinksalzes verloren bei 100°C. 0,0320 Grm. oder 12,84 Proc. Wasser, und hinterliefsen geglüht 0,0728 Grm. oder 33,50 Proc. des trocknen Salzes an Zinkoxyd.

0,2305 Grm. des aus dem destillirten Säurehydrat wieder erzeugten Zinksalzes lieferten 0,0294 Grm. Wasser oder 12,76 Proc., und hinterliefsen geglüht 0,0763 Grm. oder 33,46 Proc. des trocknen Salzes an Zinkoxyd.

Die Identität dieses Salzes mit dem, woraus die Säure dargestellt worden war, ist sonach aufser Zweifel, und es ist daher entschieden, dafs diese Säure ohne Zersetzung destillirbar ist.

Die destillirte Säure benutzte ich nun, um das Barytsalz darzustellen. Sie wurde mit Barythydrat schwach übersättigt, worauf die Flüssigkeit mit Kohlensäure behandelt und nach längerem Erhitzen filtrirt und verdunstet wurde. Es blieben farblose Krystalle zurück, die kein Krystallwasser enthielten. Die Analyse derselben führte zu folgenden Resultaten.

I. 0,3390 Grm. des Salzes verloren bei 105° C. nur 0,0001 Grm. an Gewicht. Die restirenden 0,3389 Grm. hinterliefsen beim Glühen u. s. w. 0,2118 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,1645 Grm. oder 48,54 Proc. Baryterde.

II. 0,2464 Grm. desselben hinterliefsen 0,1538 Grm. kohlensaure Baryterde, enthielten also 0,11945 Grm. oder 48,48 Proc. Baryterde.

III. 0,2484 Grm. lieferten 0,1679 Grm. Kohlensäure und 0,0728 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,1560 Grm. nicht alkalisch reagirenden kohlensauren Baryts und 0,0006 Grm. Kohle zurück. Hiernach enthielt die angewendete Menge der Substanz 0,0589 Grm. oder 22,50 Proc. Kohlenstoff, 0,00809 Grm. oder 3,26 Proc. Wasserstoff und 0,12116 Grm. oder 48,78 Proc. Baryterde.

IV. 0,3214 Grm. desselben gaben 0,2196 Grm. Kohlensäure, 0,0931 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben 0,0006 Grm. Kohle und 0,2015 Grm. kohlensaure Baryterde. Hiernach enthielt die Substanz 0,07276 Grm. oder 22,64 Proc. Kohlenstoff, 0,01034 Grm. oder 3,22 Proc. Wasserstoff und 0,1565 Grm. oder 48,69 Proc. Baryterde.

Die Zusammenstellung der Resultate führt zu folgender Tafel:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	22,50	22,64	22,86	6 C
Wasserstoff	—	—	3,26	3,22	3,17	5 H
Sauerstoff	—	—	25,46	25,45	25,40	5 O
Baryterde	48,54	48,48	48,78	48,69	48,57	1 BaO
			100	100	100	

Auch das Kupfersalz der neuen Säure habe ich dargestellt. Es entsteht sehr leicht, wenn man die wäfsrige Lösung derselben mit kohlensaurem Kupferoxyd kocht, die Lösung von dem überschüssigen Kupfersalz abfiltrirt und das Filtrat eindunstet. Beim freiwilligen Verdunsten bildet es schöne, grofse, blaue, glänzende Krystalle. Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,2917 Grm. desselben verloren bei 105° bis 110° C.

0,387 Grm. Wasser, entsprechend 13,26 Proc. Beim Glühen hinterblieben 0,0832 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 28,52 Proc.

Hiernach ergiebt sich die Zusammensetzung dieses Salzes wie folgt:

	gefunden	berechnet	
Neue Säure (wasserfrei)	58,22	58,42	$1\,C^6\,H^5\,O^5$
Kupferoxyd	28,52	28,60	$1\,CuO$
Wasser	13,26	12,98	$2\,HO$
	100	100	

Später werde ich noch andere Analysen dieses Salzes anzuführen Gelegenheit haben.

Durch diese Analysen ist die empirische Formel der neuen Säure ermittelt. Ehe ich aber zu den Betrachtungen übergehe, durch welche ihre rationelle Zusammensetzung festgestellt werden kann, will ich noch eines Versuchs Erwähnung thun, der von meinem Assistenten Hrn. Dr. Max Siewert ausgeführt worden ist, und der den Zweck hatte, zu versuchen, ob die Anwendung des Natriums zur Darstellung der neuen Säure nicht umgangen werden könne. Zu dem Zweck wurde nämlich Monochloressigsäure in wasserfreien Holzgeist gebracht und gepulvertes, wasserfreies kohlensaures Kali hinzugefügt. Da die Entwickelung der Kohlensäure nur unbedeutend war, so mufste von dem Plane zuerst in der Kälte eine Lösung des monochloressigsauren Kalis in Holzgeist darzustellen, die durch das überschüssige kohlensaure Kali von dem dabei aus dem Hydrat der Säure freiwerdenden Wasser befreit worden seyn konnte, Abstand genommen werden. Die Mischung wurde deshalb anhaltend gekocht, endlich der Holzgeist abdestillirt und der Rückstand längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Dieser Rückstand wurde nun mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung krystallisirte ein Salz heraus, das, aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, nie die schönen, grofsen Krystalle des Kalisalzes der neuen Säure, die weiter unten beschrieben werden sollen, bildete. Das Salz krystallisirt nur in kleinen prismatischen Krystallen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Ich vermuthete deshalb, es möchte glycolsaures Kali seyn, welche Vermuthung durch die ebenfalls von Hrn. Dr. Siewert ausgeführte Analyse bestätigt wird.

0,3383 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren nämlich 0,0250 Grm. Wasser und hinterliefsen geglüht 0,1897 Grm. kohlensauren Kalis. Hiernach enthält es 7,36 Proc. Wasser und 0,1293 Grm. oder 38,23 Proc. Kali. Nach der Rechnung, gemäfs der Formel $C^4 H^3 O^5 + KO + HO$, mufs das glycolsaure Kali 7,31 Proc. Wasser und 38,31 Proc. Kali enthalten. Es leidet daher keinen Zweifel, dafs das gewonnene Salz glycolsaures Kali war und nicht das Kalisalz der neuen Säure, welche also in obiger Weise nicht dargestellt werden kann.

Aus den Analysen des Hydrats der neuen Säure, so wie des Baryt-, Zink- und Kupfersalzes derselben geht hervor, dafs ihre Zusammensetzung vollkommen mit der der Milchsäure übereinkommt. Dessenungeachtet ist sie nicht identisch mit einer der beiden bis jetzt bekannten Milchsäuren, der gewöhnlichen, oder der Paramilchsäure. Von der ersteren unterscheidet sie sich schon durch die Eigenschaften und die Zusammensetzung ihres Zinksalzes, welches, während das der gewöhnlichen Milchsäure drei Atome Wasser aufnimmt, schwer löslich ist und nur in kleinen Krystallen erhalten werden kann, seinerseits nur zwei Atome Wasser bindet, leicht löslich ist und grofse Krystalle bildet. Das krystallisirte paramilchsaure Zinkoxyd ist zwar dem Zinksalz der neuen Säure gleich zusammengesetzt, unterscheidet sich davon aber dadurch, dafs es das Krystallwasser bei 100° C. nur schwer und sehr langsam vollständig abgiebt, und ebenfalls nicht in sehr grofsen Krystallen erhalten werden kann. Dazu kommt, dafs die beiden Milchsäuren als Hydrate nicht flüchtig sind, wogegen das der neuen Säure ohne jede Zersetzung destillirt werden kann. Weiter unten, wo ich die Eigenschaften der von mir bis jetzt untersuchten Verbindungen derselben specieller angeben werde, soll noch auf mehr Unterschiede aufmerksam gemacht werden.

Hiernach gebührt dieser neuen Substanz ein besonderer

Name. Nach der Entstehungsweise derselben ist das Radical Methyl in dieselbe eingetreten, und es mufste in Bezug auf den zu wählenden Namen von Interesse seyn, zu wissen, ob dieses Radical, wie die Bildungsweise der Säure freilich vermuthen liefs, in das Säureradical eingetreten sey, oder ob es sich aufserhalb desselben befinde. In letzterem Falle wäre die Säure als Methylglycolsäure zu betrachten, und müfste, wenn sie den gewöhnlichen Aethersäuren analog constituirt wäre, durch Kochen mit einem Ueberschufs an alkoholischer Natronlösung in glycolsaures Natron übergehen. Der folgende Versuch lehrt aber, dafs letzteres nicht der Fall ist.

Eine Portion der destillirten, reinen Säure wurde mit einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat stark übersättigt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand ward in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, von Neuem eingedunstet und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, wobei sehr viel kohlensaures Natron ungelöst blieb. In der alkoholischen Lösung mufste nun entweder glycolsaures Natron oder das Natronsalz der neuen Säure enthalten seyn. Um diefs zu untersuchen, ward die Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und nun ein Ueberschufs an schwefelsaurem Zinkoxyd hinzugesetzt. Nach nochmaligem Verdunsten der Mischung ward der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Das nach Entfernung des Alkohols Zurückbleibende lieferte in der wässerigen Lösung grofse Krystalle, die durchaus die Form, überhaupt alle Eigenschaften des Zinksalzes der neuen Säure besafsen. Die Analyse bestätigte ihre Identität.

0,2149 Grm. des Salzes verloren nämlich bei 105° C. 0,0275 Grm. Wasser, entsprechend 12,80 Proc. Die Rechnung verlangt bei Annahme der Formel $C^6H^5O^5+ZnO+2HO$ 12,90 Proc.

0,1874 Grm. des getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0625 Grm. Zinkoxyd. 100 Theile enthielten also 33,35 Proc. Zinkoxyd. Die Theorie verlangt 33,35 Proc. Zinkoxyd.

Aus diesem Versuche folgt, dafs die neue Säure sich den bisher bekannten Aethersäuren keinenfalls analog verhält, und bei oberflächlicher Betrachtung könnte man, auf ihn allein sich stützend, zu dem Schlufs geneigt seyn, sie enthalte das Methyl innerhalb des Radicals und sey nicht als Methylglycolsäure zu betrachten.

Die Glycolsäure nimmt aber, nach den Untersuchungen von Socoloff und Strecker, ähnlich wie die Milchsäure, unter den bisher bekannten zweiatomigen Säuren eine eigenthümliche Stellung ein, insofern zwar das eine Atom vertretbaren Wasserstoffs leicht durch Metalle ersetzt werden kann, das andere aber verhältnifsmäfsig viel leichter durch Säureradicale. Ich erinnere an die Benzoglycol- und Benzomilchsäure, welche Glycolsäure und Milchsäure sind, in denen der letztere Wasserstoff durch das Radical Benzoyl vertreten ist, während der durch Metalle vertretbare nicht ausgeschieden ist, vielmehr nach wie vor die Möglichkeit der Bildung salzartiger Verbindungen bedingt. Die Glycolsäure steht hiernach in der Mitte zwischen der Gruppe der Alkohole und der der Säuren, oder speciell zwischen dem Glycol und der Oxalsäure. Im ersteren sind beide Atome vertretbaren Wasserstoffs vorzugsweise durch Säureradicale ersetzbar. Entsteht daraus Glycolsäure, indem zwei Atome Wasserstoff des Radicals C^4H^4 durch zwei Atome Sauerstoff substituirt werden, so wird ein Atom des typischen Wasserstoffs leicht durch Metalle vertretbar, während das andere sein früheres Verhalten beibehält. Geht endlich die Glycolsäure dadurch, dafs ihr Radical demselben Substitutionsprozefs noch einmal unterliegt, in Oxalsäure über, so folgt auf dieses neue Eintreten von zwei Atomen Sauerstoff in das Radical an Stelle des Wasserstoffs, die Vertretbarkeit auch des zweiten typischen Wasserstoffatoms durch Metalle.

Nimmt man nun an, dafs die neue Substanz Glycolsäure wäre, in welche an Stelle des durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs Methyl getreten wäre, so würde sie durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlösung in Glycol-

säure übergehen müssen. Sie würde keine Säure seyn können, denn sie enthielte keinen durch Metalle leicht vertretbaren Wasserstoff. Sie müfste vielmehr der Aether der einbasisch gedachten Glycolsäure seyn, oder man müfste sie auch, da der durch Säureradicale vertretbare Wasserstoff der Glycolsäure in dieselbe übergegangen seyn müfste, ohne diese Eigenschaft zu verlieren, als einen einsäurigen Alkohol ansehen können. Da aber die neue Säure eben eine Säure ist, so kann sie diese Constitution nicht haben.

Nimmt man dagegen an, die neue Säure sey dadurch entstanden, dafs an Stelle des in der Glycolsäure besonders leicht durch Säureradicale vertretbaren Wasserstoffs Methyl getreten sey, so würde das Methyl auch eben nur durch Säuren aus der Verbindung ausgeschieden werden können, nicht aber durch Basen, und demnach würde man sie für Methylglycolsäure erklären müssen. Der oben beschriebene Versuch, nach welchem aus derselben durch Natronhydrat Glycolsäure nicht entsteht, kann also nicht den Entscheid darüber liefern, ob sie als Methylglycolsäure zu betrachten sey oder nicht, er kann nur beweisen, dafs sie nicht den gewöhnlichen, bis dahin bekannten Aethersäuren analog ist.

Deshalb habe ich die Einwirkung von Säuren auf die neue Säure studirt, in der Hoffnung, auf diese Weise das Methyl auszuscheiden und durch Säureradicale zu ersetzen. Bildete sich z. B. bei Einwirkung der Benzoësäure auf dasselbe Benzoglycolsäure, die nach Socoloff u. Strecker's[1]) Untersuchungen entstehen mufs, wenn Benzoësäure auf Glycolsäure einwirkt, so würde nachgewiesen seyn, dafs sie als Methylglycolsäure zu betrachten ist. Gelänge es aber nicht, auf diese Weise Benzoglycolsäure zu erhalten, so wäre der Beweis geliefert, dafs die Säure eine ganz andere Constitution besitzt als die Glycolsäure. Denn da das eine Aequivalent Wasserstoff der Glycolsäure so leicht durch das negative Radical Benzoyl vertreten werden kann, so müfste das Radical Methyl, welches noch positiver ist.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 17.

als der Wasserstoff, noch leichter dadurch ausgeschieden werden können.

Dieser Versuch führte nun zu dem Resultat, dafs die neue Säure durch Einwirkung der Benzoësäure nicht in Benzoglycolsäure übergeführt wird, dafs sie also nicht als Glycolsäure betrachtet werden darf, in der das Radical Methyl den durch Säureradicale vertretbaren Wasserstoff ersetzt.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: In einem Reagirglase mischte ich 1,3837 Grm. des reinen Hydrats der neuen Säure mit 1,7751 Grm. Benzoësäurehydrat und erhitzte dieselbe in einem Luftbade 6 Stunden lang bei 180 bis 190° C. In der letzten Stunde des Versuchs war die Temperatur 190°. Die Mischung erstarrte beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche durch eine Flüssigkeit durchtränkt war. Diese Masse wurde mit kaltem Wasser angerieben und gewaschen. Diese wäfsrige Lösung mufste die neue Säure enthalten, wenn durch die Benzoësäure keine Zersetzung derselben hervorgebracht worden war. Daneben konnte allerdings noch eine kleine Menge Benzoësäure vorhanden seyn. Um diefs zu untersuchen, kochte ich diese Lösung mit kohlensaurem Kupferoxyd und dampfte damit zur Trockne ein. Den Rückstand kochte ich mit Alkohol, der das Kupfersalz der neuen Säure löst, das benzoësaure Kupferoxyd aber ungelöst läfst, filtrirte ab, und verdunstete die blau gefärbte Flüssigkeit von Neuem im Wasserbade. Nachdem der Rückstand vollkommen getrocknet worden war, so dafs das Krystallwasser vollständig ausgetrieben war, wog der Rückstand 1,590 Grm. 1,3836 Grm. des Hydrats der Säure hätte 1,855 Grm. des trocknen Kupfersalzes liefern müssen. Bedenkt man aber, dafs von der Säure, deren Kochpunkt bei 198° C. liegt und die 6 Stunden lang in einem offenen Reagirglase bei 180 bis 190° C. erhitzt worden war, während des Versuchs eine bedeutende Menge verdunstet seyn mufste, so kann man die gewonnene Menge des Salzes, falls es sich bei der Analyse zeigen sollte, dafs es das

Kupfersalz der neuen Säure war, als genügend ansehen, um darin den Beweis zu finden, dafs die Benzoësäure keine Zersetzung der neuen Säure einzuleiten im Stande ist.

Um mich von der Identität dieses Salzes mit dem Kupfersalz der neuen Säure zu überzeugen, löste ich es in Wasser und liefs es durch freiwillige Verdunstung krystallisiren. Es verhielt sich gegen Wasser ganz wie das früher analysirte Salz, und die Form und Gröfse der entstehenden Krystalle war ebenfalls vollkommen übereinstimmend. Zum Ueberflufs habe ich es der Analyse unterworfen und dadurch die Identität beider Salze vollkommen festgestellt.

0,2859 dieses Kupfersalzes verloren bei 105 bis 110° C. 0,0375 Grm. Wasser und hinterliefsen beim Glühen 0,0814 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 13,12 Proc. Wasser und hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Neue Säure (wasserfrei)	58,40	58,42	1 At. $C^6H^5O^5$
Kupferoxyd	28,48	28,60	1 At. CuO
Wasser	13,12	12,98	2 At. HO
	100.	100.	

Hiernach ist also kein Zweifel, dafs die neue Säure durch Erhitzung mit Benzoësäure nicht in Benzoglycolsäure übergeführt wird. Demgemäfs fand sich denn auch, dafs die feste, schwer lösliche Säure, von welcher die leicht lösliche durch Waschen mit kaltem Wasser getrennt worden war, aus reiner Benzoësäure bestand. Benzoglycolsäure konnte darin nicht entdeckt werden, sie hatte sich nicht gebildet.

Da nun weder durch Säuren, noch durch Alkalien das Methyl aus der neuen Säure ausgetrieben werden kann, dieses also weder positiven noch negativen Wasserstoff ersetzend in der Verbindung enthalten ist, so bleibt nichts übrig als anzunehmen, dafs dasselbe sich innerhalb des Radicals befindet, wie ja auch das Chlor der Monochloressigsäure dem Radicale derselben angehört. Die Säure ist daher nicht Methylglycolsäure, sondern mufs einen anderen

Namen erhalten. Sie ist in vieler Beziehung Gerland's [1]) Oxybenzoësäure ähnlich constituirt. Denn sie enthält zwei Atome Sauerstoff mehr als die Essigsäure, wie die Oxybenzoësäure, zwei Atome Sauerstoff mehr als die Benzoësäure. Sie könnte daher Oxyessigsäure oder Oxacetsäure genannt werden, wenn nicht ein Atom Wasserstoff des Radicals noch durch Methyl vertreten wäre. Dieser Umstand führt naturgemäfs zu dem Namen *Methoxacetsäure,* und die mittelst der anderen Alkohole in analoger Weise erzeugten Säuren würden die Namen *Aethoxacetsäure, Butoxacetsäure, Amoxacetsäure* etc. erhalten müssen [2]). Die durch Einwirkung aber von Natronhydrat auf Monochloressigsäure entstehende Säure, die man bisjetzt für identisch mit der Glycolsäure hält, ist dann die eigentliche *Oxacetsäure.*

Die rationelle Formel der Methoxacetsäure, der die empirische Formel $C^6 H^6 O^6$ angehört, ist also $\left.\begin{matrix} C^6 H^5 O^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$, oder, wenn man ihre Bildung aus der Essigsäure berücksichtigt, $= C^4 \left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \Big\} O^2$, oder endlich mit Berücksichtigung der Kolbe'schen Ansicht von der rationellen Zusammensetzung der Essigsäure $= \left(C^2 \left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}\right\}\right) C^2 O^2 \Big\} O^2$.

Sie ist eine Essigsäure, in welcher ein Atom innerhalb des Radicals Acetyl befindlicher Wasserstoff durch den Atomcomplex $C^2 H^3 O^2$ vertreten ist. Dieser Atomcomplex tritt hier als einatomiges Radical auf. Nach dieser Ansicht würde man also ein neues Radical $C^2 H^3 O^2$ annehmen müssen, welches aus dem dem Wassertypus entsprechend zusammengesetzten Holzgeist durch Abscheidung des vertretbaren Wasserstoffs gebildet werden könnte. Die Annahme der

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 91, S. 185.*

2) Die Namen Methyloxacetsäure, Aethyloxacetsäure etc. würden das Mifsverständnifs veranlassen können, als seyen diese Säuren der Methyl-, *Aethyl- etc.* Schwefelsäure analog constituirt.

Existenz solcher Radicale, die auch leicht wieder in Sauerstoff freie Radicale dadurch übergehen könnten, dafs dieselben aus dem Wasserstofftypus in den Wassertypus übergehen (nach der Gleichung $\left.\begin{matrix}C^nH^mO^2\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^nH^m\\H\end{matrix}\right\}O^2$) ist aber höchst bedenklich.

Glücklicherweise führt eine Ansicht, die in ganz neuester Zeit von J. Wislicenus[1]) in seinem Aufsatz »*über die chemischen Typen*« ausgeführt worden ist, leicht aus diesem Dilemma heraus, wie sie ja eine Menge von Umsetzungen und Eigenthümlichkeiten von Körpern, die früher unverstanden waren, leicht erklärt. Ich erinnere nur an die Fähigkeit des Leimzuckers nebst seinen Homologen und ähnlicher Körper, sowohl mit Basen als mit Säuren, ja selbst mit Salzen leicht Verbindungen zu geben, welche beim Leimzucker durch die Formel $N\left\{\begin{matrix}\overline{C^4H^{\prime\prime 2}O^2}\\H\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\Big\}O^2$ vollständig klar wird. Der Leimzucker ist danach eine dem Ammoniaktypus angehörende Verbindung, worin ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein unvollkommenes Molecül von der Form $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O^2$, das den Aequivalentwerth eines Atoms Wasserstoffs besitzt, vertreten ist. Der Wasserstoff in diesem unvollkommenen Molecül kann leicht durch Metalle vertreten werden. Durch ihn erscheint der Leimzucker als Säure. Er ist aber auch ein Ammoniak, das mit Wasserstoffverbindungen der Haloïde oder mit den Hydraten der Säuren sich verbinden kann, welche Verbindungen aber auch noch als Säuren auftreten können, weil sie noch immer den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff in dem unvollkommnen Molecül enthalten. Diese Verbindungen sind identisch mit denen des Leimzuckers mit Salzen.

Wendet man diese Ansicht auf die Monochloressigsäure an, so kann man sie als eine aus dem Chlorwasserstoff und

1) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, Berlin G. Bosselmann, 1859 Bd. 15, S. 96 bis 173.*

dem Wassertypus zusammengesetzte Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}\overline{C^4 H^2 O^2}'' \\ Cl \\ H\end{matrix}\right\}\left.\right\} O^2$ betrachten. Danach ist darin das zweiatomige Radical Glycolyl ($\overline{C^4 H^2 O^2}''$) mit 1 At. Cl zu einem unvollkommenen Molecül verbunden gedacht, welches durch den Eintritt des letzteren den Aequivalentwerth eines Atoms Wasserstoff erhalten hat. Es kann daher in dem Wassertypus ein Atom Wasserstoff ersetzen. Bei Einwirkung des Natriummethylats auf diese Säure wird nun Chlornatrium gebildet, und $C^2 H^3 O^2$ tritt an die Stelle des Chlors.

Hiernach mufs offenbar die Formel für die Methoxacetsäure folgende werden: $\left.\begin{matrix}\overline{C^4 H^2 O^2}'' \\ C^2 H^3 \\ H\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O^2 \\ \\ \end{matrix}\right\} O^2$. Sie ist als eine dem Wassertypus angehörende Verbindung zu betrachten, in welcher ein Atom Wasserstoff durch ein unvollkommnes Molecül vertreten ist, welches aus dem zweiatomigen Radical Glycolyl besteht, das, mit einem Atom Wasserstoff und zweien Sauerstoff in den einfachen Wassertypus an Stelle eines Atoms Wasserstoff eintretend, nur zur Hälfte seines Aequivalentwerthes beraubt worden ist.

Diese Formel erklärt auch, weshalb das Radical $C^2 H^3$ weder durch Säuren noch durch Alkalien leicht aus der Verbindung ausgeschieden werden kann, was geschehen müfste, wenn die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C^4 H^2 O^2 \\ C^2 H^3, H\end{matrix}\right\} O^4$ wäre. Denn $C^2 H^3$ ist Glied eines unvollkommnen Molecüls, welches die Stelle des Radicals vertritt. Es ist leicht verständlich, dafs die Bestandtheile der Radicale energischerer Action bedürfen, um durch andere Atome oder Atomcomplexe ersetzt zu werden, als Atome oder Radicale, die aufserhalb desselben stehen. Das ist ja eben die Idee des organischen Radicals, dafs es in sich geschlossener ist, und nicht durch einfache Reactionen zerstört werden kann.

Ich will nun zuerst darauf übergehen, die Eigenschaften

und die Zusammensetzung derjenigen Verbindungen der Methoxacetsäure anzuführen, welche ich bis jetzt studirt habe.

Das Methoxacetsäurehydrat, dessen Darstellungsweise aus dem Zinksalze und dessen Analysen schon früher angeführt sind, ist eine farblose, nicht gerade syrupartige, aber doch dickflüssige, stark sauer reagirende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,180. Ihr Geschmack ist sauer aber nicht unangenehm, nicht ätzend. Sie ähnelt in diesem Punkt der Milchsäure. In der Hitze entwickelt sie sauer und stechend riechende, etwas zum Husten reizende, Dämpfe. In der Kälte aber hat sie kaum Geruch, offenbar nur deshalb, weil bei gewöhnlicher Temperatur nur eine kleine Menge der Säure verflüchtigt wird. Man bemerkt nur einen schwach säuerlichen Geruch, wenn man die Luft in der Flasche, in welcher sie sich befindet, sehr stark einzieht. Ihr Kochpunkt liegt bei 198° C. Mit Wasser ist sie in jedem Verhältnifs mischbar. Sie zieht selbst lebhaft Feuchtigkeit aus der Luft an, welches ich dadurch nachgewiesen habe, dafs die analysirte Säure, welche längere Zeit in einem Kölbchen aufbewahrt worden war, das zwar mittelst einer Kautschukkappe geschlossen, aber dadurch doch wohl nicht vollkommen vor dem Zutritt der Feuchtigkeit der Luft geschützt worden war, bei einer zweiten Analyse ganz andere Zahlen, als das reine Hydrat, und zwar solche lieferte, die nur einer etwas verdünnten Säure zugeschrieben werden können.

0,2337 Grm. derselben lieferten 0,2967 Grm. Kohlensäure und 0,1567 Grm. Wasser, entsprechend 0,08092 Grm. oder 34,63 Proc. Kohlenstoff und 0,01741 Grm. oder 7,45 Proc. Wasserstoff.

Man könnte diese Säure als eine Mischung von zwei Atomen des Hydrats der Methoxacetsäure mit drei Atomen Wasser betrachten. Danach würde die Rechnung folgende Zahlen verlangen:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	34,78	34,63	12 C
Wasserstoff	7,25	7,45	15 H
Sauerstoff	57,97	57,92	15 O
	100.	100.	

Auch in Alkohol und Aether löst sich die Methoxacetsäure in jedem Verhältnifs auf.

Gern hätte ich auch das specifische Gewicht des Dampfes der Methoxacetsäure bestimmt. Bis jetzt war aber die Menge des mir zu Gebote stehenden Materials dazu zu gering, besonders weil es mir zunächst mehr am Herzen lag, die verschiedenen Salze derselben etwas näher zu studiren.

Erhitzt man die Methoxacetsäure in einem Platinlöffelchen, so entzündet sich ihr Dampf und verbrennt mit blauer schwach leuchtender Flamme ohne Rückstand zu hinterlassen.

Methoxacetsaures Kali kann sehr leicht durch Sättigung der reinen Methoxacetsäure mit kohlensaurem Kali gewonnen werden. Hat man einen Ueberschufs des letzteren Salzes hinzugesetzt, so dampft man im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit kochendem starken Alkohol aus. Beim Erkalten der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisirt schon etwas des Salzes heraus, das in kaltem Alkohol nicht sehr leicht löslich ist. Setzt man zu dieser Lösung Aether, so scheidet es sich massenhaft in Form langer nadelförmiger Krystalle aus. Diese Krystalle können abfiltrirt, mit Aether gewaschen, gepreſst und an der Luft getrocknet werden. Ich hatte sie über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Hierdurch waren sie weifs geworden, indem sie offenbar Wasser abgegeben hatten.

0,2622 Grm. desselben verloren nur noch 0,0218 Grm. an Gewicht, entsprechend 8,31 Proc., während der Verlust hätte 12,31 Proc. betragen müssen, wenn zwei Atome Krystallwasser vorhanden gewesen wären.

Beim Glühen der rückständigen 0,2404 Grm. trockner Substanz blieben 0,1290 Grm. kohlensauren Kalis entspre-

chend 0,08795 Grm. oder 36,59 Proc. Kali. Die Rechnung nach der Formel $C^6H^5O^5+KO$ fordert 36,82 Proc. Kali.

Ich löste nun das Salz in Wasser und liefs es freiwillig verdunsten. Hierbei wollte es nicht Krystalle absetzen. Ich überzeugte mich jedoch leicht, dafs diefs nur daher rührte, dafs es in ausgezeichnetem Grade übersättigte Lösungen zu bilden vermag. Als ich nämlich in die concentrirte Lösung einen Glasstab brachte, bildeten sich die Krystalle augenblicklich und die Flüssigkeit erstarrte zu einer krystallinischen Masse. Davon behielt ich ein kleines Stückchen zurück, indem ich den Rest in sehr wenig warmen Wassers löste. Nachdem die Lösung wieder ziemlich erkaltet war, brachte ich das Krystallchen in die Lösung und liefs sie ruhig stehen. Ueber Nacht waren grofse, farblose, wasserklare, prismatische Krystalle entstanden, die von der Mutterlauge getrennt wurden und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

0,3314 Grm. derselben gaben bei 100° C. 0,1195 Grm. Wasser ab, entsprechend 36,06 Proc. Beim Glühen der rückständigen 0,2119 Grm. hinterblieben 0,1133 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,07725 Grm. Kali oder von dem krystallisirten Salz 23,31 Proc., von dem wasserfreien 36,46 Proc.

Hiernach ist die Formel dieses Salzes $=C^6H^5O^5+\dot{K}+8HO$. Denn in einem Körper dieser Zusammensetzung sind 35,96 Proc. Wasser und 23,57 Proc. Kali. Bei 100° C. verliert das Salz die acht Atome Wasser.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob die Zusammensetzung des durch Aether aus der Alkohollösung gefällten Salzes dieselbe ist, wie die des aus Wasser krystallisirten, ob sie namentlich im Wassergehalt übereinstimmen. Deshalb stellte ich es von Neuem in der oben angegebenen Weise dar, trocknete es aber nur an der Luft.

0,4920 Grm. der so gewonnenen Substanz, die etwa eine und eine halbe Stunde an der Luft gelegen hatten, nahmen in einer folgenden halben Stunde an der Luft lie-

gend, um 0,006 Grm. an Gewicht zu. Offenbar zogen sie Wasser an. Bei 100° C. blieben 0,3328 Grm. zurück. Berechnet auf die 0,4920 Grm. Substanz beträgt diefs einen Wasserverlust von 0,1592 Grm. oder 32,36 Proc. Nimmt man an, dafs die in einer halben Stunde stattgehabte Gewichtszunahme von 0,006 Grm. in den drei halben Stunden vorher auch schon stattgefunden hatte, so haben 0,474 Grm. der ursprünglichen Substanz 0,1412 Grm. Wasser gegeben, also 29,79 Proc. Hiernach ist das aus der Alkohollösung durch Aether gefällte Salz höchst wahrscheinlich nach der Formel $C^6H^5O^5+KO+6HO$ zusammengesetzt. Denn diese verlangt einen Gehalt von 29,61 Proc. Wasser.

Das aus der wäfsrigen Lösung krystallisirte Salz schmilzt, wenn man es erwärmt, in seinem Krystallwasser. In heifsem Wasser löst es sich also in jedem Verhältnifs auf. Auch in kaltem Wasser ist es leicht löslich und ebenso in heifsem Alkohol. Kalter Alkohol löst es aber weit schwerer. Die Krystalle sind luftbeständig und verwittern nur an trockner Luft, namentlich aber im Vacuum über Schwefelsäure. Dafs es in wäfsriger Lösung übersättigte Lösungen bilden kann, ist schon erwähnt. Die Form der Krystalle vollkommen festzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Methoxacetsaures Natron kann man ganz wie das Kalisalz darstellen. Allein die alkoholische Lösung desselben setzt auf Zusatz von Aether keine Krystalle ab. Das Salz schlägt sich vielmehr in Form einer dicken syrupartigen Lösung nieder. Dampft man diesen Syrup im Wasserbade noch weiter ein, so entsteht eine farblose dickliche Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Dieselbe krystallinische Masse erhält man, wenn man die Lösung des Salzes unter der Luftpumpe verdunsten läfst. Das feste methoxacetsaure Natron zieht Wasser aus der Luft an, und zerfliefst. Es scheint daher nicht mit Wasser verbunden krystallisirbar zu seyn. 0,2313 Grm. des bei 120° C. getrockneten festen Salzes hinterliefsen beim *Glühen* 0,1094 Grm. kohlensauren Natrons, entsprechend

0,06414 Grm. oder 27,73 Proc. Natron. Die Formel $C^6H^5O^5 + NaO$ erfordert 27,79 Proc. Natron.

Methoxacetsaures Ammoniumoxyd. Dieses Salz kann durch Sättigung der reinen Säure oder durch Kochen des Kalk- oder Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak gewonnen werden. Die in dem letzteren Fall filtrirte Lösung kann aber nicht verdunstet werden, ohne dafs sich Ammoniak so weit verflüchtigte, dafs die Lösung wieder sauer reagirt. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet blieb endlich eine feste, strahlig oder nadelig krystallinische, an der Luft schnell Feuchtigkeit anziehende und zerfliefsende Masse, die ohne Zweifel ein saures methoxacetsaures Ammoniumoxyd ist. Ich habe es indessen, weil es so sehr schnell Feuchtigkeit anzieht, nicht näher untersucht.

Das neutrale Salz suchte ich durch Fällen einer Mischung von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit mit dem Hydrat der Methoxacetsäure durch Aether zu gewinnen. Es entstand aber in der ätherischen Flüssigkeit ein syrupartiger Niederschlag, den ich ebenfalls nicht wohl einer quantitativen Untersuchung unterwerfen konnte. Vielleicht ist es möglich, doch ein festes methoxacetsaures Ammoniak zu fällen, wenn man dafür sorgt, dafs in den angewendeten Lösungs- und Fällungsmitteln, so wie in der angewendeten Säure selbst auch die geringste Spur Wasser vermieden wird, was bei dem obigen Versuche wohl nicht vollkommen genug geschehen war.

Methoxacetsaure Kalkerde kann durch Uebersättigen des Methoxacetsäurehydrats mit Kalkmilch, Entfernen des überschüssigen Kalkes durch Hindurchleiten von Kohlensäure, Erhitzen zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure und Filtriren in wässeriger Lösung rein erhalten werden. Dampft man diese Lösung ein, so gelingt es nicht sie in Krystalle überzuführen. Selbst beim langsamsten Verdampfen unter einer Glocke neben Schwefelsäure trocknet sie allmählich zu einer immer dickflüssiger werdenden Flüssigkeit ein, die sich endlich in eine feste, durchsichtige, Rinne

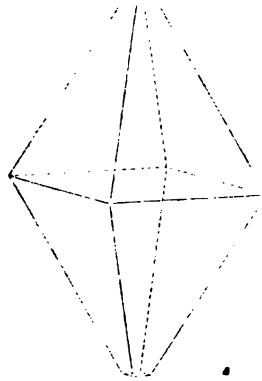
bekommende, gummiartige Masse verwandelt, welche nun erst allmählich undurchsichtig, weifs und krystallinisch wird. So umgewandelt ist das Salz pulverisirbar und liefert ein schneeweifses Pulver, welches noch Wasser enthält. Denn 0,2532 Grm. desselben verloren bei 120 bis 130° C. noch 0,0213 Grm. an Gewicht, entsprechend 8,41 Proc. Ein Gehalt von einem Atom Wasser verlangt 7,6 Proc., von zwei Atomen aber 14,2 Proc. Hiernach scheint es mir wahrscheinlich, dafs die feste durchsichtige gummiartige Masse der Formel $C^6 H^5 O^5 + CaO + 2HO$ gemäfs zusammengesetzt, die krystallisirte aber wasserfrei ist. Dafs die Zusammensetzung des bei 120 bis 130° getrockneten Kalksalzes durch die Formel $C^6 H^5 O^5 + CaO$ ausgedrückt werden kann, dafür lieferte folgender Versuch den Beweis.

0,2315 Grm. desselben hinterliefsen 0,1058 Grm. kohlensaure Kalkerde, d. h. 0,05925 Grm. oder 25,60 Proc. Kalkerde. Obige Formel verlangt 25,69 Proc.

Methoxacetsaure Baryterde. Die Darstellung und die Analysen dieses Salzes sind schon weiter oben erwähnt worden. Es bildet farblose, durchsichtige, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol kaum lösliche prismatische Krystalle, deren Form näher zu untersuchen mir bis jetzt noch unmöglich war, weil mir bis jetzt nur eine so kleine Menge des Salzes zu Gebote stand, dafs ich nur kleine und wenig deutliche Krystalle gewinnen konnte. Ich glaube jedoch, dafs wenn man eine bedeutende Menge dieses Salzes darstellte, es leicht gelingen würde, so grofse Krystalle zu erhalten, um ihre Form vollkommen ausmitteln zu können. Die Krystalle desselben enthalten kein Krystallwasser und bestehen nach der früher schon mitgetheilten Analyse aus $C^6 H^5 O^5 + BaO$.

Methoxacetsaures Zinkoxyd. Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben angegeben worden. Eben so sind die Analysen, durch welche seine Zusammensetzung ausgemittelt ist, schon früher erwähnt worden. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Ersteres nimmt es leicht auf, und beim allmäh-

lichen Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in schönen Krystallen aus, die ihr Krystallwasser, wovon sie zwei Atome enthalten, bei 100° C. leicht vollständig abgeben. Die Krystalle sind farblos und oft vollkommen klar. Die gröfseren aber haben oft trübe Stellen, oder sind auch wohl durch ihre ganze Masse trübe. An diesen fanden sich oft gekrümmte Flächen und Streifungen. Sie gehören dem ein- und einaxigen Systeme an, und ihre Form ist ein spitzes Rhombenoctaëder. Aufser den Flächen des Rhombenoctaëders findet sich noch die grade Endfläche, welche in den ganz klaren Krystallen nur wenig ausgedehnt ist, bei den gröfseren trüben dagegen eine bedeutende Ausdehnung gewinnt und welcher parallel die Krystalle sehr vollkommen spaltbar sind. Die gerade Endfläche ist stets eben, und zeigt keine Streifung, während die Octaëderflächen in den grofsen Krystallen fast stets damit versehen sind.



Die Streifung tritt namentlich parallel der Endfläche des Prismas auf. Der Winkel der Endkanten beträgt 123°19′ und 67° 23′, der der Seitenkanten 146° 43′. Endlich die Winkel, welche die Octaëderflächen mit den Endflächen bilden, sind = 106° 33′. Diese Zahlen sind die Mittelzahlen, welche bei den an acht verschiedenen vorzüglich ausgebildeten Krystallen mittelst des Reflexionsgoniometers ausgeführten zahlreichen Messungen gewonnen worden sind. Die genügende Genauigkeit der Messungen geht daraus hervor, dafs die Summe von 146° 43′ und 2,106° 33′ 359° 49′ beträgt, welche Summe = vier Rechten seyn sollte. Hiernach verhalten sich die drei Axen der Krystalle des methoxacetsauren Zinkoxyds $a:b:c$ wie 0,571 : 1 : 1,655.

Durch einen Versuch habe ich die Löslichkeit des methoxacetsauren Zinkoxyds in Wasser bestimmt. 4,1361 Grm. der in 24 Stunden bei einer Temperatur von 18 bis 19° C.

durch häufiges Schütteln des gepulverten, krystallisirten Salzes mit Wasser bereiteten Lösung, deren Temperatur schliefslich = 18°,4 C. betrug, hinterliefsen 0,7752 Grm. des bei 110° C. getrockneten, also wasserfreien Salzes. 100 Theile Wasser von 18°,4 C. lösen also 23,06 Theile des wasserfreien, aber 27,42 Theile des krystallisirten Salzes auf.

Methoxacetsaures Kupferoxyd. Auch die Darstellungsweise, sowie die Analyse dieses Salzes habe ich schon früher angeführt. Es bildet grünlich blaue, prismatische Krystalle, die vollkommen durchsichtig sind, das Licht sehr lebhaft reflectiren, und in Wasser leicht löslich sind. Auch Alkohol löst sie auf. Die Winkel der Krystalle konnten mittelst des Reflexionsgoniometers nicht gemessen werden, weil die Flächen ein klein wenig gebogen erscheinen, daher kein scharfes Bild geben. Die Winkelbestimmungen konnten nur bei den gröfseren Krystallen mittelst des Anlegegoniometers geschehen. Danach erscheinen die Krystalle als schiefe rhombische Prismen. Die schiefe Endfläche ist auf der stumpfen Seitenkante gerade aufgesetzt unter einem nur unbedeutend von dem Rechten abweichenden Winkel. Die Winkel mit den Seitenflächen betragen nach den Messungen mit dem Anlegegoniometer ungefähr 84 bis 86° und 94° bis 96°. Die Winkel, welche die Prismenflächen mit einander bilden, konnten ebenfalls nicht genau gemessen werden. Sie betrugen um 110° und 70°. Die Messungen, selbst die mit dem Reflexionsgoniometer, schwankten zwischen 68° und 73°, so wie zwischen 109° und 111°. Aufser der schiefen Endfläche findet sich noch ein schiefes Prisma, dessen Flächen die schiefe Endfläche in Kanten schneidet, die der schiefen Diagonale der Endfläche parallel sind. Von diesen Flächen habe ich nur die eine, die am oberen Ende auf der rechten Seite liegt, beobachtet. Welche Art Flächen am untern Ende liegen, kann ich nicht angeben, da die Krystalle mit dem anderen Ende aufgewachsen waren.

Die Zusammensetzung der Krystalle dieses Salzes wird,

wie aus den früher angegebenen Analysen hervorgeht, durch die Formel $C^6 H^5 O^5 + CuO + 2HO$ ausgedrückt.

Methoxacetsaures Bleioxyd erhält man, wenn man eine wässerige Lösung der Methoxacetsäure auf kohlensaures Bleioxyd giefst. Es entwickelt sich sofort Kohlensäure, und durch Kochen kann man die Säure leicht mit Bleioxyd sättigen. Man filtrirt die Lösung von dem nicht gelösten, überschüssigen kohlensauren Bleioxyd ab und dampft sie ein, Die Verdampfung liefs ich neben Schwefelsäure im Vacuum geschehen, wobei die Lösung allmählich zu einem Syrup eintrocknete, der schliefslich, als das Gefäfs mit demselben an die Luft gebracht und dessen Inhalt mit einem Platinspatel berührt wurde, zu einer festen, weifsen, strahlig krystallinischen, ganz dem Wawellit ähnlichen Masse gestand. Das methoxacetsaure Bleioxyd löst sich in Wasser sehr leicht auf. In Alkohol ist es auch auflöslich. Selbst absoluter Alkohol löst es in der Wärme ziemlich leicht auf. Die Lösung setzt aber einen grofsen Theil desselben in der Kälte wieder ab in Form kleiner Krystallflitterchen, welche mit der Flüssigkeit geschüttelt sich in derselben mit schillerndem Glanze vertheilen. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als äufserst zarte Blättchen, deren Form nicht näher erkannt werden konnte. Die filtrirte Alkohollösung giebt mit Aether versetzt eine weifse milchähnliche Trübung. Nach längerer Zeit sondern sich ebenfalls jene zarten Krystallblättchen aus, die in diesem Falle etwas gröfser sind und unter dem Mikroskope meist ähnlich wie die Figur erscheinen, welche entsteht, wenn zwei Kreise von gleichem Radius sich nicht ganz decken. Sie erscheinen also Ellipsenähnlich an beiden Enden aber einen sehr stumpfen Winkel bildend, der übrigens oft auch gerade abgestumpft ist.

0,3954 Grm. des noch syrupartigen Rückstandes der unter der Luftpumpe verdunsteten Lösung des Bleisalzes wurden, ehe er fest geworden war, also noch im wasserhaltigen Zustande in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht und bei 110° vollkommen getrocknet. Es blieben 0,3687 Grm.

trockner Substanz zurück. Der Verlust beträgt nur 6,75 Proc. Wären zwei Atome Wasser in dem Salze, so hätte der Verlust 8,5 Proc. betragen müssen. Der Syrup enthält aber entschieden noch Wasser, worin das Bleisalz eben gelöst war. Deshalb darf wohl angenommen werden, dafs das feste Bleisalz wasserfrei ist.

Die 0,3687 Grm. der trocknen Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,1223 Grm. Bleioxyd und 0,0854 Grm. Blei, entsprechend 0,2143 Grm. oder 58,12 Proc. Bleioxyd. Die Rechnung nach der Formel $C^6 H^5 O^5 + PbO$ erfordert 57,94 Proc.

Methoxacetsaures Silberoxyd. Mischt man eine concentrirte Lösung von methoxacetsaurem Natron mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich sogleich ein weifses Salz krystallinisch aus, das sich aber mit der Zeit am Licht bräunt und endlich schwärzt; namentlich wenn die Mischung gekocht wird. In diesem Falle scheidet sich eine bedeutende Menge metallinischen Silbers aus. Diese Reduction scheint aber durch die Gegenwart überschüssigen Silbersalzes veranlafst zu seyn. Denn wenn man den erzeugten weifsen krystallinischen Niederschlag auf einem Filtrum sammelt, einmal mit Wasser abwäscht, und nun scharf auspreſst, so kann man das ausgeprefste Salz in wenig heifsen Wassers lösen und aus der filtrirten erkaltenden Flüssigkeit setzt sich dann ein weifses Salz ab, das sich nicht mehr so leicht schwärzt. Es kann wieder auf einem Filtrum gesammelt, einmal mit Wasser gewaschen und geprefst werden. So erhält man das reine methoxacetsaure Silberoxyd.

Dieses Salz bildet lange aber zarte, etwas flache, nadelförmige Krystalle, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, aber doch leichter lösen, als essigsaures Silberoxyd. In heifsem Wasser lösen sie sich leicht auf. Sie enthalten über Schwefelsäure getrocknet kein Wasser. Bei einer Temperatur aber von 110° C. können sie ohne beginnende Zersetzung nicht getrocknet werden. Sie färben sich da-

durch gelb und braun und verlieren dabei an Gewicht. Sie schmelzen aber nicht bei dieser Temperatur.

0,318 Grm. des lufttrocknen, über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht verlierenden Salzes verloren bei 110° innerhalb einer halben Stunde 0,003 Grm. an Gewicht, wobei aber Bräunung also Zersetzung eingetreten war. Beim Glühen hinterblieben 0,174 Grm. Silber. Diefs beträgt (berechnet auf die über Schwefelsäure getrocknete Substanz) 54,72 Proc. Die Rechnung nach der Formel $C^6 H^5 O^5 + AgO$ verlangt 54,82 Proc. Sie drückt daher die Zusammensetzung dieses Salzes aus.

Weiter oben hatte ich schon die Nichtidentität der Methoxacetsäure mit der Milchsäure ausgesprochen. Die vorstehende Untersuchung der Salze derselben liefert noch eine grofse Menge Beweise für diese Behauptung. Dahin gehört die aufserordentliche Krystallisirbarkeit des Kalisalzes, die Krystallisirbarkeit des Barytsalzes, die Unfähigkeit des Kalksalzes zu krystallisiren und seine Leichtlöslichkeit in Wasser, endlich der Umstand, dafs das Silbersalz ohne Wasser krystallisirt und bei 100° C. nicht schmilzt, und andere.

Einwirkung des Natriumäthylats auf Monochloressigsäure (Bildung der Aethoxacetsäure).

Die Aethoxacetsäure suchte ich genau auf dieselbe Weise darzustellen, wie die Methoxacetsäure. Ich setzte nur an Stelle des Methylalkohols den gewöhnlichen Alkohol.

28 Grm. Natrium wurden allmählich in 280 Grm. absoluten Alkohols gebracht, und zuletzt die Einwirkung durch Wärme unterstützt. Nach geschehener Auflösung wurde die Mischung abgekühlt und nun allmählich 50 Grm. Monochloressigsäure eingetragen. Jede neu eingetragene Portion derselben veranlafste ein heftiges Zischen und Poltern. Schliefslich wurde von der Mischung, nachdem sie längere Zeit gekocht worden war, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand bis zu einer Temperatur von 100 bis 110° C. erhitzt.

Die wässerige Lösung desselben übersättigte ich nun schwach mit Salzsäure, filtrirte den entstandenen geringen, flockigen Niederschlag (offenbar durch Einwirkung des Natronhydrats auf den Alkohol bedingt) ab, und übersättigte nun nochmals schwach mit kohlensaurem Natron. Die schwach bräunlichgefärbte Flüssigkeit ward wieder eingedampft und mit verdünntem Alkohol extrahirt, wobei nur Chlornatrium zurückblieb. Zur Abscheidung von noch mehr dieses Salzes dampfte ich die Lösung nochmals ein und extrahirte den Rückstand mit stärkerem Alkohol, wobei wieder nur Chlornatrium ungelöst blieb.

Die Alkohollösung hinterliefs nochmals verdunstet 56 Grm. Rückstand, der in der Hoffnung ein krystallisirbares Zinksalz zu erhalten in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 70 Grm. krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyds versetzt wurde. Die Lösung dampfte ich ein, und extrahirte sie mit verdünntem kochenden Alkohol, wobei nur Anorganisches zurückblieb. Beim Erkalten der Lösung setzte sich nichts ab. Sie wurde daher zunächst untersucht, ob noch Natronsalz darin enthalten war. Diefs fand sich in der That, denn beim Verbrennen einer Probe hinterblieb eine stark alkalisch reagirende Asche. Deshalb verdunstete ich den Alkohol nochmals, löste den Rückstand in Wasser, filtrirte die geringe Menge sich bildenden flockigen Niederschlags ab, fügte eine Lösung von 30 Grm. schwefelsauren Zinkoxyds hinzu, und dampfte die Mischung wieder zur Trockne ein. Den Rückstand extrahirte ich mit heifsem Alkohol, filtrirte aber erst nach dem Erkalten der Lösung, und dampfte nochmals ein. Dabei blieb eine gelbe syrupartige Masse zurück, die endlich gummiartige Beschaffenheit annahm. Beim Einäschern einer Probe derselben bleib nun eine nicht mehr alkalisch reagirende zumeist aus Zinkoxyd bestehende Asche zurück.

Die Versuche, aus diesem Zinksalz durch Lösen in heifsem Wasser und Erkaltenlassen Krystalle zu erzeugen, blieben durchaus erfolglos. Ebenso entstanden durch freiwilliges Verdunsten einer ziemlich concentrirten Lösung des-

selben keine Krystalle. Es blieb nur eine dicke syrupartige Masse zurück.

Da nun der Versuch durch Krystallisation des Zinksalzes die Aethoxacetsäure zu reinigen nicht gelungen war, so löste ich die ganze Menge des Zinksalzes in Wasser, und leitete durch die Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas, bis alles Zink als Schwefelzink gefällt war. Die schwach gelblich gefärbte filtrirte Flüssigkeit reagirte stark sauer. Ein Theil derselben wurde der Destillation unterworfen, wobei zuerst ein saures Wasser überging. Später steigerte sich der Kochpunkt allmählich bis etwa 190° C., bei welcher Temperatur eine sauer riechende farblose Flüssigkeit überging. Zuletzt schwärzte sich der Rückstand in der Retorte. Er enthielt noch unorganische Substanz.

Ein Theil des erhaltenen Destillats ward mit Barythydrat gesättigt, und nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure die filtrirte Flüssigkeit verdunstet. Als sie syrupdick geworden war, schieden sich daraus nach längerem Stehen kleine äufserst zarte Krystallblättchen aus, die wegen ihrer grofsen Löslichkeit nicht mit Wasser abgespült werden konnten. Auch durch Auspressen liefsen sie sich nicht reinigen, weil die Mutterlauge einen viel zu dicken Syrup bildete.

In der Hoffnung, sie möchten neben äthoxacetsaurem Baryt nur höchstens Chlorbarium enthalten, verwendete ich eine Probe der nicht weiter gereinigten Krystalle zur Bestimmung der Quantität des beim Glühen zurückbleibenden kohlensauren Baryts und Chlorbariums.

0,2586 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz verloren bei 150° C. nichts mehr an Gewicht. Beim Verbrennen hinterblieben 0,1538 Grm. neutral reagirender Asche, aus welcher durch Praecipitation der salpetersauren Lösung mittelst salpetersauren Silberoxyds 0,0120 Grm. Chlorsilber erhalten wurden. Es waren also sowohl in dieser Asche als in der bei 150° C. getrockneten Substanz 0,0087 Grm. Chlorbaryum enthalten 0,2499 Grm. der von Chlorbaryum freien Substanz lieferten also 0,1451 Grm. kohlensauren Ba-

ryt, entsprechend 0,11269 Grm. oder 45,10 Proc. Baryt. Die Formel $C^8 H^7 O^5 + BaO$ erfordert 44,61 Proc.

Da auf diese Weise es zu gelingen schien, ein reines Barytsalz der Aethoxacetsäure zu gewinnen, so unterwarf ich die ganze Menge der wässerigen Lösung der noch unreinen Säure der Destillation, zunächst jedoch nur, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit 110° C. geworden war. Das erhaltene wässerige, sauer reagirende Destillat ward mit Barythydrat gesättigt und nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure eingedampft. Der Rückstand enthielt aufser dem organischen Barytsalz noch Chlorbaryum, welches durch Lösen in Alkohol nicht vollständig entfernt werden konnte. Deshalb löste ich das Salz nochmals in Wasser und setzte so viel einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd hinzu, bis fernerer Zusatz desselben keinen Niederschlag mehr gab und auch Salzsäure die Flüssigkeit nicht mehr trübte. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit war farblos. Ich dampfte sie zur Trockne ein, und fällte die alkoholische Lösung des Rückstandes durch Aether. Der entstandene perlmutterglänzende krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgeprefst. Die Analysen desselben gaben den Beweis, dafs er noch nicht reines äthoxacetsaures Salz war.

0,2386 Grm. des lufttrocknen Salzes wogen bei 105° C. getrocknet 0,2376 Grm. und hinterliefsen geglüht 0,1404 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,1090 Grm. oder 45,68 Proc. Baryt.

0,2185 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1306 Grm. kohlensauren Baryt, enthielten also 0,1014 Grm. Baryt, d. h. 46,41 Proc. Die Rechnung verlangt 44,61 Proc. Baryt.

Ich versuchte nun das Salz durch partielle Fällung mittelst Aether zu reinigen. Zu dem Zweck löste ich es in möglichst wenig Wasser, setzte das sechsfache Volum absoluten Alkohols hinzu, und dann so wenig Aether, dafs sich nur eine unbedeutende Quantität des Barytsalzes ausscheiden konnte. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich eine Menge

rhombischer Tafeln von äufserster Zartheit aber hinreichender Gröfse ausgeschieden, um die Winkel des Rhombus unter dem Mikroskope messen zu können. Sie betrugen im Mittel von je 12 sich sehr nähernden Messungen 75° 5′ und 104° 55′. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Aether, der mit etwas Alkohol versetzt war, gewaschen, ausgeprefst und ihr Barytgehalt bestimmt, der nur wenig gröfser war, als er vorher gefunden war, nämlich = 57,25 Proc. Auch als dieses Salz in absolutem Alkohol kochend gelöst worden war, wobei ein Theil desselben ungelöst zurückblieb, und die Lösung nun durch Aether präcipitirt wurde, entstand ein 47,20 Proc. Baryt enthaltender Niederschlag. Durch Fällung der von dem zuerst durch wenig Aether erhaltenen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit mittelst mehr Aether gelang es ebenfalls nicht reinen äthoxacetsauren Baryt zu gewinnen.

Deshalb mufste ich mich nach einer anderen Reinigungmethode umsehen. Zu dem Ende vereinigte ich zunächst die ganze Menge des aus der destillirten Säure gewonnenen chlorfreien Barytsalzes, löste es in Wasser, und überliefs die Lösung mehrere Wochen sich selbst.

Nach sechs Wochen hatten sich krystallinische Krusten eines Salzes gebildet, welche sich in einer syrupdicken Flüssigkeit befanden. Sie erschienen vollkommen farblos. Um sie zu reinigen, liefs ich die syrupartige Flüssigkeit abtropfen, und da diese sich durch absoluten Alkohol nicht trübte, so wusch ich die Krystalle damit aus. Sie wurden darauf getrocknet und der nähern Untersuchung und Analyse unterworfen.

Der äthoxacetsaure Baryt ist ein sehr leicht in Wasser lösliches, damit eine syrupdicke Lösung bildendes, farbloses, und in kleinen Krystallchen anschiefsendes, in Alkohol, selbst absolutem, lösliches Salz. Letzterer löst es nur schwer, aber doch weit leichter als den methoxacetsauren Baryt, so dafs Aether aus der Lösung noch eine kleine Menge in Form eines perlmutterglänzenden Niederschlages fällt, der unter dem Mikroskope als äufserst kleine feine Blättchen erscheint

deren Form theils wegen ihrer Kleinheit, theils aber deswegen nicht erkannt werden konnten, weil sie stets zu mehreren verwaschen waren.

Eine concentrirte Lösung desselben wird durch eine ebenfalls concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt. Der Niederschlag erscheint flockig, und färbt sich bald gelb. In der Wärme löst sich das gefällte äthoxacetsaure Silberoxyd wieder auf, wobei aber die Lösung sich bräunt und endlich durch Abscheidung von etwas Silber schwärzt. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten weifse, äufserst feine, concentrisch gruppirte Nädelchen ab, die selbst unter dem Mikroskope nur schwer als solche erkannt werden können. Auch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die concentrirte Lösung von äthoxacetsaurem Baryt mit weifser Farbe. Der Niederschlag wird durch Kochen grau und erscheint nach dem Wiedererkalten der Flüssigkeit unter dem Mikroskop als ein Gemisch von Quecksilbertröpfchen mit einem amorphen Pulver.

Andere Metalloxydsalze geben mit äthoxacetsaurem Baryt keine Niederschläge.

Bei seiner Auflösuug in Wasser zeigt der äthoxacetsaure Baryt eine eigenthümliche Erscheinung. Die Theilchen desselben nämlich, welche zufällig auf der Oberfläche des Wassers bleiben und nicht untersinken, gerathen dadurch in ein heftiges Hin- und Herbewegen, das bis zur Vollendung der Lösung andauert. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser, denn bei 100° getrocknet verlieren die lufttrocknen Krystalle nichts an Gewicht.

I. 0,348 Grm. derselben hinterliefsen geglüht 0,1997 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,1551 Grm. oder 44,57 Proc. Baryterde.

II. 0,4327 Grm. lieferten im Schiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt 0,3762 Grm. Kohlensäure, 0,1616 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0015 Grm. Kohle und 0,2479 Grm. kohlensaurer Baryt. Hiernach enthält das Salz 0,1192 Grm. oder 27,55 Proc. Kohlenstoff, 0,01796 Grm. oder 4,15 Proc. Wasserstoff und 44,50 Proc. Baryterde.

III. 0,4100 Grm. gaben auf dieselbe Weise 0,3615 Grm. Kohlensäure und 0,1524 Grm. Wasser, während im Schiffchen zurückblieben 0,001 Grm. Kohle und 0,2358 Grm. kohlensaurer Baryt. Hieraus folgt, dafs das Salz 0,11396 Grm. oder 27,80 Proc. Kohlenstoff, 0,01693 Grm. oder 4,13 Proc. Wasserstoff und 0,1831 Grm. oder 44,66 Proc. Baryterde enthält.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des äthoxacetsauren Baryts:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	27,55	27,80	28,99	8 C
Wasserstoff	—	4,15	4,13	4,08	7 H
Sauerstoff	—	23,80	23,41	23,32	5 O
Baryterde	44,57	44,50	44,66	44,61	1 Ba O
		100	100	100	

Hiernach ist der äthoxacetsaure Baryt der Formel $C^8H^7O^5 + BaO$ gemäfs zusammengesetzt, und der Aethoxacetsäure selbst mufs daher die Formel $C^8H^7O^5 + HO$ zugeschrieben werden. Ihre rationelle Formel aber ist, wie man aus der Analogie mit der Methoxacetsäure schliefsen kann:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \Big\} O^2.$$

Da dieses Barytsalz aus der destillirten Säure gewonnen worden ist, so ist auch die Aethoxacetsäure destillirbar. Weil ich aber bis jetzt die Eigenschaften derselben in vollkommen reinem Zustande noch nicht studirt habe, so kann ich Genaueres über dieselben noch nicht angeben.

Für jetzt habe ich mich begnügt, nur die Zusammensetzung des reinen Barytsalzes der Aethoxacetsäure zu ermitteln. Es bleibt mir noch übrig, was ich mir für später vorbehalte, wie das Hydrat der Säure so die übrigen Verbindungen derselben näher zu untersuchen. Ehe ich jedoch zu der Amoxacetsäure übergehe, sey es mir erlaubt, noch die Methode kurz anzugeben, nach welcher es den vorstehenden Versuchen gemäfs am leichtesten gelingen mufs, die Aethoxacetsäure im reinen Zustande darzustellen.

Zu dem Ende bringt man Natrium in das zehnfache Gewicht vollkommen absoluten Alkohols und vollendet die Bildung des Natriumalkoholats durch Wärme. Darauf trägt man nach und nach 1,8 Theile krystallisirte Monochloressigsäure ein, und erhitzt die Mischung 5 bis 6 Stunden lang bis zum Kochen des Alkohols, indem man Sorge trägt, dafs sich die sich bildenden Alkoholdämpfe wieder verdichten, so dafs sie in die Mischung zurückfliefsen. Dann destillirt man den Alkohol ab, und erhitzt den Rückstand noch einige Stunden auf 100° C.

Die so getrocknete Masse zieht man mit kochendem Alkohol aus, dampft den Alkohol ab, und setzt zu 7 Theilen des Rückstandes, den man in Wasser gelöst hat, eine Lösung von 12 Theilen krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyds, dampft die Mischung nochmals zur Trockne ein und zieht den Rückstand wieder mit Alkohol aus. Die wieder verdunstete Alkohollösung wird nochmals vom Alkohol durch Verdunsten befreit, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die durch Filtriren erhaltene Lösung der unreinen Aethoxacetsäure wird der Destillation unterworfen, und so viel als möglich abdestillirt. Das Destillat wird mit Baryt übersättigt, mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat durch genaue Fällung mit schwefelsaurem Silberoxyd von dem Chlor vollkommen befreit. Die nun erhaltene Lösung dampft man zum Syrup ein, läfst krystallisiren und wäscht die Krystalle mit absolutem Alkohol aus. Aus diesen Krystallen des reinen äthoxacetsauren Baryts kann die freie Säure durch genaue Fällung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden, und aus dieser Säure lassen sich dann die Salze der Aethoxacetsäure im reinen Zustande darstellen.

Einwirkung des Natriumamylats auf Monochloressigsäure. (Bildung der Amoxacetsäure).

Zur Darstellung dieser Säure brachte ich in 150 Grm. bei 132° C. kochenden, gänzlich wasserfreien Amylalkohols 14 Grm. Natrium. Die Einwirkung unterstützte ich zuletzt

durch Wärme. Beim Erkalten der Lösung des Natriumamylats in dem überschüssigen Amylalkohol erstarrte sie. Auf diese erstarrte Masse brachte ich 25 Grm. Monochloressigsäure, welche, eben weil sie fest war, nur langsam darauf einwirkte, aber dessenungeachtet Wärmeentwickelung veranlafste. Die Mischung wurde nun längere Zeit bis 130° C. erhitzt. Dabei schied sich ein weifses Salz aus, das, als es mit Amylalkohol gewaschen worden war, sich als reines Chlornatrium erwies.

Der filtrirte Amylalkohol, der das Natronsalz der neuen Säure aufgelöst enthalten mufste, wurde mehrfach mit Wasser geschüttelt, und die wässerigen Lösungen von dem Amylalkohol durch einen Scheidetrichter gesondert. Dieser wurde bis auf einen geringen Rückstand so lange abdestillirt, als die Temperatur der kochenden Flüssigkeit nicht über 135°C. stieg. Dieser Rückstand und die wässerigen Flüssigkeiten wurden im Wasserbade verdunstet, wobei ein fester nicht krystallinischer Rückstand blieb, der in Alkohol gelöst wurde, wobei noch eine kleine Menge Chlornatrium zurückblieb. Die klar filtrirte Flüssigkeit ward eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Lösung mit einer Lösung von 50 Grm. schwefelsauren Zinkoxyds versetzt. Dabei entstand in der wässerigen Flüssigkeit ein syrupartiger gelbgefärbter Bodensatz. Die Mischung ward im Wasserbade abgedampft, und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, wobei ein Salz ungelöst blieb, das sich beim Erhitzen nicht schwärzte, also nur aus unorganischen Substanzen bestand.

Einige Tropfen der alkoholischen Lösung hinterliefsen geglüht noch eine alkalisch reagirende Asche. Deshalb ward sie in eine grofse Menge kochenden Wassers gegossen, und die trübe, erkaltete Flüssigkeit filtrirt. Diese wurde nach Zusatz von 10 Grm. schwefelsauren Zinkoxyds eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, wobei nur unorganische Substanz zurückblieb. Beim Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit blieb eine syrupartige Masse zurück, die nun alkalifrei war, denn beim Einäschern einer Probe

derselben blieb eine nicht mehr alkalisch reagirende Asche zurück.

Das so gewonnene Zinksalz in Krystalle überzuführen gelang nicht. Weder aus der Alkohollösung noch aus der in Wasser, worin es übrigens nur schwerlöslich ist, schied es sich in solchen aus. In allen Fällen wurde es als eine dicke syrupartige Masse erhalten. Ich suchte es daher dadurch zu reinigen, dafs ich die alkoholische Lösung in Wasser gofs. Den dadurch entstandenen Niederschlag liefs ich sich als Syrup auf dem Boden des Gefäfses ansammeln, worauf er nach Entfernung der klaren wässerigen Flüssigkeit mehrfach mit Wasser abgewaschen wurde. Die wässerige Lösung dampfte ich ein, bis sich wieder ein syrupartiger Bodensatz bildete, der auf dieselbe Weise gewaschen wurde, und diese Operation wiederholte ich mit der wässerigen Flüssigkeit so oft, als noch daraus wesentliche Mengen dieses Syrups abgeschieden werden konnten. Dieselbe Reinigungsoperation wurde dann mit der ganzen Menge des gesammelten Zinksalzes noch einmal wiederholt.

Das so gereinigte Zinksalz ward in Alkohol gelöst und Wasser hinzugesetzt, wobei ein geringer auch auf Zusatz von mehr Alkohol nicht wieder verschwindender, klebriger Bodensatz entstand, der von der Lösung durch Filtration getrennt wurde.

Die Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen voluminösen, weifsen Niederschlag, der in Salpetersäure bis auf eine geringe Opalisirung löslich, und auch in Wasser und Alkohol nicht unlöslich war, daher beim Auswaschen sich in Menge auflöste. Wäscht man ihn aber mit Alkohol, so kann er vom Zink gänzlich befreit werden. Chlorbaryum und Quecksilberchlorid sowohl, als essigsaures Bleioxyd erzeugen darin in Alkohol lösliche weifse Niederschläge. Auch salpetersaures Quecksilberoxydul schlägt sie weifs, amorph nieder.

Die alkoholhaltige wässerige Lösung des Zinksalzes wurde nun durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und der *Niederschlag* mit Alkohol gewaschen. Auf Zusatz von Was-

ser schied sich aus der sehr unangenehm nach Mercaptan riechenden Flüssigkeit ein ölartiger Körper aus, der durch einen Scheidetrichter getrennt wurde.

Die wässerige noch Alkohol enthaltende Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, wobei sich bald noch mehr des Oels ausschied, welches wiederum durch den Scheidetrichter gesondert wurde. Dieselbe Operation ward dann noch einmal wiederholt.

Die bei diesen Destillationen übergegangene Flüssigkeit reagirte stark sauer. Sie wurde mit Barythydrat übersättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, und die wässerige Flüssigkeit verdunstet. Der abgeschiedene kohlensaure Baryt enthielt noch etwas des Barytsalzes der neuen Säure. Er wurde daher mit vielem Wasser ausgekocht, und die beiden erhaltenen klaren Lösungen des Barytsalzes im Wasserbade verdunstet. Dabei schied sich namentlich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine klebrige, schmierige, weifse Substanz aus, welche nachdem sie im Wasserbade vom Wasser vollkommen befreit und dadurch erhärtet war, sich als der reine amoxacetsaure Baryt auswies. Dieses Salz ist nicht krystallisirbar. Selbst wenn seine alkoholische Lösung (auch in Alkohol ist es löslich) allmählich an der Luft verdunstet, so kann an dem Rückstand kaum krystallinische Structur entdeckt werden. Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2292 Grm. der bei 115° C. getrockneten feinst gepulverten Substanz hinterliefsen geglüht 0,1051 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,08163 Grm. d. h. 35,61 Proc. Baryt.

II. 0,2491 Grm. derselben lieferten 0,3293 Grm. Kohlensäure, 0,1372 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1153 Grm. Substanz, die aus 0,1151 Grm. neutralem kohlensauren Baryt und 0,0002 Grm. Kohlenstoff bestand. Diefs entspricht 0,09702 Grm. oder 38,95 Proc. Kohlenstoff, 0,01524 Grm. oder 6,12 Proc. Wasserstoff und 0,0894 Grm. oder 35,89 Proc. Baryterde.

III. 0,3424 Grm. gaben 0,1575 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,12232 Grm. oder 35,72 Proc. Baryterde.

IV. Aus 0,2664 Grm. erhielt ich 0,3504 Grm. Kohlensäure, 0,1441 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,001 Grm. Kohle und 0,1227 Grm. kohlensaurer Baryt. Diefs entspricht 0,10404 Grm. oder 39,05 Proc. Kohlenstoff, 0,01601 Grm. oder 6,01 Proc. Wasserstoff und 0,0953 Grm. oder 35,77 Proc. Baryterde.

Aus diesen Analysen folgt folgende Zusammensetzung des amoxacetsauren Baryts:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet	
Kohlenstoff	—	38,95	—	39,05	39,34	14 C
Wasserstoff	—	6,12	—	6,01	6,09	13 H
Sauerstoff	—	19,04	—	19,17	18,74	5 O
Baryterde	35,75	35,89	35,72	35,77	35,83	1 BaO
		100.		100.	100.	

Hiernach ist die Formel des amoxacetsauren Baryts $C^{14}H^{13}O^5 + BaO$ und die des Hydrats der Amoxacetsäure $= C^{14}H^{13}O^5 + HO$, oder ihre rationelle Formel der der Methoxacetsäure analog gleich: $\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \Big\} O^2$.

Die ölige Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation der alkoholhaltigen wässerigen Lösung der durch Schwefelwasserstoff aus dem Zinksalz abgeschiedenen freien Säure ausgeschieden hatte, wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von der darunter befindlichen wässerigen, welche neben noch einer kleinen Quantität des Oels eine sehr kleine Menge beim Verbrennen etwas Asche hinterlassender organischer Substanz enthielt, getrennt, mit Thierkohle behandelt, und der Aether abdestillirt. Der Rückstand war immer noch gelbbraun gefärbt. Er wurde unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdunstet, wobei die ölartige Substanz nicht fest wurde. Darauf unterwarf ich sie der Destillation. Nun ging zuerst noch etwas Wasser über. Dann stieg der Kochpunkt allmählich, bis er bei 235° constant wurde. Bei 235° bis 240° C. ging der gröfste

Theil der Flüssigkeit über. Zwischen diesen Temperaturen liegt also ohne Zweifel der Kochpunkt der reinen Amoxacetsäure. Im Rückstande blieb eine kleine Menge braunschwarz gefärbte Flüssigkeit, in der sich noch etwas unorganische Substanz befand, die also wohl noch eine geringe Menge eines amoxacetsauren Salzes enthielt.

Das gewonnene Destillat war entschieden noch nicht ganz rein. Es hatte einen schwachen Fruchtgeruch. Wahrscheinlich hatte sich etwas des Amoxacetsäureäthers dadurch gebildet, dafs die Zersetzung des Zinksalzes durch Schwefelwasserstoff nur in einer alkoholhaltigen Flüssigkeit geschehen konnte. Da ich jedoch das erste, noch wasserhaltige Destillat für sich aufgefangen und die Vorlage erst gewechselt hatte, als sogar eine bedeutende Menge der öligen Flüssigkeit übergegangen war, so mufs das letzte Destillat ziemlich reine Amoxacetsäure gewesen seyn.

So dargestellt bildet sie ein kaum gelblich gefärbtes, nicht gerade dünnflüssiges Liquidum, das sich in vielem Wasser löst, aber mit wenig Wasser gemischt auf demselben schwimmt, indem es selbst etwas Wasser aufnimmt. Mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnifs mischbar. Auf dem Platinlöffel an der Luft erhitzt, entzünden sich seine Dämpfe und brennen mit leuchtender aber nicht rufsender Flamme, ohne Rückstand zu lassen.

Aus dieser destillirten Amoxacetsäure habe ich das Kali und Natronsalz derselben dargestellt, indem ich sie theils mit kohlensaurem, theils mit kaustischem Alkali übersättigte, im letzteren Falle mit Kohlensäure behandelte, im Wasserbade zur Trockne brachte und nun mit absolutem Alkohol auszog. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels blieben diese Salze zurück. Beide sind sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich. Ersteres bildet keine Krystalle, sondern trocknet zu einem dicken Syrup ein, der nach längerem Stehen an der Luft endlich zu einer wawellitartig strahlig krystallinischen Masse gesteht. Das Kalisalz, das bei allmählichem Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure in Form einer nadelig krystallinischen

Masse zurückbleibt, benutzte ich zu folgenden Reactionsversuchen.

Mit *schwefelsaurer Talkerde* giebt eine concentrirte Lösung desselben einen geringen flockigen Niederschlag, der weder durch Zusatz von Salmiaklösung noch durch Kochen der Mischung verschwindet, dadurch aber feinkörnige Beschaffenheit annimmt. Selbst unter dem Mikroskop erscheint dieser Niederschlag völlig structurlos.

Chlorcalcium erzeugt darin einen dicken, weifsen Niederschlag, der pulverig erscheint, in der Hitze aber zusammenklebt. Die gekochte Flüssigkeit setzt beim Erkalten nur wenig des Salzes in fester Form ab. Unter dem Mikroskop erscheint diefs in Form kleiner kugeliger Körner, wovon oft mehrere zusammengeklebt sind. Aufserdem sieht man nur einige wenige äufserst zarte und kurze nadelförmige Krystallchen.

Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt das amoxacetsaure Kali im ersten Moment mit weifser Farbe nieder. Der Niederschlag wird aber bald gelblich. Kocht man dann die Flüssigkeit, so ballt er zu einer braunen klebrigen Masse zusammen. Beim Erkalten der kochenden Lösung scheiden sich kleine kugelige Körnchen aus.

Schwefelsaures Manganoxydul erzeugt darin einen weifsen Niederschlag, der sich zu ölartigen, dickflüssigen Tropfen vereinigt. Im Kochen löst sich dieser Niederschlag nicht auf, und beim Erkalten der Lösung setzen sich keine Krystalle ab, wohl aber eine kleine Menge eines flockigen bräunlichen Niederschlags, der unter dem Mikroskop vollkommen amorph erscheint und wohl aus Manganoxydhydrat besteht.

Kupferchlorid fällt die concentrirte Lösung des amoxacetsauren Kalis bläulich weifs. Der Niederschlag erscheint pulverig und fliefst beim Kochen mit vielem Wasser nicht vollständig zu einer Flüssigkeit zusammen, vereinigt sich aber zu zusammengeballten Massen. Die erkaltende Lösung setzt voluminöse feine, blafs blaue Nadeln ab, die unter dem Mikroskop leicht als etwas platt gedrückte, prisma-

tische Krystalle erkannt werden können, die durch mehrere Flächen zugespitzt sind.

Auch *Quecksilberchlorid* fällt die Lösung des genannten Salzes, aber mit weifser Farbe. In der Kälte entsteht nur eine Trübung. Kocht man die Mischung dann, so bildet sich ein Niederschlag, der sich nach einiger Zeit noch vermehrt und ein weifses Pulver bildet. Unter dem Mikroskop erscheint er in Form kleiner Körnchen, unter denen aber auch hier und da äufserst feine und kleine Nädelchen bemerkt werden können.

Wie sich lösliche amoxacetsaure Salze gegen lösliche Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze verhalten, ist schon weiter oben erwähnt worden.

Hiernach scheint das Kupfersalz besonders geeignet, um die Amoxacetsäure in reinem Zustande darzustellen. Man braucht nur die durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Natriumamylat gewonnene Masse zuerst, wie oben erwähnt, von dem Amylalkohol zu befreien, sie dann in Wasser zu lösen, und mit Kupferchlorid zu fällen. Den ausgeprefsten Niederschlag hat man nur durch Kochen mit vielem Wasser und Filtriren der kochenden Lösung umzukrystallisiren, und dann durch eine Säure zu zersetzen, wobei sich die Amoxacetsäure ölartig abscheiden mufs.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VI. *Beitrag zur Kenntnifs des Verwesungsprozesses; von H. Karsten in Berlin.*

1. Ueber die Einwirkung des Sauerstoffes auf stickstofffreie organische Körper.

Seitdem Ingenhoufs (1788) auf die Absorption des Sauerstoffes durch die Ackerde aufmerksam machte und Saussure später nachwies, dafs dieser Sauerstoff als Kohlensäure der Luft wieder zurückgegeben werde, sind vielfach Versuche über diese Oxydationsprocesse organischer Körper angestellt, als deren Ergebnifs die Beständigkeit der reinen organischen Verbindungen angenommen wurde, besonders derjenigen, die keinen Stickstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten.

Den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, so wie stickstofffreien Körpern, wenn sie mit ersteren gemengt sind, wurde dagegen eine solche Oxydationsfähigkeit zugeschrieben und zwar bei einer Wärme, deren Minimum Boussingault auf 9 bis 10° schätzte.

Dafs bei höheren Wärmegraden, so wie bei vollkommenem Zutritte der atmosphärischen Luft die Verhältnisse der Sauerstoffabsorption und Kohlensäurebildung aus einer organischen Substanz andere seyen, als bei unvollkommner Einwirkung der Atmosphäre, diefs erkannte schon Saussure, und der letztere Procefs wurde, seitdem Vauquelin (1797) das Ulmin entdeckte, von vielen ausgezeichneten Chemikern studirt.

Das sich diefs so verhalte, sieht man während einiger Tagereisen in den tropischen Gegenden aufs deutlichste. Am Fufse der Gebirge in den immer warmen, während eines grofsen Theils des Jahres trocknen, Ebenen, sowie an den unteren Abhängen des Gebirges selbst, wo die warme Atmosphäre fast ohne Unterlafs in den trocknen Boden eindringt, findet man im Dickicht des Urwaldes, wie

in der grasbewachsenen Ebene den nackten Mergel- oder Sandboden als Träger der Vegetation kaum in seiner natürlichen Farbe verändert.

Erst wenn man in einer Höhe von 5000 bis 6000′ die Region des ewigen Sommers durchschritten, in die des Nebels und Regens eintritt, sieht man den Boden sich dunkler färben und mit einer Ackerkrume sich bedecken, die mächtiger wird in den Gegenden, welche wegen ihrer horizontalen Lage die atmosphärischen Niederschläge tiefer eindringen lassen.

Eigentlicher Humusboden findet sich unter dem Aequator erst in einer Höhe von 7000 bis 8000′ auf dem Plateau der Anden, sowohl in den von Farrnbäumen geschmückten Waldungen der immerfeuchten Nebelregion als in der wiesenartigen Ebene, die mit dichtverschlungenen unterirdischen Stämmen beständig grünender Gräser bedeckt, an die Savannen Nordamerika's erinnern. — Und auch hier, unter diesen klimatischen Verhältnissen findet sich auf festem *Lehmgrunde* eine dichtere Humusdecke, als auf dem leichter trocknenden sandigen *Mergelboden*, während der in der Regenzeit fruchtbare mit grünen Saatfeldern bekleidete *Bimsteinsand* der Ebenen von Guallabamba, Hambato Lactacunga, Riobamba etc. in der trocknen Jahreszeit der Sahara gleich, vegetationslos den Wanderer blendet und durch die Luftströmungen, die von den Höhen ringsum herabfallen, aufgewirbelt die hier häufigen Augenentzündungen veranlafst.

Schon allein durch vergleichende Beobachtungen dieser Verhältnisse wird es, ohne prüfende Analysen der Luft und des Bodens, ersichtlich, dafs der Humus nicht ein reines *Oxydationsproduct*, sondern das Erzeugnifs der mehr oder weniger vollkommenen *Fäulnifs* [1]) der abgestorbenen

1) Der von Assimilationsthätigkeit vegetirender Organismen abhängige Procefs der *Gährung* der von Chemikern beständig in eine Reihe mit den chemischen Erscheinungen der Verwesung und Fäulnifs gesetzt wird, ist von gänzlich verschiedener Natur, ein physiologischer Vorgang, den ich bot. Zeit. 1848 No. 25 und 26 erörterte.

Pflanzensubstanz ist. Nur da wo vegetabilische Substanzen, durchtränkt von Wasser, der unmittelbaren und vollkommnen Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre entzogen sind, bildet sich die humusreiche Ackerkrume, die während des Wechsels der Jahreszeiten, wenn die trockne Atmosphäre den Pflanzen keinen Nahrungsstoff zuzuführen vermag, durch Verwesung des Humus im Boden denselben Ammoniak und Kohlensäure bereitet, welche durch die Wurzeln assimilirt und als einfache organische Verbindungen den oberirdischen Organen der Pflanze zugeführt werden, so lange das aus der Tiefe verdunstende Wasser die Aufnahme dieser Oxydationsproducte vermittelt.

Bei vollkommnem Abschlufs des Sauerstoffs der Luft bleiben die vollkommen trocknen organischen Substanzen, wenn nicht grofse Temperaturveränderungen eintreten, unverändert: darin stimmen alle Beobachter überein. Kommen jedoch organische Substanzen mit der Luft in Berührung, so glaubt man, dem Stickstoffgehalte derselben entspreche ihre mehr oder minder rasche Oxydirbarkeit und Verwesbarkeit (Boussingault Landwirthschaft. Bd. II, S. 6). Vollkommen reine Körper können nach Berzelius's Ansicht (Berzelius Chemie Bd. IV, S. 88) in fester Gestalt unverändert unbegränzte Zeit aufbewahrt werden. Trockne Holzfaser soll nach Liebig sich Jahrtausende unverändert erhalten; Harz und Wachs Jahrhunderte ohne merkbare Veränderung im Boden bleiben (Agriculturchemie).

Beobachtungen über die Umbildungen der Cellulose (bot. Zeitung 1857, S. 313) führten mich dazu, diese eben citirten Sätze der Chemiker zu prüfen, zu welchem Zwecke ich mit vollkommen reinen und trockenen stickstofffreien organischen Verbindungen experimentirte, indem ich sie sowohl einem anhaltenden langsamen Strome getrockneter und von Kohlensäure gereinigter atmospharischer Luft bei verschiedenen Temperaturgraden aussetzte, als auch in graduirten Glasröhren mit atmosphärischer Luft und mit Sauerstoffgas über Quecksilber eingeschlossen, dieselben längere Zeit in Berührung liefs. Bei letzteren Experimenten veränderte sich

während dreier Monate das Luftvolumen nicht bemerkbar, in welcher Zeit bei einer zwischen 2 bis 7° R. schwankenden Temperatur (vom 26. Nov. bis 26. Febr. in einem ungeheizten Zimmer) sich aus einem etwa eine Drachme wiegenden Stücke Zucker in 95 Cubikcentim. Sauerstoff, 5 Cubikcentim. Kohlensäure gebildet hatte. Ebenso hatte sich in atmosphärischer Luft aus angefeuchtetem reinem Zucker so wie aus trocknem Zucker, aus Terpentinöl, Leinöl, Kork, aus trocknem und feuchtem Holze nach einigen Monaten Kohlensäure gebildet.

Um die Luft, welche ich in einem langsamen anhaltenden Strome über die organischen Substanzen streichen liefs, von Kohlensäure und Wassergas zu reinigen, legte ich vor das Gefäfs, welches dieselben enthielt, mehrere Fufs lange Chlorcalciumröhren und vor diese ein Rohr mit trocknem Aetzkali, vor welchem ein mit concentrirter Aetzkalilösung gefüllter Kugelapparat sich befand, durch welche Lösung die Luft zuerst gewaschen und von Kohlensäure befreit wurde, um dann über das trockne Aetzkali und durch die langen Chlorcalciumröhren langsam geleitet zu werden, bevor sie mit den im Wasserbade getrockneten organischen Substanzen in Berührung kam.

Amylum, Gummiarabicum, Wachs, Zucker und Colophonium liefsen immer eine nicht unbedeutende Entwickelung von Kohlensäure erkennen, wenn die so vorbereitete und über diese Substanzen geleitete Luft durch Kalkwasser geführt wurde; es zeigte sich bei einer Temperatur über 12° R. mehr oder weniger bald der Niederschlag von wasserfreiem kohlensaurem Kalk in dem Glasrohre an der Eintrittsstelle der Luft in das Kalkwasser und nach längerem Durchleiten dieser Luft zeigten sich auch prismatische Krystalle vom wasserhaltigen kohlensauren Kalk in der übrigen im Kaliapparate enthaltenen Kalklösung.

Bei einer Temperatur unter 10° tritt keine Trübung des Kalkwassers ein und es bildet sich nicht der Absatz von wasserfreiem kohlensaurem Kalk an den Wänden des Glasrohrs in der Nähe der Eintrittsstelle der Luft in die Kalklösung,

statt diesen Erscheinungen zeigen sich, nachdem einige Zeit die über die organischen Substanzen gestrichene Luft von dem Kalkwasser gewaschen wurde, an den Wänden des Kugelapparats, so weit dieselben von Kalklösung bedeckt sind, kleine prismatische Krystalle von wasserhaltigem kohlensaurem Kalke, die in der Flüssigkeit erhitzt, in kleine Rhomboeder von kohlensaurem Kalke zerfallen [1]).

Wird die Luft, die den organischen Körper umgiebt, nicht erneuert, so wird sie durch fortschreitende Oxydation desselben continuirlich reicher an Kohlensäure. Deshalb erhält man beim Beginn eines neuen Versuches aus der organischen Substanz in gleicher Zeit stets gröfsere Mengen Kohlensäure, wie später, wenn erst die den organischen Körper umgebende Atmosphäre verdrängt und durch neue Luft ersetzt wurde.

Bei den Experimenten, die ich mit dem Zucker als einem einfachen Kohlenhydrate und sicher reinen Körper am häufigsten wiederholte und zwar immer mit derselben Substanz und in dem Gefäfse, welches ihn enthielt, fortdauernd eingeschlossen, dessen enge Mündungsröhren nach Beendigung eines jeden Versuches sogleich verschlossen wurden, nahm ich nicht nur auf Kohlensäure-Bildung, sondern auch auf die Entstehung von Wasser bei dieser Oxydation Rücksicht, indem ich die über den Zucker gestrichene, wie beschrieben, wohl getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft zuerst über Chlorcalcium und dann durch Aetzkalilösung leitete. Um Diffusion von Wasser zum Chlorcalcium gegen den schwachen Luftstrom zu vermeiden, wurde zwischen beiden ein gewogenes Rohr mit geschmolzenem Aetzkali angebracht. Durch mehrere Röhren mit Aetzkali und Chlorcalcium wurde die aus dem Kaliapparate fortgeführte Feuchtigkeit aufgefangen und in Rechnung gebracht.

Die Wägungen dieser Apparate zeigten stets eine Ge-

1) Durch Alkohol konnten diese Krystalle gewaschen werden, ohne ihre Form zu ändern, sie würden daher als das von Gmelin als 3 Atome Wasser enthaltend beschriebene Hydrat von kohlensaurem Kalke zu betrachten seyn.

wichtsvermehrung, auch des Chlorcalciumrohrs, welches dem Zucker zunächst die getrocknete mit demselben in Berührung gewesene Luft zuerst aufzunehmen hatte; doch wurde bisher trotz aller Modificationen in der Manipulation und Zusammenstellung des Apparates kein constantes Verhältnifs zwischen Kohlensäure und Wasser aufgefunden: nur das ergab sich, dafs sowohl Kohlensäure als auch Wasser aus dem Zucker durch Einwirkung des Sauerstoffs sich entwickelt.

Durch Schätzung der Menge des mehr oder weniger deutlich krystallinischen kohlensauren Kalkes, der sich aus dem Kalkwasser bei diesen Operationen bildet, wurde die relative Oxydationsfähigkeit der untersuchten Substanzen gleich gehalten der S. 349 angeführten Reihe derselben. Amylum gab die geringste, Colophonium die gröfste Menge Kohlensäure.

Auch bei Abschlufs des Lichtes und bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkte ging der Procefs ohne bemerkbare Aenderung vor sich. Wegen der ungleichartigen Absonderung des kohlensauren Kalkes aus dem Kalkwasser bei verschiedenen Temperaturen läfst sich der Unterschied der Einwirkung des Sauerstoffs auf die organischen Substanzen bei verschiedenen Temperaturen nicht gut abschätzen, es wird diefs durch Wägungen zu ermitteln seyn.

Bedient man sich statt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft, der durch Phosphor ozonisirten Luft, so ist die Wirkung ersichtlich vermehrt; die gebildete Kohlensäure beträgt etwa das Vierfache des durch ein gleiches Volumen nicht ozonisirter Luft erzeugten Productes.

Der während eines Jahres zu vielen wiederholten Versuchen benutzte Zucker liefs jetzt nach Beendigung derselben durchaus keine veränderten Eigenschaften erkennen. Es stimmt diefs mit den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen von Besanez (Erdmann's Journal 1857 No. 7, S. 406) der gleichfalls den Zucker nach Behandlung mit Ozon unverändert fand. Die ozonisirte Luft wurde statt

durch Chlorcalcium durch Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

Diese Ergebnisse beweisen, dafs nicht nur die zusammengesetzten stickstoffhaltigen organischen Körper von dem Sauerstoffe der Luft oxydirt werden, sondern dafs auch *die einfachen Kohlenhydrate* und andere *stickstofffreie organische Körper*, wenn gleich nur langsam, doch bei Bewegung und Erneuerung der Luft fortdauernd in ununterbrochener Zersetzung begriffen sind, dafs sie zu den einfachen Oxydationsproducten *zu Kohlensäure und Wasser* mit dem Sauerstoffe sich verbinden.

Weder die Gegenwart vom Wasser, noch ein Verwesungserreger, noch eine erhöhte Temperatur sind nothwendige Bedingungen für diesen Zersetzungsprocefs organischer Verbindungen.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehen wir die stickstofffreien organischen Körper durch die Berührung des Sauerstoffes der Atmosphäre dieselben Producte bilden, welche als Endproducte des Verbrennungsprocesses bei der Einwirkung einer hinreichenden Menge des Sauerstoffs auf die gleichen organischen Körper bei sehr erhöhter Temperatur erzeugt werden.

In möglichst kurzer Zeit wird durch letzteren gewaltsamen Procefs dasselbe Resultat erreicht, welches die Natur in beständigem aber für uns kaum merklichen Wirken gewöhnlich in langen Zeiträumen ausführt.

Die organischen Substanzen können Jahrtausende hindurch der Zerstörung widerstehen, wenn sie vor erneuertem Sauerstoffzutritte geschützt sind. Deshalb finden wir in den Häusern von Pompeji, so wie in den ägyptischen Gräbern, organische Stoffe vor, die an der freien Luft längst in die Endproducte des Verwesungsprocesses umgebildet seyn würden: deshalb können Speisen, nach Appert's Methode behandelt, unverändert aufbewahrt werden: deshalb erhalten sich in trockner Luft die gleichen organischen Körper länger und vollkommner als bei wechselnder Berührung mit Wasser.

2. Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf reinen trocknen Kohlenstoff.

Um die von Liebig angeregte Frage, ob der Wasserstoff oder der Kohlenstoff der organischen Substanz bei der Verwesung mit dem Sauerstoffe sich verbinde; ob das Wasser oder die Kohlensäure, welche beide als Producte der Verwesung auftreten, aus den Bestandtheilen des organischen Körpers stammen, unterwarf ich derselben Operation, die ich mit den organischen Körpern anstellte auch reinen Kohlenstoff.

Zu diesem Zwecke glühete ich in einem verkitteten Schmelztiegel einige Unzen Kienrufs drei Stunden hindurch in Weifsglühhitze, schüttete nach dem Erkalten denselben um und wiederholte dieselbe Operation nochmals drei Stunden, brachte dann den Kienrufs noch warm in Glasröhren, die sogleich gut verschlossen und einerseits mit gefüllten Chlorcalciumröhren und Kaliapparaten, wie oben beschrieben, verbunden wurden, um die durch sie eintretende Luft von Kohlensäure zu reinigen und zu trocknen und welche andererseits mit einem Kugelapparate, der Kalkwasser enthielt, verbunden wurden, um durch dieses die von Kohlensäure und Wasser befreite, dann über die geglühte trockne Kohle geleitete Luft von neuem zu waschen und auf Kohlensäure zu prüfen.

Das Ergebnifs dieses Versuches war, dafs auch *reiner*, fein vertheilter *Kohlenstoff* in trockner Luft mit dem Sauerstoffe derselben sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbindet und zwar in nicht ganz unbedeutender Menge.

Um nicht etwa durch adhärirende Kohlensäure getäuscht zu werden, setzte ich längere Zeit hindurch diese Operation fort, täglich das vorgelegte Kalkwasser wechselnd, bis ich mich von dem beständig gleichmäfsigen Erscheinen, also von der gleichmäfsig fortdauernden Bildung von Kohlensäure überzeugte.

Da demnach der Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem Kohlenstoffe zu Kohlensäure sich

verbindet, ebenso wie er dieselbe aus den organischen Kohlenhydraten und aus kohlenstoffreichen und wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugt, so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dafs auch bei letzterem Processe die Kohlensäure-Bildung durch Oxydation des in den organischen Körpern enthaltenen Kohlenstoffs vor sich geht, während der Wasserstoff der Substanz mit dem Sauerstoffe derselben als Wasser ausgeschieden wird.

3. Versuche über die Einwirkung des Sauerstoffs auf flüssige und in Wasser vertheilte Kohlenhydrate.

In Wasser gekochtes Amylum sowohl, als auch reiner Röhrzucker, der in kochendem destillirtem Wasser aufgelöst wurde, gaben bei der gleichen Behandlung wie sie oben von den trockenen Substanzen beschrieben, eine grofse Menge Kohlensäure und zwar beide dieselben viel reichlischer al die trocknen Substanzen.

Da der rückständige Zucker auch hier nach achttägiger Behandlung (später treten fremde Zersetzungserscheinungen, begleitet von Schimmelvegetationen, ein) keine andern Zersetzungsproducte erkennen liefs, so ist man anzunehmen genöthigt, dafs auch unter diesen Verhältnissen der Zucker zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, ebenso wie im trocknen Zustande, dafs auch hier der Kohlenstoff der Substanz es ist, der zunächst sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet, während der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der organischen Substanz als Wasser ausgeschieden wird.

Eine Vermehrung der zurückbleibenden Substanz von Kohlenstoff, wie Mulder und Liebig diefs annehmen, findet nicht statt, und die von Letzterem aufgestellte Theorie der Diamantbildung durch Krystallisation eines bei der Verwesung von Kohlenhydraten rückständig bleibenden Kohlenstoffs wird demnach durch den Versuch nicht bestätigt.

VII. *Beschreibung ungewöhnlich starker elektrischer Erscheinungen auf der Cheops-Pyramide bei Cairo während des Wehens des Chamsin;* von *Werner Siemens.*

Als ich am 14. April v. J. mit den mich zur Anlage der Telegraphen-Linie durch das Rothe-Meer begleitenden Ingenieuren die Cheops-Pyramide erstieg, hatten wir Gelegenheit, eine ungewöhnlich starke elektrische Erscheinung auf dem Gipfel derselben zu beobachten.

Als wir des Morgens früh Cairo verliefsen, war der Himmel wie gewöhnlich heiter und klar und kaum eine Luftbewegung bemerkbar. Eine leichte blafsrothe Färbung des südwestlichen Horizonts schien aber meinen Eseltreiber zu beunruhigen. Er deutete mehrfach nach jener Stelle hin und schien aus ihr den Grund zu einer energischeren Antreibung meines Trägers zu entnehmen.

Um 9½ Uhr langten wir am Fufse der Pyramide an und befanden uns etwa 20 Minuten später auf dem Gipfel derselben, weniger in Folge eigener Anstrengung als der kräftigen Impulse, die einem Jeden von uns durch drei kräftige Araber zu Theil wurden, welche uns gleich Waaren-Ballen von einer Stufe auf die andere warfen. Oben angekommen, empfanden wir eine kalte scharfe Luftbewegung. Die Röthung des südwestlichen Horizonts war in eine bis zum Zenith ausgedehnte farblose Trübung übergegangen, so dafs wir anstatt der gehofften Uebersicht über das Nilthal und die Stadt Cairo nur schwache Umrisse der nächstgelegenen Gegenstände wahrnehmen konnten. Wir lagerten uns hinter den Steinblöcken, welche vereinzelt auf dem abgeplatteten Gipfel dieser Pyramide liegen, um uns von den Anstrengungen unseres unfreiwilligen Wettlaufs zu erholen und gegen den kalten, immer stärker blasenden Wind zu schützen.

Es war interessant zu beobachten, wie der aufgewirbelte Wüstenstaub, der die Ebene bereits mit einem undurchsichtigen gelben Schleier bedeckte, immer höher an der Pyramide emporstieg. Als er auch die höchsten Stufen derselben erreicht hatte, vernahmen wir ein sausendes Geräusch, welches ich der wachsenden Gewalt des Windes zuschrieb. Die Araber, welche um uns her auf den nächsten Stufen kauerten, sprangen jedoch mit dem Rufe Chamsin plötzlich auf und hielten den ausgestreckten Zeigefinger in die Höhe. Es liefs sich jetzt ein eigenthümlich zischender Ton, ähnlich dem Ton des »singenden« Wassers, hören. Wir glaubten anfangs, die Araber brächten diesen Ton hervor, doch überzeugte ich mich bald, dafs derselbe ebenfalls entstand, als ich mich auf den höchsten Punkt der Pyramide stellte und meinen eigenen Zeigefinger hoch empor hielt. Dabei war ein leises kaum auffallendes Prickeln der dem Winde entgegengerichteten Hautfläche des Fingers bemerkbar. Ich konnte diese von uns allen constatirte Thatsache nur als eine elektrische Erscheinung deuten, und als solche erwies sie sich auch in der That. Als ich eine gefüllte Weinflasche, deren Kopf mit Stanniol bekleidet war, empor hielt, hörte ich denselben singenden Ton wie bei Aufhebung des Fingers. Während dessen sprangen von der Etiquette fortwährend kleine Funken zu meiner Hand über und als ich darauf den Kopf der Flasche mit der anderen Hand berührte, erhielt ich eine heftige elektrische Erschütterung, während ein glänzender Funke vom metallenen Kopfe der Flasche in meine Hand übersprang. Es ist klar, dafs die durch den feuchten Kork mit der Metallbelegung des Kopfes der Flasche in leitender Verbindung stehende Flüssigkeit im Innern derselben, die innere Belegung einer Leydener Flasche bildete, während Etiquette und Hand die abgeleitete äufsere vertraten. Auch eine entkorkte Flasche lud sich auf gleiche Weise, namentlich dann, wenn die Oeffnung gegen den Wind geneigt wurde, wie Dr. Esselbach durch einen heftigen Schlag erkannte, den er *empfand*, als er dieselbe an den Mund setzte. Als ich die

äufsere Belegung meiner Flasche durch Umhüllung derselben mit angefeuchtetem Papier aus unserem Proviantkorbe vervollständigt hatte, wurde die Ladung derselben so stark, dafs ich mich ihrer als einer sehr wirksamen Vertheidigungswaffe bedienen konnte. Nachdem die Araber nämlich einige Zeit mit Verwunderung unserm Treiben zugesehen hatten, kamen sie zu der Ueberzeugung, wir trieben Zauberei und verlangten, wir sollten die Pyramide verlassen. Als ihre uns verdollmetschten Vorstellungen nichts fruchteten, wollten sie von dem Naturrechte des Stärkeren Gebrauch machen und uns mit Gewalt von der Spitze entfernen. Ich zog mich auf den höchsten Felsblock zurück und lud meine verstärkte Flasche möglichst kräftig, während der Führer der Araber meine Hand ergriff und mich von der erklimmten Höhe fortzuziehen begann. In diesem kritischen Augenblicke näherte ich den Kopf meiner Flasche seiner Nase bis zur Schlagweite, die etwa 10^{mm} betragen mochte. Die Wirkung der Entladung überstieg meine kühnsten Erwartungen. Der Wüstensohn, dessen Nerven noch nie eine ähnliche Erschütterung empfunden hatten, fiel wie vom Blitz getroffen zu Boden, sprang darauf mit lautem Geheul wieder auf und verschwand mit einigen mächtigen Sprüngen aus unserem Gesichtskreise, gefolgt von seinen sämmtlichen Genossen!

Wir hatten nun volle Freiheit unsere Experimente fortzusetzen. Leider fehlte es uns an allen Vorbereitungen zu denselben und sie wurden auch durch den immer heftiger gewordenen Wind, welcher es schwierig und selbst einigermafsen gefährlich machte aufrecht zu stehen, noch mehr erschwert. Als ich mich durch einen aus aufgestellten Flaschen improvisirten Isolirschemel von der Steinmasse der Pyramide isolirte, hörte das sausende Geräusch beim Emporheben des ausgestreckten Fingers nach kurzer Zeit auf. Ich konnte jetzt meinen Gefährten durch Näherung der Hand Funken ertheilen und empfand eine gelinde Erschütterung, wenn ich den Boden berührte. Dagegen sträubten sich meine Haare weniger als die meiner nicht isolirten

Gefährten, wenn ich den Boden berührte. Die Art der Elektricität zu bestimmen, gelang uns leider nicht mit voller Sicherheit. Wir versuchten die Flasche durch eine aus Stanniol gebildete Spitze zu laden und zu entladen, um aus den dabei beobachteten Erscheinungen auf die Art der atmosphärischen Elektricität zu schliefsen, doch erlangten wir dabei kein sicheres Resultat.

Bemerkenswerth ist, dafs wir die beschriebenen Erscheinungen nur auf der Spitze der Pyramide wahrnahmen. Schon einige Stufen tiefer waren sie nur noch sehr schwach und in der Ebene konnten wir gar keine elektrischen Erscheinungen mehr entdecken. Dabei blies der Wind in ungeschwächter Stärke, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs sie oben noch eben so fortdauerten wie früher.

Da die elektrischen Erscheinungen erst dann bemerkbar wurden, als der Wüstenstaub die Spitze der Pyramide erreichte, so mufs er als der eigentliche Träger und wahrscheinlich auch als die Ursache der Elektricität betrachtet werden. Nimmt man an, dafs die vom Winde gepeitschten Staubtheilchen und Sandkörnchen mit der trockenen Oberfläche des Bodens der Wüste elektrisch geworden waren, so mufste jedes elektrische Körnchen die eine Belegung eines Ansammlungsapparates bilden, dessen andere der Erdkörper selbst war, während die zwischen beiden befindliche Luft das die Belegungen trennende isolirende Medium vertrat. Durch die aufsteigende Bewegung der Staubkörnchen ward nun die isolirende Schicht verstärkt, die Schlagweite aller dieser kleinen geladenen Flaschen mufste mithin zu nehmen und in der Höhe von etwa 500 Fufs über dem Boden beträchtlich gröfser seyn als in seiner unmittelbaren Nähe. Der Elektricität der gewaltigen elektrisirten Staubwolke, welche über dem Erdboden lagerte, stand eine gleichgrofse Quantität entgegengesetzter Elektricität der Erdoberfläche gegenüber. Die leitende Pyramide mufste nun einen sehr bedeutenden verdichteten Einflufs auf diese Elektricität der Erdoberfläche ausüben, da sie als colossale Spitze zu betrachten ist. Es kann daher gar nicht überraschen,

dafs der elektrische Unterschied zwischen den auf dem Gipfel der Pyramide befindlichen höchsten und feinsten Spitzen, wie dem aufgehobenen Finger oder Flaschenkopf, und den Staubkörnchen so grofs war, dafs zahllose kleine Funken zwischen ihnen übersprangen, während in der Ebene gar keine Elektricität wahrzunehmen war. Die beobachteten Erscheinungen finden durch diese Annahme ihre vollständige Erklärung.

VIII. *Die elektrische Schlagweite betreffend.*

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— — Was die Note des Hrn. Rijke im ersten Hefte der Annalen betrifft, so bringt sie keine Widerlegung der Bemerkungen, die ich über die elektrische Schlagweite zu machen genöthigt war. Hr. R. hatte in seiner sehr ausführlichen Abhandlung über die Schlagweite, deren Werth für die Empirie ich anerkannt habe, der Influenz mit keiner Sylbe gedacht; ich fand es nöthig, die *Thatsache* in Erinnerung zu bringen, dafs die Influenz wesentlich auf die Schlagweite einwirkt. Darauf hat Hr. Rijke der Influenz ganz und durchaus die Fähigkeit abgesprochen, seine Versuche zu erklären, wenn man das Gesetz der Proportionalität zu Grunde legt; es war nöthig, zu zeigen, dafs die Influenz diese Fähigkeit wirklich besitzt. Jetzt nun gesteht Hr. Rijke zwar die Richtigkeit meiner Bemerkungen zu, zugleich aber, dafs es ihm unmöglich sey, zu glauben, die Influenz habe in seinen Versuchen die Wirkung gehabt, die ich zur Erklärung gebrauche. Diese Wirkung sey nur eine zufällige, die vermieden werden könne, und er habe alle Versuchsreihen verworfen, bei welchen sie statt gefunden. Ich habe in der Note vergebens gesucht, wodurch diese Behauptung gerechtfertigt wird. Denn wenn Hr. Rijke die Versuche ausgeschieden hat, in welchen die Batterie den gröfsten Theil ihrer Elektricität ohne Funken verloren hatte, so folgt

daraus keineswegs, dafs in den übrigen Versuchen die ganze vorhandene Elektricität sich mit einem Funken ausgeglichen habe. Bei den Entladungen in tropfbaren Flüssigkeiten ist es nachweisbar, dafs der Funke die Entladung niemals beginnt, sondern schliefst, und dafs ihm in allen Fällen eine andere, nicht sichtbare, Entladung vorangeht (d. Annalen Bd. 102, S. 184). Ein Gleiches für elastische Flüssigkeiten anzunehmen, ist um so mehr gestattet, da diese vorangehende Entladung in Luft in vielen Fällen nachzuweisen ist, und scheint mir keine grofse Zumuthung, wenn man damit neue Versuche mit einem alten Gesetze in Einklang bringen kann.

Der Uebereinstimmung seiner Formeln mit der Beobachtung scheint mir Hr. Rijke einen viel zu grofsen Werth beizulegen. Es sind (bei der Ausdehnung durch Wärme u. s. w.) genug empirische Formeln im Gebrauch, denen ihre, durch die Methode der kleinsten Quadrate gewonnene, Uebereinstimmung mit der Beobachtung keinen theoretischen Werth erworben hat, noch erwerben kann. Oder, um ein näher liegendes Beispiel anzuführen, Hr. Knochenhauer hat eine Formel über die Abnahme des Nebenstromes mit der Entfernung im Lichten des Nebendrahtes vom Hauptdrahte gegeben, die seine und meine Beobachtungen sehr gut wiedergibt (Ann. Bd. 58, S. 393) aber ich zweifle sehr, dafs Hr. Rijke in jener Formel ein Naturgesetz erkennen wird. Eben so wenig kann ich Hrn. Rijke den Vorzug einräumen, den seine Versuche mit dem Sinuselektrometer vor denen mit der Maafsflasche besitzen sollen. Das Sinuselektrometer wird gleichzeitig mit der Batterie geladen und gibt ihre mittlere Dichtigkeit an, wie es die Maafsflasche thut. Wenn eine Entladung dem Funken vorangeht, so besteht kein Zweifel darüber, dafs sie in einer Zeit vollendet wird, die verschwindend klein ist gegen die Schwingungsdauer der Magnetnadel im Sinuselektrometer. Dann aber ist es nicht möglich, dafs die Nadel die Dichtigkeit in der Batterie im Augenblicke des Ausbruches des Funkens angibt, wie Hr. Rijke meint.

Nach Diesem scheint mir jetzt wie früher kein Grund

vorhanden zu seyn, das alte einfache Gesetz der Schlagweite zu verlassen. Diefs verlangt zur Erklärung der Rijke'schen Versuche keine andere Annahme, als dafs eine Wirkung der Influenz dabei stattgefunden habe, die wir direct nachweisen können, wenn sie zu einiger Stärke gelangt. Diese Annahme bringt die Versuche, die durch die Formel der Hyperbel dargestellt werden können mit denen, die von ihr abweichen und mit dem gänzlichen Ausbleiben des Funkens unter eine und dieselbe Erklärung, und schliefst sich den Erfahrungen an, die über die Entladung in tropfbaren Flüssigkeiten gemacht worden sind.

4. Februar 1860.

Riefs.

IX. *Ueber die Löslichkeit der Stärke;* *von Dr. Jessen.*

Zweiter Artikel.

Nachdem von mehreren und nicht unbedeutenden Seiten zustimmende Urtheile über meine Darstellung [1]) der Löslichkeit der Stärke gegen mich ausgesprochen und die Versuche wie von mir in Gegenwart meiner Zuhörer oder meines Collegen Dr. Fürstenberg, so auch von Andern oft genug wiederholt sind, um die Sache sicher zu stellen, ist durch Hrn. Wicke (Ann. Bd. CVIII, S. 359) auch ein Zweifel dagegen erhoben worden. Diesen zu heben wird indefs nicht schwer seyn. Einer Lösung desselben glaube ich mich aber unterziehen zu müssen, da ich diese Sache gerade des-

1) In meinem frühern Aufsatze (Ann. Bd. CVI, S. 479) finden sich folgende, wenig störende Druckfehler:

S. 497 Z. 6 v. u. lies: zerrissen statt: zerrieben
S. 497 Z. 4 z. u. lies: Canna statt: Camea
S. 499 Z. 2 v. u. lies: lasse statt: läfst

halb zur Sprache gebracht habe, um diesen für die Pflanzenphysiologie so wichtigen Punkt, wo möglich, ein- für allemal zum Abschlufs zu bringen. Die abweichenden Beobachtungen Wicke's beruhen nämlich darauf, dafs erstens das Stärkemehl nicht genügend zerrieben, dafs zweitens die Lösung nicht gehörig filtrirt gewesen ist. Das Resultat ist daher eine schwache und trübe Lösung gewesen. Das Reiben mit Sand ist nämlich eine sehr unergiebige Arbeit. Ich habe es daher schon seit Jahren aufgegeben und zuerst zwischen Glasplatten, dann im Achatmörser gearbeitet. Beides, namentlich aber das Letztere, gab viel raschere Erfolge. Deshalb habe ich in meinem früheren Aufsatze des Achatmörsers ganz besonders gedacht. Bei dem Filtriren dagegen kommt es nicht darauf an, wie oft man filtrirt, sondern wie durchlassend das Papier ist. Bei dünnem schwedischem Filtrirpapier habe ich auch bisweilen trübe Lösungen erhalten, wenn sich das Papier auch zwei- und dreifach übereinander legte. Hr. Wicke fand bei dem von ihm ausgeführten achtmaligen Filtriren, die Lösung schwächer auf Jod reagirend. Es haben also die Filter jedesmal einen Theil der noch suspendirten Theile zurückgehalten; die eigentliche Lösung ist aber sicher dabei nicht alterirt worden. Dagegen giebt ein etwas dickeres Filtrirpapier schon bei einmaligem Filtriren durchaus wasserhelle Lösungen, und mit solchen sind meine Beobachtungen gemacht. Uebrigens ist es bei etwas anhaltendem Reiben und wenn man nur durch geringen Wasserzusatz dafür sorgt, dafs die einzelnen Stärkekörner dem Pistill nicht entgehen können, gar nicht schwer, so concentrirte Lösungen zu erhalten, dafs sie bei Jodzusatz selbst im engsten Reagenzglas ganz undurchsichtig erscheinen. Was so Wicke über das Opalisiren der Lösung, über die schwache Färbung mit Jod, über den Absatz beim Stehenlassen u. s. w. sagt, ist hierdurch erklärt. Ebenso ist es erklärlich, wenn er mit dem Mikroskop die schwache Färbung seiner Lösung, welche jedenfalls vorhanden war, übersehen, und nur die stets stärker gefärbten Partikelchen, welche seine Filtra durchgelassen hatten, beachtet hat. Ich

habe daher keinen Zweifel, dafs das, was er »unregelmäfsige Stücke« nennt, Trümmer von Stärkekörnern, sein »zäher Schleim« aber Stücke der entleerten und nun faltigen Hüllen der einzelnen Körner gewesen sind. Diese beiden Elemente finden sich, wie ich erwähnt habe, in jeder unfiltrirten Lösung in grofser Menge. Andere Dinge, welche mit der Bezeichnung »zäher Schleim« belegt werden könnten, giebt es in Stärkelösungen nicht.

Jetzt habe ich nur noch ein Paar Worte über die von Hrn. Wicke aufgestellte Ansicht zu sagen, dafs die gleichmäfsige Färbung einer Flüssigkeit unter dem Mikroskop kein Beweis dafür sey, dafs man es mit einer wirklichen Lösung zu thun habe. Wenn Hr. Wicke sagt: »Es kann die Erscheinung (einer gleichmäfsigen Färbung) von einem schleimartigen Zustande der Stärke herrühren, der aber immer noch nicht zu der Annahme einer wirklichen Lösung berechtigt«, so kann ich nur sagen, dafs ich bei dem gegenwärtigen Zustande der Mikroskope und der Mikroskopie einen solchen Ausspruch nicht gethan haben möchte. In der Chemie hat man freilich in einzelnen Fällen darüber, ob etwas eine Lösung sey oder nicht, viel gestritten, ohne unter die Entscheidungsmittel das Mikroskop mit aufzunehmen. Dafs daran aber nicht eine Mangelhaftigkeit des Instruments, sondern nur hergebrachte Sitte und Mangel an Bekanntschaft mit demselben, die man auch wahrlich nicht in einem Tage macht, die Veranlassung war, ist nicht unschwer zu erkennen. Ich mufs entschieden in Abrede stellen, dafs heut zu Tage ein geübter Beobachter durch das Mikroskop nicht sollte mit Bestimmtheit erkennen können, ob etwas eine Lösung sey oder ein Schleim. In Lösung ist doch offenbar das, was bei jeder Verdünnung mit dem Lösungsmittel, welche eine gewisse Minimalgränze überschreitet, auf die Dauer gleichmäfsig durch die ganze Flüssigkeit vertheilt ist und bleibt; während ein unlöslicher Schleim höchstens in Wasser bis zu einer gewissen Gränze aufquellen und so jeder Zeit ungleichmäfsig in der Flüssigkeit vertheilt seyn wird. Dafs weder Leinenfiltra, wie man sie früher anwandte,

noch Papierfiltra, wie man sie heute anwendet, über diesen Punkt ein endgültiges Urtheil abgeben können, steht doch, sollte ich meinen, in der Chemie schon länger fest. Unter dem Mikroskop verhält sich aber die Sache so. Kann man der zu untersuchenden Flüssigkeit irgend wie eine Färbung geben, so genügt ein Blick, um Schleimtheile von dem Lösungsmittel zu unterscheiden: entweder werden jene sich dunkler färben, wenn nämlich die Farbe in oder an ihnen haftet; oder heller, wenn nur das Lösungsmittel die Farbe annimmt. Mufs die Flüssigkeit ungefärbt bleiben, so gehört allerdings ein sorgsamer Beobachter und eine genauere Prüfung dazu, die Sache zu entscheiden. Der Unterschied beruht dann nur auf der Verschiedenheit in der Brechung des Lichtes, welcher den beiden gerade vorliegenden Stoffen eigenthümlich ist. Die Schwierigkeit, ein Instrument zu behandeln, ist aber bekanntlich kein Grund, seine Resultate zu bezweifeln. Dabei sehe ich ganz davon ab, dafs optische Vorrichtungen wohl zu Gebote stehen würden, jeden hier eintretenden Zweifel durch objective Proben ins Klare zu bringen. Die Praxis stellt sich indefs meist günstiger als die Theorie. Die Fälle, in denen ein Schleim völlig structurlos und also mit einer Lösung zu verwechseln ist, sind bei pflänzlichen, und soweit meine Kenntnifs reicht, auch bei thierischen Erzeugnissen äufserst selten. Meist findet man, wenn nicht im Endproduct, so doch in den Uebergangs- und Bildungsstufen hinlänglich feste Bestandtheile, um ein sicheres Urtheil gewinnen zu können, so dafs, wie bei den Hüllen der Stärkekörner, die organische Form des Schleims leicht festgestellt werden kann. Ich hoffe, es werden diese Worte genügen, um sowohl Guerin-Varry's Ansicht über die Stärke, als die Leistungsfähigkeit des Mikroskops gegen die erhobenen Angriffe zu sichern.

Eldena den 6. Januar 1860.

X. *Untersuchungen über Hemiëdrie;* *von A. Scacchi.*

(Aus dem Nuovo Cimento I. 169. April 1855, übersetzt von Dr. Roth.)

Das bald als Dissymmetrie, bald als Hemiëdrie bezeichnete gesetzmäfsige Fehlen eines Theiles der Krystallflächen habe ich bei mehr als einem Viertel der 200 von mir untersuchten künstlichen Krystalle gefunden und theile in diesem Auszuge aus einer gröfsern Arbeit nur einige der wichtigsten Thatsachen mit.

Man mufs zwei Arten Hemiëdrie unterscheiden. Ein rectanguläres Prisma besteht aus 3 Arten von Rectangeln *a*, *b* und *c*, von denen *a* die Basis und seine Parallele bezeichnen soll, *b* die dem Beobachter zugekehrte Fläche und seine Parallele. Wenn man von den vier vorderen Ecken die obere rechte und die untere linke, von den vier hinteren Ecken die obere linke und die untere rechte abstumpft, so dafs also abwechselnd vier Ecken abgestumpft sind und vier nicht, so erhält man die bestimmte Hemiëdrie (*emiedria determinata*). Stumpft man nur die vier oberen oder nur die vier unteren Ecken des rectangulären Prismas ab, so hat man die unbestimmte Hemiëdrie (*emiedria indeterminata*). Im ersten Falle bleibt nämlich, wenn man auch den Krystall auf die Parallele der Basis *a* stellt oder die Parallele von *b* auf sich zukehrt, immer die obere vordere rechte Ecke abgestumpft und die linke unversehrt; im zweiten Falle dagegen ist zwischen den abgestumpften und nicht abgestumpften Ecken kein Unterschied der Lage vorhanden, gleichgültig ob man den Krystall auf die Basis *a* oder auf deren Parallele stellt, und die Fläche *b* oder deren Parallele sich gegenüber denkt. Dieser Unterschied ist wichtig, weil die beiden Arten der Hemiëdrie, wenn sie bei derselben Substanz vorkommen, sich nur bei verschie-

denen Bedingungen bilden und weil meistens bei einer Substanz nur eine Art der Hemiëdrie auftritt.

Salpetersaurer Baryt. Regulär. Taf. III, Fig. 5.

Freiwillige Verdunstung der reinen Salzlösung oder Abkühlung einer heifsen Lösung giebt einfach Krystalle mit Würfel- und Octaëderflächen. Zusatz leichtlöslicher Salze giebt verschiedene Resultate, je nach der Art und Weise, wie die Krystalle sich vergröfsern. Wenn die heifse Lösung langsam erkaltet, so wachsen die Krystalle schnell und zeigen nur die Flächen wie aus reiner Barytlösung, also ohne Hemiëdrie. Dagegen entstehen bei langsamen Wachsthum der Krystalle durch freiwillige Verdunstung bei fast constanter Temperatur viele hemiëdrische Flächen, verschieden je nach der Schnelligkeit der Verdunstung und nach Menge und Beschaffenheit der zugesetzten Salze. Mit Weglassung der Einzelheiten hebe ich hier Folgendes hervor.

1. An einem und demselben Krystall kommt parallelflächige und geneigtflächige Hemiëdrie zusammen vor, wie z. B. das Tetraëder *n* mit dem Pyritoëder *e*, eine an natürlichen Krystallen nicht beobachtete Erscheinung.

2. Von den zwei Tetraëdern *n* und *n'* des Octaëders zeigt *n* gröfsere und glänzende, *n'* kleinere und rauhe Flächen oder fehlt ganz.

3. Das Tetraëder *n* und das Pyritoëder *e* zeigen in ihrer Lage ein constantes Verhältnifs (Fig. 5 Taf. III.). Ist nämlich die Würfelfläche *a* gerade auf den Beschauer zugekehrt und eine Tetraëderfläche *n* rechts, eine links, so liegt von den Pyritoëderflächen *e*, *e*, die eine links oben und die andere rechts unten.

4. Wie sich die Krystalle des salpetersauren Barytes gewöhnlich mit einer Octaëderfläche an die Gefäfswandung oder die Oberfläche der Lösung anlegen, so thun sie es auch mit den Flächen der beiden Tetraëder *n* und *n'* und bei Zwillingen bildet sowohl *n* als *n'* die Zwillingsebene.

5. Auch tetartoëdrische Formen kommen vor, wie ich sie in der Natur nicht kenne. Am häufigsten p, $\frac{1}{4}(a:2a:4a)$,

dessen Lage in Bezug auf das Tetraëder *n* constant, aber die umgekehrte der Pyritoëderflächen ist. $Ap = 150^{\circ}\,48'$.

Salpetersaures Bleioxyd und Strontian, die beide mit dem salpetersauren Baryt isomorph sind, zeigen nur schwer hemiëdrische Formen. Ersteres hat bei Zusatz von salpetersaurem Natron und freiwilliger Verdunstung mir deutlich nur das Pyritoëder geliefert. Dasselbe Pyritoëder erhielt ich zuweilen, wenn ich die Lösung von salpetersaurem Strontian unter Zusatz von Eisenchlorid langsam verdunsten liefs.

Salpetersaures Silberoxyd. Ein- und einaxig. (Fig. 6 u. 7 Taf. III.)

$Am = 116^{\circ}\,35'$, $Bm = 128^{\circ}\,5'$; $a : b : c = 1 : 0{,}7257 : 0{,}6914$.

Eine heifse sehr concentrirte Lösung des Salzes giebt bei der Abkühlung Krystalle in der Gestalt von Blättchen, welche sich sehr rasch vergröfsern, zuweilen um 2 Centim. in weniger als einer Minute. Die eine Oberfläche *A* dieser rhombischen Krystalle (Fig. 6 Taf. III), welche wegen des geringen Winkelunterschiedes quadratisch erscheinen, ist mit vielen kleinen blättrigen Krystallen bedeckt, von denen die gegen die Mitte des Krystalls zu befindlichen auf den äufsern aufliegen. Die andere Oberfläche *A'* ist glatt oder zeigt nur einige Streifen, deren äufsere sich auf die inneren auflegen. An den Rändern der gröfseren so wie der kleineren Blättchen der Oberfläche *A* treten Flächen einer rhombischen Pyramide *m* auf, die der Oberfläche *A'* fehlen, d. h. das Rhombenoctaëder *m* findet sich zur Hälfte und zwar mit unbestimmter Hemiëdrie. Die Krystalle legen sich gewöhnlich an die Gefäfswandung an oder auf einander mit einer ihrer Kanten, so dafs es schwer ist zu entscheiden, wie sich *A* und *A'* zum Anheftungspunkt verhalten. Bei den wenig häufigen Zwillingen ist immer *A* die Zwillingsebene; bilden sich die Krystalle auf der Oberfläche der Lösung, so liegt stets die Fläche *A* oben. Die Flächen *m* fehlen also da, wo die Krystallisation schneller vor sich geht.

Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung, aus der sich die plattenförmigen Krystalle gebildet haben, verdicken sich

diese bei der Vergröfserung; zu gleicher Zeit verschwindet die Verschiedenheit zwischen *A* und *A'* allmählich, und auf *A'* erscheinen die Flächen *m* mit einer neuen Hemiëdrie. Von den 8 Flächen *m* sind nämlich 4, die ein Tetraëder bilden, viel gröfser als die 4 andern *m'* (Fig. 7 Taf. III). Die Krystalle, die sich aus einer Lösung von fast constanter Temperatur bilden, zeigen für *m* dieselbe bestimmte Hemiëdrie, für *A* und *A'* keinen Unterschied und sind eben so hoch als dick. Oft kommen auch noch die in der Figur fehlenden Flächen *n* und *r* hinzu, welche zwei andere Tetraëder mit bestimmter Hemiëdrie bilden.

Die Verschiedenheit der plattenförmigen Krystalle mit unbestimmter Hemiëdrie und der Krystalle mit bestimmter Hemiëdrie ist sicher nicht in der Temperatur der Lösung begründet. Kühlt man nämlich mit Kältemischungen die Lösungen ab, aus denen sich durch freiwillige Verdunstung schon Krystalle mit bestimmter Hemiëdrie gebildet haben, so erhält man wieder plattenförmige Krystalle mit unbestimmter Hemiëdrie. Zeigen die Lösungen z. B. 16 bis 28°C., so reicht eine schnelle Abkühlung um etwa 5° hin, um plattenförmige Krystalle zu erhalten, ganz ähnlich denen, die man bekommt, wenn sehr heifse Lösungen von selbst abkühlen.

Wie Salzlösungen bei sehr grofser Concentration oft nur sehr langsam krystallisiren, wenn man nicht Krystalle hineinlegt oder die Flüssigkeit bewegt, so sieht man bei Bewegung der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, die nach ihrer Temperatur hinreichend gesättigt sind, plötzlich eine grofse Menge sehr kleiner rhombischer Blättchen von 1 bis 2 Millim. im gröfsten Durchmesser erscheinen, welche wegen ihrer Feinheit oft irisiren. Wenn in einem solchen Falle das Thermometer eine rasche Abkühlung der Lösung anzeigte, so wird die Temperatur bei dem Erscheinen der Krystalle constant bleiben oder doch langsamer sinken, weil bei der Veränderung des Aggregatzustandes Wärme frei wird. Ein Beweis, dafs, wenn die Temperatur nicht der Grund der oben erwähnten Verschiedenheit der Krystalle ist, diese Verschiedenheit auch nicht, wenigstens

nicht ausschliefslich, dem schnellen Temperaturwechsel zuzuschreiben ist.

Ein Zusatz von Salpetersäure, welche die grofse Löslichkeit des Salzes verringert, erleichtert die Versuche, namentlich bei höheren Temperaturen [1]).

Saures phosphorsaures Natron. Ein- und einaxig. (Fig. 8 Taf. III).

An 125° 9′, Bn 126° 48′, $a:b:c = 1:0{,}9612:1{,}0350$.

Nur syrupdicke Lösungen geben Krystalle und über 30° nur undeutliche. Da die Löslichkeit der Krystalle nur wenig mit der Temperatur wechselt, so erhält man durch schnelles Wachsen niemals deutliche Krystalle, während man sie durch langes Stehenlassen dicker Lösungen sehr glänzend erhält. Sie zeigen ausgezeichnet die unbestimmte Hemiëdrie. Die nach B' geneigten Flächen sind nämlich meistens verschieden von den nach B geneigten. Nach B neigen n und e, nach B' m und e^2, neben denen bisweilen auch n vorkommt, aber viel kleiner als das nach B geneigte. Fast immer ist e^2 convex. Diese Verschiedenheit der nach den beiden Enden der Axe B geneigten Flächen scheint von dem Punkte auszugehen, mit dem sich die Krystalle an die Gefäfswandung oder aneinander heften, da die Flächen e^2 und m an der Seite vorkommen, wo die Krystalle angewachsen sind oder doch wenigstens an der dem Anheftungspunkte näheren. Bei den seltenen Zwillingen bilden, wenn B die Zwillingsebene ist, m und e^2 einspringende Winkel.

Eisenchlorür. Ein- und einaxig. (Fig. 9 Taf. III).

$An^4 = 103°59'$, $n^3 n^4 = 95°30'$; $a:b:c = 1:0{,}3852:0{,}3264$.

Glänzender Blätterdurchgang parallel A.

Dafs diese Krystalle gewöhnlich zum zwei- und eingliedrigen System gezogen werden, rührt ohne Zweifel von ihrer Hemiëdrie her. Die gewöhnliche, in dem oberen Theile der

1) Beim salpetersauren Silberoxyd sah auch H. Rose hemiëdrische Formen durch Zusatz geringer Mengen von salpetersaurem Natron entstehen. Vergl. Ann. Bd. CII (1857) S. 436. *P.*

Fig. 9 Taf. III dargestellte Form der Krystallen erklärt die frühere Annahme; mifst man aber die Neigung von A zu n^2 und n^4, so erhält man für erstere 126° 50′ (Mittel aus 3 Messungen), für die zweite 103° 59′ (sichere Messung). Zieht man nur 4 Minuten von dem ersten Winkel ab, so ist die Tangente 36° 46′ genau das Dreifache der Tangente 13° 59′; n^2 und n^4 sind also 2 hemiëdrische Flächen des ein- und einaxigen Systemes. Die Trübung der Lösung durch Oxydhydrat, die Zerfliefslichkeit und die grofse Löslichkeit der Krystalle erschweren übrigens die Untersuchung sehr. Eine heifse concentrirte Lösung giebt beim Erkalten Krystalle, die aus den Flächen A, n^2, n^4 (s. den oberen Theil der Fig. 9 Taf. III) bestehen, d. h. von den Rhombenoctaëdern n^2 und n^4 ist nur die Hälfte der Flächen vorhanden und zwar die, welche in derselben rhombischen Zone liegen. Immer ist die rhombische Zone von n^2 im entgegengesetzten Sinne derselben Zone von n^4 geneigt, und die Neigung jeder Zone im Sinne der gröfseren Diagonale der rhombischen Basis A, daher erscheinen die Krystalle zwei- und eingliedrig.

Bei langsamer Verdunstung der Lösung erhält man unter günstigen Umständen Krystalle mit allen Flächen der Fig. 9 Taf. III. Zunächst glaubt man wegen der einspringenden Winkel Zwillinge vor sich zu sehen und zwar von einem zwei- und eingliedrigen und einem ein- und einaxigen Krystalle. Aber die einspringenden Winkel gehören, wie ich an einem anderen Orte zeigen werde, nicht ausschliefslich den Zwillingen an, sie sind ebenso wie die häufigeren ausspringenden Winkel nur eine besondere Verbindungsweise der Krystallflächen. Nimmt man die anscheinenden Zwillinge des Eisenchlorürs als einfache Krystalle, so ist Folgendes zu bemerken. 1) n, n^2, n^3, n^4 bilden 4 Rhombenoctaëder, deren Axen B und C bei gleicher Länge der Axe A sich verhalten wie 4, 3, 2, 1. $An = 134° 63'$, $An^2 = 126° 46'$, $An^3 = 116° 25$, $An^4 = 103° 59'$, $Au = 90°$. 2) Von diesen vier Rhombenoctaëdern ist das zweite und *vierte* hemiëdrisch, das erste und dritte nicht, so dafs 3)

die holoëdrischen Flächen n und n^3 mit den hemiëdrischen n^2 und n^4 einspringende Winkel bilden.

Kaliumeisencyanid. (Rothes Cyaneisenkalium). Ein- und einaxig. (Fig. 10 Taf. III.)

$An^4 = 103^\circ 33'$, $n^4 n^4 = 74^\circ 33'$, $a:b:c = 1:0{,}3846:0{,}3081$.

Sehr glänzender Blätterdurchgang parallel A.

Dieses Salz kann man als isomorph mit dem vorhergehenden bezeichnen. Es finden sich auch hier vier Rhombenoctaëder n, n^2, n^3, n^4, die zum Blätterdurchgang A geneigt sind um $133^\circ 57'$, $125^\circ 52'$, $115^\circ 44'$, $103^\circ 33'$. Von diesen sind n^2 und n^4 die einzigen, die man an Krystallen aus heifsen Lösungen durch Abkühlung zu erhalten pflegt, wie beim Eisenchlorür hemiëdrisch. Es sind nämlich von jedem Rhombenoctaëder vier Flächen, welche eine rhombische Zone bilden, vorhanden, aber während beim Eisenchlorür die Neigung der rhombischen Zone $n^2 n^4$ im Sinne des gröfseren Durchmessers der Basis A, d. h. im Sinne der Axe B statt hat, ist sie beim rothen Cyaneisenkalium im Sinne des kürzeren Durchmessers d. h. im Sinne der Axe C. Durch freiwillige Verdunstung erhaltene oder vergröfserte Krystalle zeigen oft einspringende Winkel in der Richtung des Blätterdurchganges, aber diese Eigenthümlichkeit wechselt und läfst sich hier nicht in den Einzelheiten erörtern.

Pyrophosphorsaures Natron. Zwei- und eingliedrig. Fig. 11 Taf. III.

$AB = 112^\circ 20'$; $A\breve{u} = 121^\circ 31'$; $B\breve{u} = 119^\circ 27'$; $a:b:c = 1;$ $1{,}1456 : 0{,}4586$.

Hier findet sich bestimmte Hemiëdrie der Flächen r, die nach der in Fig. 11 Taf. III dargestellten Lage nur links vorkommen. An den durch schnelle Abkühlung einer heifsen Lösung erhaltenen Krystallen fehlen die Flächen r entweder ganz oder finden sich ganz klein ohne Unterschied an beiden Seiten, sind aber an den durch langsame Verdunstung der Lösung erhaltenen Krystallen sehr grofs und

liegen an der linken Seite. Wenn, wie häufig, das Salz mit etwas basischem Phosphat oder einem andern leichter löslichem Salze verunreinigt ist, so entsteht bei gewisser Menge keine Hemiëdrie. Ist durch freiwillige Verdunstung über solchen die Fläche *r* an der linken Seite zeigenden Krystallen in der noch übrigen Lösung die Menge der fremden Bestandtheile verhältnifsmäfsig vermehrt, so werden die Flächen *r* allmählich kleiner und verschwinden zuletzt ganz.

Zweifach oxalsaures Kali. Zwei- und eingliedrig. Fig. 12. 13. Taf. III.

$$AB = 133^\circ\ 13',\ Ao = 150^\circ\ 4',\ Bu = 166^\circ\ 17';$$
$$a:b:c = 1:0{,}4239:0{,}6328.$$

Blätterdurchgang parallel *B* sehr glänzend.

Die Krystalle dieses Salzes zeigen zwei verschiedene Hemiëdrien, je nachdem sie sich durch Abkühlung einer heifsen oder durch freiwillige Verdunstung einer Lösung bei constanter Temperatur bilden. Im ersten Falle sind die Flächen *m* und *n* (Fig. 13 Taf. III) sowie eine andere der Kürze wegen weggelassene Fläche unbestimmt hemiëdrisch. Sie finden sich an der Seite, wo der Krystall angewachsen ist und fehlen an der freien. Im zweiten Falle sind bestimmt hemiëdrisch die Flächen *o* und o^2, welche nur an der rechten Seite auftreten und die Fläche *u*, welche an der linken Seite gröfser ist, wenn man den Krystall wie in Fig. 12 Taf. III stellt. Läfst man die durch Abkühlung einer heifsen Lösung erhaltenen Krystalle in einer freiwillig verdunstenden Lösung wachsen, so zeigen sich bisweilen die Flächen *m* und *n* auch an der Seite, wo sie früher nicht vorhanden waren, bisweilen verschwinden sie da, wo sie früher bestanden, schliefslich aber verschwindet immer die unbestimmte Hemiëdrie ganz, während sich allmählich die bestimmte Hemiëdrie von *o* und *u* entwickelt. Ueber einige andere Eigenthümlichkeiten der Krystalle von zweifach oxalsaurem Kali an einer andern Stelle.

Saurer weinsteinsaurer Strontian. Ein- und eingliedrig.
(Fig. 14, 15 u. 16 Taf. III.)

$AB = 97^\circ 29'$, $AC = 69^\circ 14'$, $BC = 101^\circ 47'$, $ab = 102^\circ 48'$, $ac = 66^\circ 53'$, $bc = 105^\circ 40'$; $a : b : c = 1 : 1{,}2603 : 1{,}0386$.

Blätterdurchgang glänzend und ausgezeichnet parallel *B*.

Ueber die Krystalle dieses Salzes finde ich nirgend etwas angeführt. Das durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Strontian erhaltene, neutrale Salz bildet sehr kleine zwei- und eingliedrige hemiëdrische Krystalle, ist in Wasser nur sehr wenig, aber viel leichter in Weinsteinsäure löslich. Ist die zur Lösung angewendete Weinsteinsäure etwas concentrirt, so setzen sich daraus ziemlich grofse ein- und eingliedrige Krystalle des sauren Salzes ab, welche sich mit Wasser sehr leicht in Säure und neutrales Salz zersetzen.

Die Krystalle des sauren Salzes zeigen viel Hemiëdrie, mag man sie schnell durch Abkühlung einer heifsen Lösung oder durch freiwillige Verdunstung der Flüssigkeit bei fast constanter Temperatur erhalten, jedoch unterscheiden sich die auf die eine oder die andere Weise hervorgebrachten Krystalle bedeutend. Die aus heifser Lösung haben nur die Flächen *A*, *B*, *C*, *e* (Fig. 15 und 16 Taf III) und die ihnen entsprechenden Flächen *A'*, *B'*, *C'*, *e'*, aber *B* ist von *B'* sehr verschieden, wie auch *A* von *A'* und *C* von *C'* etwas verschieden ist. Nie sind die Krystalle mit den Flächen *A* und *e* angewachsen, während alle übrigen Flächen als Anheftungspunkte dienen können. Wenn *B* nicht als solcher dient, so gehen davon viele secundäre Krystalle aus, und zwar von einem Punkte näher an *A* als an *A'*, welche drei bestimmte Gruppen bilden *x*, *y*, *z* (Fig. 15 Taf. III), und vom primären Krystall abstehen wie die Blätter eines nicht gut schliefsenden Buches. Sie sind immer so angeordnet wie in Fig. 15 Taf. III, so dafs die Divergenzebene der Gruppe *x* durch den spitzen Winkel *A C* geht, die der Gruppe *y* durch den spitzen Winkel *C' A'*, sich jedoch mehr *C'* als *A'* nähert, und die Divergenzebene der Gruppe *z*

durch den stumpfen Winkel CA' geht. Von B' Fig. 16 Taf. III gehen ebenfalls secundäre, in eine Gruppe vereinigte Krystalle aus, deren Divergenzebene durch den stumpfen Winkel CA' geht, wie die der Gruppe Z auf B. Wenn die Fläche B ganz in den nicht angewachsenen Theil des Krystalls fällt, ist immer etwa $\frac{1}{4}$ derselben bis e' frei von secundären Krystallen und vollständig glänzend. A und A' unterscheiden sich dadurch, dafs A durch die Divergenz der Krystalle der Gruppe x etwas gekrümmt ist, während A' eben ist. C unterscheidet sich dadurch von C', dafs die Divergenz der Krystalle der Gruppen x und z eine bedeutende Krümmung bewirkt.

Wenn man einen durch Abkühlung der Lösung erhaltenen gröfseren und von seinen secundären Krystallen befreiten Krystall in seiner freiwillig verdampfenden Mutterlauge wachsen läfst, so zeigen sich zwischen B und B' nur andere kleine, hier nicht weiter zu erwähnende Verschiedenheiten, aber es erscheinen neue Flächen, deren Parallelen fast immer fehlen. Die Kante AB (Fig. 14 Taf. III) wird durch die Fläche e abgestumpft, welche ich auf der Kante $A'B'$ nie gefunden habe; die Kanten BC' und BC werden durch u und $\breve{u}$ abgestumpft, während ich auf der Kante CB' nie die Parallele von u und nur in einigen besonderen Fällen auf der Kante $B'C'$ die Parallele von $\breve{u}$ gesehen habe. Von den Ecken findet sich sowohl $AB'C$ als die gegenüberliegende $A'BC'$ oft abgestumpft; auf der ersten ist aber immer die Fläche n zu B um 87° 21', auf der zweiten m zu B um 111° 46' geneigt.

Meine Untersuchungen über die hemiëdrischen Flächen der Krystalle weisen zunächst die Häufigkeit der Hemiëdrie nach und zeigen, dafs dieselbe nur bei gewissen Bedingungen auftritt. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dafs alle krystallisirbaren Körper unter gewissen Umständen mehr oder weniger deutliche Hemiëdrie zeigen. Bis jetzt habe ich nur mit wäfsrigen Lösungen experimentirt und gefunden, dafs *die* Zumischung fremder Substanzen und die constante oder

wechselnde Temperatur (anscheinend wenigstens) die beiden Hauptursachen des Auftretens oder Verschwindens und des Wechsels der Art der Hemiëdrie sind. Meistens bewirkt die Gegenwart fremder Substanzen Hemiëdrie, bisweilen jedoch wie z. B. beim pyrophosphorsauren Natron bewirkt sie das Gegentheil. Bilden sich bei Abnahme der Temperatur hemiëdrische Krystalle, so ändert sich bei Constanz der Temperatur gewöhnlich die Art der Hemiëdrie oder die Krystalle werden hemiëdrisch, wenn sie bei Abnahme der Temperatur holoëdrisch sind, doch kommt es auch bisweilen vor, z. B. bei den Tartraten, dafs bei schneller Abnahme der Temperatur die Krystalle deutlicher hemiëdrisch sind als bei Gleichmäfsigkeit derselben.

Wie schon beim Silbersalz angegeben und wie sich auch aus den übrigen Beispielen ableiten läfst, die Temperatur ist sicher nicht der Grund der Formverschiedenheit, da diese sich in manchen Fällen bei Abnahme, in anderen bei Gleichmäfsigkeit der Temperatur entwickelt. Mir scheint vielmehr der Grund zu liegen *in der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit, mit welcher die Moleküle sich an einander fügen* (*nel tempo più o meno rapido con cui si esegue l'accozzamento delle molecole*). Diese Ansicht wird durch die Erscheinungen beim sauren schwefelsauren Kali und andere in der Hauptabhandlung mitgetheilte Thatsachen, so wie durch das salpetersaure Silberoxyd bestätigt, während Temperatur und Temperaturwechsel vielleicht secundär Antheil haben mögen. Wahrscheinlich sind auch die Erscheinungen, welche von einer gegebenen Geschwindigkeit bei der Krystallisation herrühren, bei einer bestimmten Temperatur oder einer bestimmten Schnelligkeit des Temperaturwechsels viel deutlicher und ausgesprochener als bei andern Wärmeverhältnissen. Der obige Satz führt zu der wichtigen Folgerung, dafs die Kraft, welche die Anordnung der Moleküle in den Krystallen bedingt, im ersten Augenblick ihrer Thätigkeit eine andere sey als später, und während ihrer Thätigkeit sich modificire.

Der Einfluſs fremder Substanzen scheint sich darauf zu beschränken, daſs dadurch die Modificationen, welche mit der Zeit in der Molecularanziehung eintreten, beschleunigt oder verlangsamt werden.

Meine Versuche weisen deutlich nach, daſs die unbestimmte Hemiëdrie je nach dem Anheftungspunkt der Krystalle eintritt, und daſs die Mehrzahl der Flächen gewöhnlich näher diesem oder an der angehefteten Seite auftritt. In anderen Fällen und besonders wenn die Krystalle nicht mit einer gewissen Stärke an die Gefäſswandung befestigt sind, zeigt sich dieſs nicht mit hinreichender Klarheit. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daſs wir nie die erste Molekülgruppe sehen, die schon einen unsern Sinnen nicht wahrnehmbaren Krystall bildet, daſs diese sich an ein auf der Flüssigkeit schwimmendes, uns ebenfalls unsichtbares Theilchen befestigen kann, daſs dieses beim Wachsen des Krystalls im Innern des Krystalls bleibt und gewirkt hat wie Körper, welche als Unterlage dienen, um zu bestimmen, an welcher Seite die unbestimmte Hemiëdrie stattfinden soll.

Das Eisenchlorür und rothe Kaliumeisencyanid zeigen besondere Arten von unbestimmter Hemiëdrie, welche ganz mit der Hemiëdrie des zweiten und dritten Typus der Humitkrystalle vergleichbar ist (s. d. Ann. Ergänzungsbd. III S. 162). Derartige Thatsachen sind übrigens erst in zu geringer Anzahl beobachtet, um ihre Bedeutung zu schätzen.

Wenn die gröſsere oder geringere Geschwindigkeit der Krystallisation die unmittelbare Ursache der Verschiedenheit der Krystalle in Bezug auf Hemiëdrie ist, so könnte man fragen, ob sie nicht auch die Ursache des gewöhnlich der Temperatur zugeschriebenen Dimorphismus sey, aber meine Versuche geben mir bis jetzt darüber keine deutliche Auskunft.

XI. *Ueber salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak; von C. Rammelsberg.*

Aus der gemeinschaftlichen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von salpetersaurem Ammoniak krystallisirt ein Doppelsalz, welches noch nicht beschrieben zu seyn scheint.

Die kleinen durchsichtigen farblosen Krystalle gehören zum *zweigliedrigen* System. Es sind Combinationen eines stumpfen Rhombenoctaëders *o* mit dem ersten zugehörigen Paar *p* und der Hexaïdfläche *b*. Das Prisma *p* herrscht vor, *o* bildet darin eine vierflächige Zuspitzung, und *b* die Abstumpfung der scharfen Kanten.

$$o = a : b : c; \quad p = a : b : \infty c; \quad b = b : \infty a : \infty c.$$
$$a : b : c = 0{,}6924 : 1 : 0{,}3649.$$

		Berechnet	Beobachtet
o	$2A$ =	144° 12′	144° 10′
	$2B$ =	127 18	
	$2C$ =	65 20	
p : *p* an *a* =			*110 36
» *b* =		69 24	69 30
p : *b* =		124 42	124 40
o : *b* =		107 54	107 55
: *p* =			*122 40
: *o* über *c* =		114 40	114 39

Zwei Analysen gaben:

	1.	2.
Salpetersäure	34,55	34,52
Quecksilberoxydul	45,40	45,27
Ammoniumoxyd		11,12

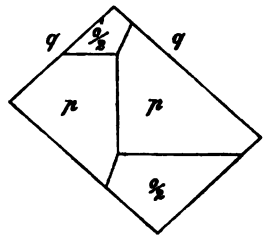
Hiernach ist das Salz

$$(\dot{H}g\dddot{N} + 2\dot{A}m\dddot{N}) + 5\,aq.$$

3 At.	Salpetersäure	= 2025,0	=	34,68
1 »	Quecksilberoxydul	= 2601,2	=	44,55
2 »	Ammoniumoxyd	= 650,0	=	11,14
5 »	Wasser	= 562,5	=	9,63
		5838,7		100.

XII. *Ueber die Krystallform des Methyl-Strychninhydrats; von C. Rammelsberg.*

Hr. Dr. Stahlschmidt hat mir von dem von ihm entdeckten Methyl-Strychninhydrat [1]) einige Krystalle übergeben, die wegen ihres hemiëdrischen Charakters nicht ohne Interesse sind. Sie stellen nämlich rhombische Prismen *q* von 94° 26′ und 85° 34′ dar, mit einer auf die schärferen Kanten gerade aufgesetzten Zuschärfung *p* mit einem Zuschärfungswinkel von 108° 50′, zugleich aber auch mit einer solchen auf die stumpferen Kanten, jedoch *schief* aufgesetzten, welche dem Hälftflächner eines Rhombenoctaëders, einem *Rhombentetraëder*, angehört, da sie gleichzeitig auf die eine der beiden Flächen *q* *gerade* aufgesetzt ist.



Die Krystalle sind also *zweigliedrig* (rhombisch) und wenn man das herrschende Prisma *q* als das zweite, *p* als das erste zugehörige Paar betrachtet, d. h. die Axe *a* parallel der Kante $\frac{q}{q}$, Axe *c* parallel $\frac{p}{p}$ nimmt, so ist

$$\frac{o}{2} = \tfrac{1}{2}(a : b : c)$$
$$p = a : b : \infty c$$
$$q = b : c : \infty c$$

1) *Diese Ann. Bd.* 108, S. 513.

und das Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}7155 : 1 : 0{,}9252.$$

An dem vollzähligen Hauptoctaëder o würden die dreierlei Kantenwinkel seyn:

$$2A = 120^\circ\ 58'$$
$$2B = 93\ \ 0$$
$$2C = 115\ \ 40.$$

	Berechnet.	Beobachtet.
$p : p$ an a =		*108° 50′
» b =	71° 10′	71 15
$q : q$ an c =	94 26	94 26
» b =	85 34	85 25
$p : q$ =	113 17	113 20
$\frac{o}{2} : p$ =		*147 50
$\frac{o}{2} : q$ =	136 30	136 30

Die kleinen gelblichen Krystalle sind an beiden Enden ausgebildet, so dafs man die Lage der zwei anderen Tetraëderflächen gut wahrnehmen kann.

XIII. *Ueber das Auftreten von Pentagondodekaëderflächen an Alaunkrystallen; von Rudolph Weber.*

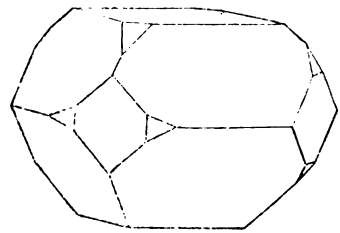
Es ist eine bekannte Thatsache, dafs auf die Ausbildung einzelner Flächen an verschiedenen künstlichen Krystallen gewisse Substanzen, welche in der Lösung derselben sich befinden, einen wesentlichen Einflufs ausüben; so z. B. krystallisirt bekanntlich das Kochsalz aus einer Lösung die Harnstoff enthält in Octaëdern etc. Besonders reich an derartigen Beobachtungen sind die schönen Untersuchungen von Pasteur.

Auch der Alaun kann in verschiedenen Formen krystallisirt erhalten werden; die gewöhnlichen Krystalle sind bekanntlich Combinationen von Octaëder, Würfel und Granatoëder, während aus einer mit Alkali versetzten Lösung das Salz in Würfeln anschiefst.

Aus einer Alaunlösung, welche salzsaure Thonerde und freie Säure enthielt, erhielt ich vor einiger Zeit Krystalle, welche aufser den bekannten Formen noch Flächen zeigten, die auf die Octaëderkanten aufgesetzt waren, einen Pyramidenwürfel angehörten.

Ich habe jetzt gefunden, dafs Krystalle, welche diese Flächen tragen, erhalten werden, wenn man gewöhnlichen Kalialaun aus recht concentrirter Salzsäure krystallisiren läfst. Aus einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung krystallisirt der Alaun meist in einfachen Octaëdern; hier dagegen erscheinen stets Octaëder und Würfel und an vielen Krystallen aufserdem die erwähnten Flächen.

Diese Flächen gehören dem Halbflächner des Pyramidenwürfels, dem Pentagondodecaëder an, denn dieselben finden sich niemals an allen vier Ecken einer Würfelfläche, sondern nur an zwei gegenüberliegenden; treten dieselben zugleich an einer anderen Würfelfläche auf, so liegen sie stets so, dafs nicht zwei Flächen auf eine Octaëderkante aufgesetzt sind. Nebenstehende Figur zeigt das Arrangement der Flächen; die Pyritoëderflächen erscheinen als kleine Dreiecke, sie sind stark glänzend; die Zahl derselben variirt, manche Krystalle zeigen zwei oder drei, im günstigsten Falle vier bis fünf Flächen, öfter ist indessen nur eine Ecke abgestumpft.



Der Neigungswinkel einer Würfel- und Pyritoëderfläche beträgt nach einer an einem gut ausgebildeten Krystalle ausgeführten Messung 153° 28′, wonach diese Flächen dem *gewöhnlichen* Pentagondodecaëder:

$\frac{1}{2}(a : 2a : \infty a)$

angehören. Der Winkel unter dieser Voraussetzung beberechnet ist 153° 26′. Die Neigungswinkel der anderen Flächen wurden mit den bekannten Werthen übereinstimmend gefunden.

XIV. *Bemerkungen zu einer Angabe über die Zersetzungsproducte des salpetersauren Teträthylammoniumoxydes; von R. Schneider.*

Eine im Journal für practische Chemie, Bd. 79, S. 1 unter der Aufschrift »Bericht aus dem Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin« enthaltene Mittheilung von J. Josephy über die Zersetzungsproducte des salpetersauren Teträthylammoniumoxydes giebt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen.

Nach jener Mittheilung soll das salpetersaure Teträthylammoniumoxyd, wenn es der trockenen Destillation unterworfen wird, als Zersetzungsproducte geben: 1) Kohlensaures Ammoniak: 2) Cyanäthyl; 3) ein Oel von der (wahrscheinlichen) Zusammensetzung $C_4 H_4$; 4) Wasser und 5) Kohle. Demgemäfs ist die folgende Zersetzungsgleichung aufgestellt worden:

$$N(C_4H_5)_4O, NO_5, HO = NH_4O, CO_2 + C_6H_5N + 2C_4H_4 + C + 4HO.$$

Zum Beweise dafür, dafs das flüssige Destillationsproduct nach wiederholter Destillation aus Cyanäthyl bestanden habe, wird angeführt, dafs dasselbe »den ebenso charakteristischen wie penetranten Geruch nach Cyanäthyl« besessen habe. Bekanntlich gehört nach Grimm's Beobachtungen [1]) der widrige und stechende Geruch des aus Cyanka-

1) Siehe Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 192; s. ferner: Handwörterbuch der Chemie 2. Aufl. Bd. I, S. 300.

lium und ätherschwefelsaurem Kali durch Destillation erhaltenen rohen Productes gar nicht dem Cyanäthyl an, sondern dem gleichzeitig entstehenden Cyanammonium resp. cyansaurem Aethyloxyd; er kann durch Behandeln des rohen Cyanäthyls mit etwas verdünnter Salzsäure leicht weggenommen werden. Das reine Cyanäthyl hat einen angenehm ätherartigen Geruch. Das Auftreten jenes penetranten Geruchs kann demnach wohl kaum als ein Beweis für die stattgehabte Bildung von Cyanäthyl gelten.

Weiter hat man das Vorhandenseyn von Cyanäthyl zu beweisen gesucht durch Anstellung der bekannten Lassaigne'schen Probe, d. h. durch Erhitzen der Substanz mit Kalium. Da in dem wässerigen Auszuge des Schmelzrückstandes durch Eisenoxydoxydul und Salzsäure, Berlinerblau, durch Schwefelammonium und Eisenoxydlösung Rhodaneisen entstand, so hielt man das Vorhandenseyn von Cyan für bewiesen. Jede andere organische, stickstoffhaltige Substanz würde sich unter diesen Umständen wahrscheinlich ebenso verhalten haben. Die Bildung von Cyan beim Schmelzen mit Kalium beweist nur, dafs Stickstoff, durchaus nicht, dafs Cyan als solches in der untersuchten Substanz enthalten war.

Das Ergebnifs dieser Versuche wurde schliefslich durch die Analyse »bestätigt« und zwar in folgender Weise:

Es wurden gefunden in 100 Theilen der fraglichen Substanz:

55,82	Proc.	Kohlenstoff
11,54	»	Wasserstoff
32,53	»	Sauerstoff
99,89.		

Diesen Zahlen aber entspricht fast genau das Aequivalent-Verhältnifs = 4 : 5 : 1, folglich die empirische Formel $C_4 H_5 N$. Trotzdem und unbegreiflicher Weise wurde aus jenen analytischen Daten die Formel $C_6 H_5 N$, also die empirische Formel des Cyanäthyls hergeleitet, die 65,45 Proc. *Kohlenstoff*, 9,09 Proc. Wasserstoff und 25,45 Proc. Sauer-

stoff verlangt. Und damit glaubte man »die Gegenwart des Cyanäthyls aufser allen Zweifel gesetzt« zu haben!

Die *für* Cyanäthyl beigebrachten Beweise sprechen also zum Theil *nicht für*, zum Theil entschieden *gegen* Cyanäthyl. Nicht dieses bildet sich bei der trockenen Destillation des salpetersauren Teträthylammoniumoxydes, sondern, soweit aus den Ergebnissen der Analyse geschlossen werden kann, die von Natanson [1]) entdeckte und von ihm als Acetylamin bezeichnete Verbindung, die indefs (nach Cahours) wohl richtiger als Aethylenamin $\left(\left(\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right)''\Big\}N\right)$ aufgefafst wird. Die Bildung dieser Substanz unter den gegebenen Umständen, aus einem stickstoffhaltigen und zugleich äthylreichen Complex wäre wohl denkbar und würde neben dem Auftreten von Aethylen selbst nicht eben befremdlich erscheinen. Mit Sicherheit freilich läfst sich darüber nach den vorliegenden Daten allein nicht entscheiden; diefs würde eher möglich seyn, wenn Angaben über den Siedepunkt, die Dampfdichte, das specifische Gewicht u. s. w. der betreffenden Substanz gemacht worden wären.

Hier kam es nur darauf an, das Factum zu constatiren, dafs was man für Cyanäthyl hielt, nicht solches war, und dafs sich also die oben angeführte Zersetzungsgleichung mit den Ergebnissen des Versuchs im offenen Widerspruch befindet.

XV. *Ueber einen Apparat zur bequemen Combination constanter Elemente;*

von Dr. Ferdinand Bothe,

Direct. d. Provinzial-Gewerbschule zu Saarbrücken.

Die bisher üblichen derartigen Apparate, sogenannten Pachytropen, gewähren nicht die gewünschte Bequemlichkeit,

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 98, S. 291.

erfordern beim Gebrauch Aufwand von Zeit und Mühe und sind dadurch häufig genug Veranlassung, dafs die dem veränderten Widerstande des Schliefsungsleiters anzupassende Veränderung in der Zusammenstellung der Kette ganz unterbleibt. Geradezu lästig, fast unmöglich ist diese Aenderung bei Anwendung einer gröfseren, von dem Experimentirenden entfernt aufgestellten Batterie, oder sofern es darauf ankommt, im Auditorio die Folgerungen des Ohm'schen Gesetzes experimentell zu prüfen.

Der von mir construirte Apparat hilft diesen Uebelständen ab, und gestattet in kürzester Zeit jede beliebige Combination auszuführen, ohne die Leitungsdrähte der Batterie zu berühren. Die Zeichnung Fig. 17 Taf. III stelle zunächst den Grundrifs desselben, berechnet für 12 Elemente in der halben natürlichen Gröfse dar. 24 Stück Klemmschrauben, zur Aufnahme der Poldrähte bestimmt, sind in schicklicher Entfernung unter einander auf einem Brett befestigt und alternirend mit den in zwei Reihen vertheilten metallischen Knöpfen leitend verbunden. Die Knöpfe (von denen Fig. 18 Taf. III zwei in natürlicher Gröfse vorstellt) tragen am oberen Ende federnde Metallstreifen, welche zweimal im Winkel gebogen und so beweglich sind, dafs sie nach Bedürfnifs in leitende Verbindung mit den benachbarten Knöpfen gebracht oder seitwärts gedreht werden können. Der linke Knopf der ersten, und der rechte Knopf der zweiten Reihe sind ohne Feder, und stehen einmal mit den äufsersten Klemmschrauben der Poldrähte, dann mit den zur Leitung des Gesammtstromes nach dem einzuschaltenden Gyrotrop oder Stromschliefser führenden starken Leitungsdrähten in Verbindung. Beim Gebrauch werden die Poldrähte der einzelnen Elemente nach einander mit den Klemmschrauben befestigt, und die gewünschte Combination der Elemente durch die entsprechende Stellung der 22 Stück Federn hervorgebracht. Die Zeichnung zeigt die Lage derselben für die sechs einfachen Zusammenstellungen nach 12, 6, 4, 3, 2 und 1 Element, und ist wohl ohne weitere Beschreibung verständlich.

Die Poldrähte einer entfernten, z. B. vor dem Fenster stehenden, Batterie treten am besten in Form eines, aus den einzelnen, gut durch Guttapercha isolirten, und wohl bezeichneten Leitungsdrähten bestehenden Taues an den Apparat.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CIX.

I. *Ueber die Bestimmung der Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausfluſs aus Röhren;*

von Ed. Hagenbach.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daſs die Fortschritte der neuen Physik hauptsächlich bedingt sind durch die genauere Kenntniſs aller der Thatsachen, die einen Schluſs zu ziehen gestatten auf die moleculare Constitution der Materie; hierher gehören vor allem die *Cohärenzerscheinungen.* Wir können dieselben in zwei Gruppen bringen. Die erste Gruppe enthält die *statischen Cohärenzerscheinungen,* das heiſst die, welche sich beim ruhenden Zustande der einzelnen Theilchen zeigen; die zweite hingegen die *dynamischen,* das heiſst die, welche beim Verschieben der einzelnen Theilchen über einander auftreten. Was die flüssigen Körper betrifft, so gehören Festigkeit, Elasticität und Capillarität zu der ersten Gruppe; der zweiten aber gehört die *Zähigkeit* oder *Klebrigkeit* an, d. h. die Kraft, die nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht mit einer gewissen Geschwindigkeit an einer anliegenden vorbeizuschieben. Die Untersuchung dieser Gröſse ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Man muſs sich wundern, daſs bei der groſsen Anstrengung, die sowohl von Mathematikern als Physikern auf die Erklärung der Capillaritätserscheinungen verwendet wurde, die Untersuchung der Zähigkeit nur ziemlich selten den Gegenstand einer physikalischen Arbeit bildete und hauptsächlich nur von Practikern bei der Behandlung des Ausflusses durch Röhren der Erforschung werth geachtet wurde. Und doch ist es keine Frage, daſs dieselbe wesentlich zur

genauern Kenntnifs des flüssigen Zustandes gehört, und dafs auch diese Gröfse mit einer Menge anderer Erscheinungen im innigsten Zusammenhange steht; hat ja doch Hr. Wiedemann durch seine Arbeit: *Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule und ihre Beziehungen zur Elektrolyse* [1]) gezeigt, wie selbst in einem Capitel, wo man es am wenigsten erwartet hätte, die Zähigkeit eine so bedeutende Rolle spielt. Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, dafs auch die Praxis mannichfach dieser Gröfse bedarf, sey es zur Berechnung des Ausflusses durch Röhren, oder auch zur Charakteristik verschiedener Flüssigkeiten, wie diefs durch Hrn. Schübler geschah bei der Beschreibung der fetten Oele Deutschlands [2]) und von Hrn. Charles Dollfus bei der Untersuchung des zum Zeugdruck verwendbaren Gummiwassers [3]); das Instrument, das zur Bestimmung der Zähigkeit diente, wurde Viscosimeter genannt.

In der Hydrostatik und Hydrodynamik begnügte man sich lange mit der Newton'schen Definition: *fluidum est corpus omne, cuius partes cedunt vi cuique illatae et cedendo facile moventur inter se.*

Und es erklärt sich daher, dafs die klassischen mathematischen Untersuchungen eines Dan. Bernoulli [4]), D'Alembert [5]) und Euler [6]) in der Hydrodynamik Resultate liefern mufsten, die oft wenig mit der Erfahrung übereinstimmten. Bernoulli begnügt sich einfach an einer Stelle zu sagen:

1) Diese Annalen Bd. XCIX, S. 177.

2) Erdmann, Journal für praktische Chemie, Bd. II, 1828, S. 349.

3) *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse No.* 21, *p.* 14 — 23.

4) *Danielis Bernoulli Hydrodynamica.*

5) *D'Alembert, Traité de l'équilibre et du mouvement des fluides, nouvelle édit. Paris* 1770.

6) Euler, *De motu fluidorum lineari potissimum aquae. Nov. comm. acad. scient. imper. Petrop. Tom. XV*, 1770. *p.* 219.

Die Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung flüssiger Körper, dargestellt von Leonhard Euler. Uebersetzt mit Zusätzen von *H. W. Brandes.* Leipzig 1806.

Enormes has differentias maxima ex parte adhaesioni aquae ad latera tubi tribuo, quae certe adhaesio in hujusmodi casibus incredibilem excercere potest effectum[1]).

Was Euler betrifft, so können wir nur Prony beistimmen, wenn er sagt:

On a lieu de regretter et il est même étonnant, que le célèbre Euler, qui dans le cours de ses immenses travaux a souvent dirigé son attention sur des problèmes physico-mathématiques et sur des objects d'application, n'ait pas cherché à traiter la théorie des fluides en ayant égard à la cohésion des molécules et à quelque espèce de frottement; n'eût il fait entrer ces résistances dans l'analyse que sous une forme purement hypothétique, il serait curieux de savoir, comment il envisageait leur effet; mais je ne connais aucun de ses mémoires, où il en soit question.

Es war den practischen Versuchen von Mariotte[2]), Couplet[3]), Bossut[4]), Dubuat[5]), Girard[6]) und den Berechnungen von Prony[7]) und Eytelwein[8]) vorbehalten, in der Hydraulik eine neue Bahn zu brechen durch die Einführung des Widerstandes, der beim Fliefsen des Wassers eintritt.

Es fragt sich nun, welches die beste Methode sey, die

1) *Hydrodynamica sect. III*, §. 27.

2) *Mariotte, Traité du mouvement des eaux. Nouvelle édition. Paris* 1718.

3) *Couplet, Recherches sur le mouvement des eaux. Histoire de l'ac. royale des sciences. année* 1732.

4) *Bossut, Traité élémentaire d'hydrodynamique. Paris* 1775.

5) *Dubuat, Principes d'hydraulique, verifiés par un grand nombre d'expériences. nouv. édit. Paris* 1786.

6) *Girard, Mémoire sur le mouvement des fluides dans les tubes capillaires et l'influence de la température sur ce mouvement. Mémoire de la Classe des scienc. math. et phys. de l'Institut.* 1813. 14. 15.

7) *Prony, Recherches physico-mathématiques sur la théorie des eaux courantes. Paris* 1804.

8) Eytelwein, Untersuchungen über die Bewegung des Wassers. Abhandl. der königl. Akad. d. Wissensch. in Berlin. 1814—15. S. 137.

Zähigkeit einer Flüssigkeit zu bestimmen. Es sind hauptsächlich drei dazu angewendet worden:

1) Schwingungen von Platten in der Flüssigkeit,
2) Schwingungen der Flüssigkeit in U-förmigen Röhren,
3) Ausflufs durch Röhren.

Die schönen Versuche von Hrn. Magnus [1]) gestatten wohl manchen Schlufs auf die Cohäsion der Flüssigkeiten; einer numerischen Berechnung der Zähigkeit können sie aber wohl kaum als Grundlage dienen, da die Rechnungen zu complicirt würden.

Die erste Methode wurde von Coulomb [2]) angewendet; er beobachtete die Abnahme der Schwingungen eines in die Flüssigkeit eingetauchten und an einem dünnen Drahte aufgehängten Körpers und berechnete daraus die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit. Für eine in sich schwingende Scheibe fand er den Widerstand der Geschwindigkeit proportional, besonders wenn die Geschwindigkeit nicht sehr bedeutend war; bei den Schwingungen eines Cylinders hingegen, dessen Axe senkrecht auf der Drehungsaxe stand, so dafs der Cylinder einen Theil des Wassers vor sich wegtreiben mufste, wurde der Widerstand durch zwei Glieder ausgedrückt, von welchen das eine die erste, das andere die zweite Potenz der Geschwindigkeit enthielt.

Später sind von Hrn. Moritz [3]) nach derselben Methode noch einige Versuche angestellt worden, hauptsächlich um den Einflufs der Temperatur zu bestimmen.

Es ist keine Frage, dafs bei diesen Untersuchungen ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen ist, und dafs auch der Gesammtwiderstand als Function der Geschwindigkeit hiernach bestimmt werden kann. Wenn man sich

1) Magnus, Ueber die Bewegung der Flüssigkeiten. Diese Annalen Bd. 80, S. 3. Hydraulische Untersuchungen. Diese Annalen, Bd. 95, S. 1.

2) *Coulomb. Expériences destinées à déterminer la cohérence des fluides. Mémoire de l'Institut national. Tome III, p.* 261.

3) Moritz, einige Bemerkungen über Coulomb's Verfahren, die Cohäsion der Flüssigkeiten zu bestimmen. Diese Annalen Bd. 70.

aber damit nicht begnügt, sondern die Gesammtwirkung zurückführen will auf die Reibung der einzelnen Schichten der Flüssigkeit an einander, so wird in diesem Falle die Rechnung sehr complicirt, hauptsächlich weil sich die Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung ändert, und weil, wenn man nicht ein unendlich grofses Gefäfs einführen will, die Gestalt des Gefäfses mit in Rechnung gezogen werden mufs.

Aehnliche Einwürfe lassen sich gegen die Methode erheben, die Zähigkeit zu bestimmen aus der Abnahme der Schwingungen in einer U-förmigen Röhre. So viel mir bekannt, hat zuerst Lambert [1]) diese Methode zur Bestimmung der Zähigkeit vorgeschlagen.

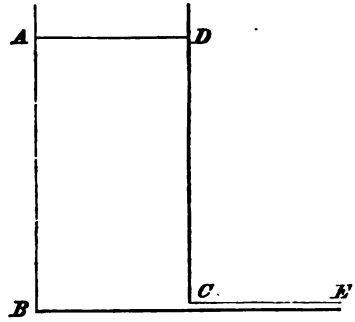
Ganz anders verhält es sich mit der dritten Methode, die Zähigkeit einer Flüssigkeit durch den Ausflufs aus Röhren zu bestimmen. Diese Methode gewährt so grofse Vortheile vor den beiden andern, dafs ich mich auf sie allein beschränken werde. Beim Fliefsen einer Flüssigkeit unter constantem Druck durch eine cylindrische Röhre, fallen offenbar die obigen Einwendungen weg, indem wir eine geradlinige und gleichförmige Bewegung und zu gleicher Zeit eine leicht in Rechnung zu bringende Gestalt des Gefäfses haben. Unsere Hauptaufgabe wird also seyn, die Theorie des Ausflusses einer Flüssigkeit unter constantem Druck durch eine gerade cylindrische Röhre zu ermitteln.

Es fehlt durchaus nicht an theoretischen und noch weniger an experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand, und doch bleibt noch vieles zu leisten übrig, besonders was die Uebereinstimmung der Theorie mit den empirisch gefundenen Formeln betrifft. Vor Allem aber möchte man sich wundern, dafs, einige Untersuchungen von Hrn. Baurath Hagen abgerechnet, nirgends der Versuch gemacht worden ist, die Zähigkeit einer Flüssigkeit auf den numerischen Werth der Kraft zurückzuführen, die zur Verschiebung zweier Flüssigkeitsschichten nöthig ist; erst

1) *Lambert, sur les fluides considérés relativement à l'hydrodynamique. Mémoires de l'Acad. de Berl.* 1784.

wenn diefs geschehen, kann es möglich seyn, den Zusammenhang zwischen der Zähigkeit und der Temperatur, der Menge eines aufgelösten Salzes u. s. w. einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Die gegenwärtige Arbeit beschränkt sich darauf, die Theorie des Ausflusses einer Flüssigkeit durch eine Röhre so zu entwickeln, dafs daraus *der numerische Werth der Kraft* bestimmt werden kann, *welche nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten mit einer bestimmten constanten Geschwindigkeit über einander zu verschieben.*

Es sey $ABCD$ ein Gefäfs, in welchem die Flüssigkeit auf dem unveränderlichen Niveau AD gehalten werde; eine cylindrische Röhre CE, die an das Gefäfs angesetzt ist, dient zum Ausflusse der Flüssigkeit. Die Höhe des Niveaus im Gefäfse $ABCD$ über der Oeffnung E, deren Durchmesser im Vergleich zur Höhe DC verschwindet, nennen wir die Druckhöhe und bezeichnen sie mit h. Diese Druckhöhe hat nun offenbar zweierlei zu leisten, sie mufs erstens der ausfliefsenden Flüssigkeit ihre Geschwindigkeit ertheilen, und zweitens den Widerstand überwinden, der durch die Reibung der Flüssigkeit in der Röhre verursacht wird. Wir theilen daher unser h in zwei Theile, in die Geschwindigkeitshöhe h' und in die Widerstandshöhe h'', so dafs also:



$$\text{I.} \quad h = h' + h''.$$

Worin besteht nun der Widerstand, der beim Fliefsen der Flüssigkeit durch die Röhre auftritt?

Derselbe kann von drei Ursachen herrühren:

1) Von der Reibung der Flüssigkeit gegen die feste Wand, und
2) von der Reibung der einen Flüssigkeitsschicht gegen die anliegende.

Dafs bei den Flüssigkeiten, welche die Gefäfswand be-

netzen (und diese allein fallen in das Gebiet der gegenwärtigen Untersuchung) eine Verschiebung der Flüssigkeitsschichten an einander stattfindet, unterliegt nicht dem geringsten Zweifel, da die oberflächlichste Betrachtung des fliefsenden Wassers in Flüssen, Canälen und Röhren zeigt, dafs die verschiedenen Flüssigkeitsfäden nicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Wir betrachten daher zuerst den Widerstand, den die gegenseitige Verschiebung der Flüssigkeitstheilchen verursacht, und werden nachher zeigen, dafs neben diesem Widerstande der von der Reibung an der Wand herrührende ganz verschwinden mufs.

Wir zerlegen uns den Flüssigkeitscylinder der Ausflufsröhre in eine Anzahl concentrischer Schichten, deren Wand nur aus je einer Molecülschicht bestehen soll. Die gröfste Geschwindigkeit besitzt offenbar der Flüssigkeitsfaden, welcher die Axe der Röhre bildet und die Geschwindigkeit einer Schicht wird um so geringer seyn, je weiter sie von der Axe entfernt ist, die geringste Geschwindigkeit hat natürlich die Schicht, welche unmittelbar die Wand berührt. Nennen wir v die Geschwindigkeit und ϱ die Entfernung der Schicht von der Axe, so haben wir:

$$v = f(\varrho)$$

und die Aufgabe wird seyn, die Form dieser Function zu bestimmen. Hr. Hagen [1]) hat angenommen, dafs die Geschwindigkeit der Schicht ihrer Entfernung von der Wand proportional sey, es wird jedoch durch diese Annahme etwas eingeführt, was erst zu bestimmen ist.

Jede Schicht reibt sich nun mit den beiden anliegenden, der inneren und der äufseren; durch die Reibung mit der inneren Schicht wird eine Kraft entwickelt, die nach aufsen geht, wir nehmen diese Richtung positiv; durch die Reibung mit der äufseren Schicht hingegen erhalten wir eine negative Kraft; die Summe dieser beiden giebt die in Folge der Reibung auf die Flüssigkeitsschicht einwirkende Kraft.

Wovon hängt nun diese Reibung ab?

1) Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren von G. Hagen. Diese Annal. Bd. 46, S. 423.

Mehrere Versuche beweisen, dafs diese Reibung von dem Drucke unabhängig ist [1]), sie ist ferner proportional der Oberfläche, denn die Unabhängigkeit von der Oberfläche bei der Reibung fester Körper ist nur scheinbar, da man den Druck nicht auf die Einheit der Oberfläche sondern im Ganzen berechnet und sich somit die Oberfläche schon als Factor im Drucke befindet. Was nun die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit betrifft, so nehmen wir an, die Reibungskraft sey der relativen Geschwindigkeit beider Schichten proportional. Diese Annahme läfst sich zwar dadurch rechtfertigen, dafs man sagt, bei doppelter Geschwindigkeit mufs ein Theilchen von doppelt so vielen andern losgerissen werden; bewiesen wird aber diese Annahme am besten dadurch, dafs man durch ihre Einführung Formeln findet, die mit der Erfahrung übereinstimmen.

Ermitteln wir nun die Gröfse dieses Reibungswiderstandes.

Die Länge der Röhre sey l, der Radius r, die Anzahl der Molecüle, die bei der betreffenden Flüssigkeit auf die Längeneinheit gehen, n und somit $\frac{1}{n}$ die Entfernung zweier Schichten; die Geschwindigkeit sey v und die Entfernung unserer Schicht von der Axe ϱ.

Die Geschwindigkeit der nächst inneren Schicht wird:

$$v' = f\left(\varrho - \frac{1}{n}\right)$$

$$= f(\varrho) - \frac{df(\varrho)}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 f(\varrho)}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \ldots$$

$$= v - \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \ldots$$

Die Geschwindigkeit der nächst äufseren Schicht:

$$v'' = v + \frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 v}{d\varrho^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \ldots$$

1) *Coulomb. Mém. de l'Institut. Tome III, p.* 287.
Darcy, Recherches expérimentales relatives au mouvement de l'eau dans les tuyaux. Paris 1857.
Se trouve aussi dans les mémoires des divers savants. Tome XV. pag. 141.

Die Geschwindigkeitsunterschiede (relativen Geschwindigkeiten) sind somit:

$$v' - v = -\frac{dv}{d\varrho}\cdot\frac{1}{n} + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2v}{d\varrho^2}\cdot\frac{1}{n^2} - \ldots$$

$$v'' - v = \frac{dv}{d\varrho}\cdot\frac{1}{n} + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2v}{d\varrho^2}\cdot\frac{1}{n^2} + \ldots$$

Die Kraft, welche nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einer anderen Schicht zu verschieben, nennen wir k; dieses k multiplicirt mit $v'-v$ und mit der inneren Oberfläche unserer Schicht: $2\pi\left(\varrho-\frac{1}{2n}\right).l$ giebt die innere Reibung:

$$r' = k2\pi\left(\varrho-\frac{1}{2n}\right).l\left(-\frac{dv}{d\varrho}\cdot\frac{1}{n} + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2v}{d\varrho^2}\cdot\frac{1}{n^2} - \ldots\right)$$

während die äufsere Reibung:

$$r'' = k2\pi\left(\varrho+\frac{1}{2n}\right).l\left(\frac{dv}{d\varrho}\cdot\frac{1}{n} + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2v}{d\varrho^2}\cdot\frac{1}{n^2} - \ldots\right)$$

Somit wird die in Folge der Reibung auf die Flüssigkeitsschicht einwirkende Kraft:

$$r = r' + r'' = 2\pi lk\left(\varrho\frac{d^2v}{d\varrho^2}\cdot\frac{1}{n^2} + \frac{dv}{d\varrho}\cdot\frac{1}{n^2}\right)$$

$$= 2\pi lk\frac{1}{n^2}\left(\varrho\frac{d^2v}{d\varrho^2} + \frac{dv}{d\varrho}\right)$$

wenn wir nämlich, wie diefs bei der Kleinheit von $\frac{1}{n}$ geschehen darf, die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen.

Da wir nun gleichförmige Bewegung in der Röhre haben, so mufs dieser Kraft durch den der Widerstandshöhe h'' entsprechenden Druck das Gleichgewicht gehalten werden; dieser Druck ist gleich:

$$2\pi\varrho\frac{1}{n}h''Ps$$

wenn P das Gewicht der Volumeneinheit Wasser und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Somit haben wir folgende Gleichung:

$$\text{II.}\quad 2\pi\varrho\frac{1}{n}h''Ps+2\pi lk\frac{1}{n^2}\left(\varrho\frac{d^2v}{d\varrho^2}+\frac{dv}{d\varrho}\right)=0$$

oder:

$$\frac{d^2v}{d\varrho^2}+\frac{1}{\varrho}\frac{dv}{d\varrho}+\frac{h''Psn}{lk}=0$$

Diese Gleichung dient nun zur Bestimmung des v als Function von ϱ.

Wir müssen nun noch die Gränzbedingungen aufsuchen.

Es ist leicht einzusehen, dafs die Geschwindigkeit am Rande der Röhre gleich 0 sey. Es folgt diefs schon mit ziemlicher Sicherheit aus dem Umstande, dafs in engen Röhren von verschiedener Substanz die Flüssigkeit auf gleiche Art fliefst, sobald nur die Röhren glatt sind und von der Flüssigkeit benetzt werden. Es geht diefs auch ferner hervor aus der Beobachtung von Canälen und Flüssen, wo man deutlich am Rande eine ruhende Schicht wahrnehmen kann. Es läfst sich aber dieser Satz auch beweisen, sobald man nur annimmt, dafs die Reibung zwischen einer Glas- oder Metallschicht und einer Wasserschicht eine Kraft von derselben Ordnung sey wie die Reibung zweier Wasserschichten, was allerdings nicht immer angenommen worden ist [1]). Nehmen wir nämlich an, die Randschicht habe eine endliche Geschwindigkeit, so würde eine zurückhaltende Reibungskraft auf sie wirken, die einer endlichen Geschwindigkeit proportional ist, und eine vorwärtsziehende Reibungskraft, die einem unendlich kleinen Geschwindigkeitsunterschiede proportional ist; da nun aber der Druckkraft bei allen andern Schichten das Gleichgewicht gehalten wird durch die Differenz zweier Kräfte, die unendlich kleinen Geschwindigkeitsdifferenzen proportional sind, so mufs offenbar auch bei der Randschicht die Geschwindigkeit nur unendlich klein also für die Rechnung gleich 0 seyn. Wir haben somit als erste Gränzbedingung:

$$a)\ \text{für}\ \varrho=r$$
$$v=0$$

1) *Darcy, Recherches pag.* 169: *Ces deux forces de l'adhérence et de la cohésion sont, on le voit, d'un ordre différent et sans mesure commune.*

Die zweite Gränzbedingung betrifft den mittleren Faden; bei diesem mufs $\frac{dv}{d\varrho} = 0$ seyn, denn, fände das nicht statt, so hätten wir hier, wo nur eine äufsere Reibung vorhanden ist, eine der Gröfse $\frac{1}{n}$ proportionale zurückhaltende Kraft; bei allen andern Schichten hatte der Druck nur eine der Gröfse $\frac{1}{n^2}$ proportionale Widerstandskraft zu überwinden, also wird diefs auch beim mittleren Faden der Fall seyn müssen; somit haben wir als zweite Gränzbedingung:

$$b) \text{ für } \varrho = 0$$

$$\frac{dv}{d\varrho} = 0$$

Wir gehen nun über zur Integration der Gleichung II; und führen zu diesem Zweck in die Gleichung ein:

$$v = y - \frac{h' Psn}{4lk} \varrho^2$$

und erhalten:

$$\frac{d^2y}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{dy}{d\varrho} = 0$$

oder: $$\frac{dy}{d\varrho} = \frac{\text{const}}{\varrho}$$

da nun für: $$\varrho = 0$$

$$\frac{dv}{d\varrho} = 0$$

und somit auch: $$\frac{dy}{d\varrho} = 0$$

so mufs $$\text{const} = 0$$

woraus $$y = c$$

wo c constant.

Das Integral unserer Gleichung ist somit:

$$v = -\frac{h'' Psn}{4lk} \varrho^2 + c$$

und da für $$\varrho = r$$

$$v = 0$$

$$\text{III.} \quad v = \frac{h'' Psn}{4lk} (r^2 - \varrho^2)$$

Wir könnten zu dieser Gleichung auch auf folgende etwas einfachere Art gelangen.

Nehmen wir den vollen Wassercylinder mit dem Radius ϱ, so wirkt auf ihn die Reibungskraft:

$$\frac{dv}{d\varrho} \cdot \frac{1}{n} 2\pi\varrho l k$$

und die Druckkraft:

$$h'' \pi \varrho^2 s P.$$

Wir haben somit die Gleichung:

$$\frac{dv}{d\varrho} = -\frac{\varrho h'' n s P}{2 l k}$$

$$v = -\frac{h'' P s n}{4 l k} \varrho^2 + \text{const.}$$

$$v = \frac{h'' P s n}{4 l k} (r^2 - \varrho^2)$$

Späterer Betrachtungen halber haben wir obige Behandlung vorgezogen [1]).

Es folgt aus Gleichung III, dafs die in einer bestimmten Zeit ausgeflossene Wassermenge der Inhalt eines Umdrehungsparaboloïdes ist. Es sey nun V das Volumen des ausgeflossenen Wassers, so ist:

$$V = \pi \int_{\varrho=0}^{\varrho=r} \varrho^2 \, dv$$

1) An dieser Stelle mufs ich nun kurz eine »Note« von Hrn. Verdet erwähnen, die er zum französischen Auszuge aus der Arbeit von Hrn. Wiedemann hinzufügte. (*Annales de Chim. et de Phys. III. Série. Tome* 52, *pag.* 253.) Diese Note ist dadurch hervorgerufen worden, dafs die Veröffentlichung meiner in einer Anmerkung von Hrn. Wiedemann erwähnten Arbeit leider etwas verzögert wurde. Hr. Wiedemann hat sich in seinen Entwickelungen nur auf das beschränkt, was zu seinen Folgerungen unbedingt nöthig war; mit meinen Entwickelungen wird sich Hr. Verdet nun wohl einverstanden erklären. Was überdiefs die Behauptung betrifft, dafs $k \cdot \frac{d^2 v}{d\varrho^2}$ die Kraft (*force motrice*) und nicht die Beschleunigung (*force accélératrice*) sey, so hängt das von der Definition ab. Ich habe allerdings vorgezogen, als Maafs für die Zähigkeit die Kraft (*force motrice*) einzuführen, die zur Verschiebung nöthig ist; warum sollte es aber nicht auch erlaubt seyn, die Beschleunigung (*force accélératrice*) als Maafs einzuführen? Die letztere ist natürlich gleich der ersteren, dividirt durch die Masse der Schicht; weshalb denn auch in dem Resultate des Hrn. Wiedemann in dem Factor von $(r^2 - \varrho^2)$ das specifische Gewicht der Flüssigkeit auftritt.

und da:

$$dv = -\frac{h'' P n s \varrho d\varphi}{2lk}$$

so folgt:

$$\text{IV.} \quad V = \frac{\pi h'' P s n r^4}{8lk}$$

das heifst:

Die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge ist proportional der Widerstandshöhe, der vierten Potenz des Radius und umgekehrt proportional der Länge der Röhre.

Nimmt man enge und lange Röhren, so wird die Geschwindigkeitshöhe gegen die Widerstandshöhe verschwinden, und wir dürfen h an die Stelle von h'' setzen; dann folgt:

$$V = \frac{\pi P s n}{8k} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

Diefs stimmt nun vollkommen mit der Formel, die von Hrn. Poiseuille [1]) durch eine grofse Anzahl von Versuchen mit Wasser bestimmt wurde, ohne dafs er dabei durch irgendwelche theoretische Betrachtungen geleitet war; wir werden daher die obige Formel die Poiseuille'sche Formel nennen [2]). Die Versuche von Hrn. Poiseuille stimmen innerhalb einer gewissen Gränze, auf die wir später zurückkommen werden, so genau mit der angegebenen Formel, dafs an der Richtigkeit derselben nicht im Geringsten gezweifelt werden kann; man mufs sich darum um so mehr wundern, dafs in späteren deutschen Arbeiten über denselben Gegenstand, wie z. B. in der des Hrn. Hagen [3]) keine

1) *Poiseuille, Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres. Mémoires de divers savants. Tome IX, p.* 433.

2) Navier hat eine elegante mathematische Arbeit über das Fliefsen des Wassers in Röhren geschrieben; er findet für enge Röhren:

$$V = \text{const.} \frac{r^3 h}{l}$$

was nicht mit der Erfahrung stimmt. *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. Mém. de l'Acad. royal. des sciences. Tom. VI* 1823.

3) Hagen, Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Bewegung des Wassers in Röhren. Abh. der königl. Akadem. d. Wiss. zu Berlin. 1854. Math. Abth. S. 17.

Rücksicht auf die Poiseuille'sche Arbeit genommen wurde. Man wird es daher natürlich finden, wenn ich es für überflüssig hielt, durch eigene Versuche die Bestätigung der obigen Formel zu liefern; besonders da mir die Hülfsmittel nicht zu Gebote standen, um auch nur annäherungsweise denselben Umfang und dieselbe Präcision meinen Versuchen zu geben, welche sie durch die Poiseuille'sche Arbeit erlangt haben. Um jedoch einerseits eine eigene Einsicht in die bei solchen Versuchen zu beobachtenden Umstände zu erlangen und andererseits die Gränzen deutlich zu erkennen, wo die Abweichung von der Poiseuille'schen Formel eintritt, habe ich dennoch einige Versuche mit gläsernen Capillarröhren und Wasser vorgenommen; ich machte sie im Laboratorium des Hrn. Wiedemann, dem ich für die mir gegebene Anleitung den aufrichtigsten Dank hier ausspreche.

Die Versuche wurden mit sehr einfachen Hülfsmitteln angestellt. Ein gläserner Cylinder von etwas über zwei Fuſs Höhe diente als Druckgefäſs, unten befand sich eine durch einen Hahn verschlieſsbare Oeffnung, in welche die Röhren eingesetzt werden konnten; die Höhe im Druckgefäſs wurde dadurch constant erhalten, daſs aus einem höher stehenden mit einem Hahn versehenen Mariotte'schen Gefäſse so viel Wasser zugelassen wurde als durch die Ausfluſsröhre abfloſs, was leicht regulirt werden konnte. Die Längen der Röhren wurden direct gemessen und ihre Durchmesser aus dem Gewichte des darin enthaltenen Quecksilbers berechnet. Daſs solche Röhren ausgelesen wurden, bei welchen der Durchmesser möglichst constant war, und daſs dieselben auf das sorgfältigste gereinigt wurden, versteht sich von selbst.

Bedeutet l die Länge der Röhre, r den Radius derselben, beides in Centimetern; M die Ausfluſsmenge in Grammen, t die zum Ausfluſs der Menge M nöthige Zeit, so daſs $\frac{M}{t}$ unserer Gröſse V proportional ist, und τ die Temperatur des Wassers in Centigraden, so haben wir folgende

Tabelle:

r und h constant.

$r = 0^{cm},05502$ $h = 29^{cm},05$

	l	$\frac{M}{t}$	$\frac{M}{t}.l$	τ
	cm	gr		°
1)	39,75	0,2509	99,75	19,7
2)	38,35	0,2607	99,98	19,7
3)	35,44	0,2826	100,12	19,7
4)	33,11	0,3234	107,1	20,2
5)	28,59	0,3507	100,3	20,4
6)	25,82	0,3845	99,3	20,2
7)	23,09	0,4174	96,9	19,8
8)	20,72	0,4605	95,4	20,1
9)	17,93	0,5184	92,97	19,6
10)	15,08	0,5910	89,1	19,6
11)	12,10	0,6940	83,97	19,5
12)	9,55	0,7896	75,32	19,7
13)	7,12	0,9083	64,67	19,7
14)	5,45	1,0503	57,22	19,5
15)	4,21	1,148	48,33	19,6
16)	2,86	1,282	36,66	19,5
17)	1,40	1,557	21,8	19,1.

Der Werth von $\frac{M}{t}.l$ bleibt bei den vier ersten Versuchen so ziemlich constant, wenigstens so weit es bei den mit so unvollkommenen Mitteln angestellten Versuchen zu erwarten war. Die grofse Menge beim vierten Versuch rührt gröfstentheils von der höheren Temperatur her, die einen sehr wesentlichen Einflufs hat. Vom vierten Versuche an nehmen die Werthe ab, was also zeigt, dafs die Gränze des Poiseuille'schen Gesetzes nach dem vierten Versuche liegt.

r und l constant.

$r = 0,03094$ $l = 30^{cm},57.$

	h	$\frac{M}{t}$	$\frac{M}{th}$	τ
	cm	gr		°
1)	29,05	0,0286	0,000982	16,8
2)	25,9	0,0258	0,000997	17,3
3)	21,5	0,0210	0,000978	16,3
4)	16,3	0,0159	0,000997	16,2
5)	12,1	0,0118	0,000973	16,3
6)	5	0,0044	0,000978	17,4

Die Abweichungen, welche hier die Werthe $\frac{M}{th}$ zeigen, sind so unregelmäfsig, dafs wir sie nur der ungenauen Beobachtungsmethode zuschreiben können; wir sind also hier innerhalb der Gränze geblieben, die für das Poiseuille'sche Gesetz gilt.

h constant. $h = 29^{cm},05$.

	l	r	$\frac{M}{t}$	$\frac{Ml}{tr^4}$	τ
	cm	cm	gr		°
1)	39,75	0,05502	0,2509	1088000	19,7
2)	30,57	0,03094	0,0286	953900	16,8
3)	20,67	0,0525	0,3462	941900	16,5
4)	3,83	0,01397	0,00941	946100	16,7

Auch hier läfst sich die gröfste Abweichung aus der verschiedenen Temperatur erklären.

Die Poiseuille'sche Formel ist somit auch durch unsere Versuche bestätigt; da nun auch die Rechnung vollkommen mit den Resultaten der Erfahrung übereinstimmt und wir durch die theoretische Formel einen Aufschlufs über die Bedeutung der Constanten erhalten, so kann sie uns dazu dienen, die Zähigkeit auf einen bestimmten numerischen Werth zurückzuführen. Wir haben nämlich:

$$V = \frac{\pi P s n}{8k} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

wir können dann beim Versuch eine so lange und enge Röhre nehmen, dafs die Poiseuille'sche Formel als vollkommen richtig betrachtet werden kann; die Gröfsen P, V, s, h, r und l können direct bestimmt werden und somit kann $\frac{k}{n}$ durch Rechnung gefunden werden. k ist die Kraft, die nöthig ist um zwei Flüssigkeitsschichten von der Einheit der Oberfläche mit der Einheit der Geschwindigkeit an einander vorbeizuführen, somit ist $\frac{k}{n}$ die Kraft, die nöthig ist, um dieselbe Flüssigkeitsschicht mit einer n Mal kleineren *Geschwindigkeit* zu verschieben, das heifst also die Kraft, die

nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten von der Einheit der Oberfläche mit einer solchen Geschwindigkeit aneinander zu verschieben, dafs die eine in Beziehung auf die andere in der Sekunde um die Entfernung zweier Molecüle vorrückt, diese Gröfse nennen wir die *Zähigkeit* und bezeichnen sie mit z und haben somit:

$$\text{V.} \quad V = \frac{\pi P s}{8 z} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

oder:

$$\text{VI.} \quad z = \frac{\pi P s h r^4}{8 V l}$$

Nehmen wir das Quadratmeter als Flächeneinheit, so finden wir für z aus den Poiseuille'schen Versuchen bei:

	gr
0° C.	0,18142
10	0,13351
15	0,11668
20	0,10296
25	0,09162
30	0,08212
35	0,07406
40	0,06718
45	0,06123

Die bedeutende Abhängigkeit von der Temperatur ist auch aus diesen Werthen zu erkennen.

Unsere Hauptaufgabe wäre nun gelöst; wir haben ein bestimmtes Maafs für die Zähigkeit gefunden, und da die Ausflufsversuche sehr leicht anzustellen sind, und die verschiedenen Gröfsen wie Druckhöhe, Länge der Ausflufsröhre, Radius der Ausflufsröhre und Ausflufsmenge mit Leichtigkeit gemessen werden können, so ist die Zähigkeit einer Flüssigkeit eine Gröfse, deren Bestimmung nicht viel schwieriger ist als die des specifischen Gewichtes.

Es handelt sich nun aber noch darum, zu erklären, warum die Poiseuille'sche Formel nur innerhalb gewisser Gränzen sich als richtig erweist. Es sind zwei Einflüsse, die sich hier geltend machen. Erstens ist es natürlich, dafs bei bedeutenderer Geschwindigkeit die Geschwindigkeithöhe nicht

mehr gleich Null und somit h nicht mehr für h'' gesetzt werden darf. Zweitens aber tritt bei weiten Röhren und besonders bei weiten Röhren mit rauhen Wänden, neben dem von uns betrachteten Reibungswiderstande ein zweiter Widerstand auf, der unter Umständen sogar zum vorherrschenden werden kann. Es ist leicht einzusehen, dafs nur in engen Röhren mit glatten Wänden die einzelnen Schichten nach der oben betrachteten Weise sich ruhig an einander vorbeischieben werden; wird der Durchmesser gröfser oder die Wände rauh, so treten seitliche Bewegungen, Wirbel, Vibrationen u. s. w. in der Flüssigkeit auf, die natürlich eine gewisse Menge lebendige Kraft verzehren; diesen zweiten Widerstand werden wir den *Erschütterungswiderstand* nennen.

Wir betrachten nun vorerst den Fall, wo die Geschwindigkeitshöhe nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Um die Geschwindigkeitshöhe zu erhalten, berechnen wir die lebendige Kraft der in einer Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeit und suchen dann die Druckhöhe, welche in der Sekunde diese lebendige Kraft liefern kann.

Die Masse der in einer Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeitsmenge der Schicht, die in der Entfernung ϱ von der Axe der Röhre liegt, beträgt:

$$v \cdot \frac{P}{g} \cdot s\, 2\pi\varrho\, d\varrho$$

(wo g die Beschleunigung der Schwerkraft bedeutet) und somit ihre lebendige Kraft:

$$v^3 \cdot \frac{P}{g} \cdot s\, 2\pi\varrho\, d\varrho$$

und die lebendige Kraft der in der ganzen Sekunde ausgeflossenen Flüssigkeit:

$$2\pi \frac{P}{g} s \int_0^r v^3 \varrho\, d\varrho$$

Die Geschwindigkeitshöhe sey h'; sie kann in der Zeitein-

heit einer Flüssigkeitsmenge $\pi r^2 \frac{P}{g} s \sqrt{2gh'}$ die Geschwindigkeit $\sqrt{2gh'}$ ertheilen und somit ist die lebendige Kraft, welche die Höhe h' liefern kann:

$$\pi r^2 \frac{P}{g} s (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

Wir haben somit zur Bestimmung von h' die Gleichung:

$$2\pi \frac{P}{g} s \int_0^r v^3 \varrho d\varrho = \pi r^2 \frac{P}{g} s (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

oder:

$$2 \int_0^r v^3 \varrho d\varrho = r^2 (2gh')^{\frac{3}{2}}$$

Führen wir nun für v seinen Werth

$$\frac{h'' P s}{4lz} (r^2 - \varrho^2)$$

oder

$$\frac{(h-h')Ps}{4lz} (r^2 - \varrho^2)$$

ein, und lösen die Gleichung nach h' auf, so erhalten wir:

$$h' = \frac{s^2 P^2 r^4 h + 2^{\frac{16}{3}} g l^2 z^2 \pm \sqrt{2^{\frac{19}{3}} s^2 P^2 r^4 h g l^2 z^2 + 2^{\frac{32}{3}} g^2 l^4 z^4}}{s^2 P^2 r^4}$$

führen wir diefs ein in den Werth von

$$V = \frac{\pi (h-h') P s r^4}{8lz}$$

so erhalten wir:

$$V = \frac{2^{\frac{7}{3}} \pi \left(-glz \mp \sqrt{2^{-\frac{13}{3}} s^2 P^2 r^4 h g + g^2 l^2 z^2}\right)}{sP}$$

Da nun V immer positiv ist, so müssen wir bei der Wurzel das $+$ Zeichen nehmen und haben also:

$$\text{VII.} \quad V = \frac{2^{\frac{7}{3}} \pi \left(-glz + \sqrt{2^{-\frac{13}{3}} s^2 P^2 r^4 h g + g^2 l^2 z^2}\right)}{sP}$$

Diefs ist also die Gleichung, welche die Ausflufsmenge der Flüssigkeit bestimmt, wenn auf die Geschwindigkeitshöhe, nicht aber auf den Erschütterungswiderstand, Rücksicht genommen wird, es müssen also dieser Gleichung alle

die Versuche genügen, bei welchen wir enge und glatte Röhren haben, und die Geschwindigkeit nicht gar zu grofs wird. Bevor wir zur Vergleichung mit den Versuchen übergehen, wollen wir zwei Gränzfälle betrachten und sehen

1) was aus der Formel wird, wenn l im Vergleich zum r sehr grofs wird; und

2) wenn das l sehr klein wird.

Im ersten Fall wird bei der Gröfse unter dem Wurzelzeichen das erste Glied sehr klein werden im Vergleich zum zweiten, und wir dürfen daher setzen:

$$\sqrt{2^{-\frac{13}{3}} s^2 P^2 r^4 h g + g^2 l^2 z^2} = g l z + \frac{1}{2} \frac{1}{g l z} 2^{-\frac{13}{3}} s^2 P^2 h^4 r h g$$

und somit:

$$V = \frac{\pi P s}{8 z} \cdot \frac{h r^4}{l}$$

was nichts anders ist als die Poiseuille'sche Formel, die wir durch Vernachlässigung der Geschwindigkeitshöhe erhalten haben. Es folgt also, dafs bei grofsem l und kleinem r die Geschwindigkeitshöhe vernachlässigt werden darf, was sich übrigens von selbst versteht.

Im zweiten Fall, das heifst wenn l sehr klein wird, erhalten wir:

$$\text{VIII.} \quad V = \sqrt[3]{\tfrac{1}{2}} \pi r^2 \sqrt{2 g h}$$

oder:

$$V = 0{,}7937 \, \pi r^2 \sqrt{2 g h}$$

Diefs ist offenbar nichts anders als die bekannte Formel für die Ausflufsmenge bei kurzen Ansatzröhren, indem 0,79 ungefähr der mittlere Werth der Coëfficienten ist, die für diesen Fall gefunden worden sind.

Bevor wir zur Erklärung der verschiedenen Werthe dieses Coëfficienten übergehen, die man bei den Versuchen erhält, müssen wir noch ein Mal sehen, welches denn eigentlich die Voraussetzungen sind, die zur Formel VIII führen. Indem wir in der Hauptformel VII l gleich 0 setzten, machten wir die Reibung gleich Null; es folgt somit, dafs wir zur Gleichung VIII gelangen müssen, wenn wir annehmen, dafs beim Ausflufs keine lebendige Kraft verloren gehe und

zu gleicher Zeit, dafs die Geschwindigkeit der Schichten von aufsen nach innen nach dem oben gefundenen Gesetze der Parabel zunehme; oder mit andern Worten, die Reibung ist in diesem Falle so unbedeutend, dafs sie nur dazu dient, die relativen Geschwindigkeiten der Schichten zu bestimmen, ohne einen merklichen Verlust der lebendigen Kraft zu bewirken.

Man pflegt gewöhnlich anzunehmen, dafs sobald die Ausflufsmenge unter $\pi r^2 \sqrt{2gh}$ zu stehen kommt, dann jedes Mal auch eine gewisse Menge lebendiger Kraft verloren gehe [1]); diefs ist jedoch nur richtig, wenn alle Wasserfäden die gleiche Geschwindigkeit haben; dafs aber bei ungleicher Geschwindigkeit diefs nicht mehr stattfindet, ist leicht zu sehen; wie denn überhaupt in diesem Falle, wo die Geschwindigkeit der einzelnen Schichten verschieden ist, aus derselben Ausflufsmenge sich durchaus nicht auf dieselbe Kraft schliefsen läfst; indem beim Gleichbleiben der Summe von v, die Summe von v^2 nicht auch gleich bleibt.

Wir wollen nun die Formel VIII aus den beiden obengenannten Bedingungen ableiten.

Die Bedingung der Parabel giebt die Gleichung:

$$A. \quad v = C(r^2 - \varrho^2)$$

und die Bedingung, dafs keine lebendige Kraft verloren geht:

$$B. \quad \int_0^r 2\pi \frac{P}{g} s v^3 \varrho \, d\varrho = (2gh)^{\frac{3}{2}} \pi r^2 \frac{P}{g} s$$

Wenn wir aus diesen beiden Gleichungen C bestimmen und dann in die Gleichung:

$$V = \frac{\pi C r^4}{2}$$

einführen, welche durch Integration der Gleichung A über den ganzen Querschnitt erhalten wurde, so ergiebt sich als Resultat:

1) Weisbach Experimentalhydraulik S. 75.
Donders, Berechnung des Widerstandes bei hydraulischen Versuchen. Archiv zur Natur- und Heilkunde von Donders und Berlin Bd. I, S. 60.

$$V = \sqrt[3]{\tfrac{1}{2}}\,\pi r^2 \sqrt{2gh}.$$

Hr. Hagen hat auch neuerdings [1]) auf eine ähnliche Art denselben Coëfficienten zu bestimmen gesucht, jedoch von der Annahme ausgehend, dafs die Geschwindigkeit von aufsen nach innen nicht nach dem Gesetze der Parabel sondern nach dem einer geraden Linie zunehme, eine Annahme, die auch einer frühern Arbeit desselben Verfassers [2]) zu Grunde liegt. Dafs diese Annahme nicht richtig seyn kann, ist leicht einzusehen, indem der Widerstand hauptsächlich von dem Unterschiede der Reibung mit der äufseren und der Reibung mit der inneren Schicht herrührt, welcher in diesem Fall gleich Null wird. Auch mufs, wie wir schon früher gezeigt haben, die Curve, welche das Gesetz der Zunahme ausdrückt, die Axe der Röhre senkrecht schneiden, das heifst $\frac{dv}{d\varrho}$ mufs bei der Axe gleich Null seyn, eine Bedingung, welche ebenfalls hier nicht stattfindet. Wollte man aber doch von der Hagen'schen Voraussetzung ausgehen, so hat man zur Bestimmung unseres Coëfficienten statt der Gleichung A die Gleichung:

$$A'.\quad v = C'(r - \varrho)$$

die mit B verbunden den Werth von V geben mufs; wir finden durch die Rechnung:

$$V = \sqrt[3]{\frac{10}{27}}\,.\,\pi r^2\,.\,\sqrt{2gh}$$
$$= 0{,}7182\pi r^2 \sqrt{2gh}.$$

Wenn Hr. Hagen den Werth:

$$0{,}7662\,.\,\pi r^2 \sqrt{2gh}$$

findet; so bemerken wir nur, dafs er nach unserer Meinung an die Stelle des Werthes:

$$4g\pi\gamma k' c\varrho^2$$

(wo c die mittlere Geschwindigkeit bedeutet) den Werth:

$$4g\pi\gamma k'\varrho^2 \sqrt{4gh'}$$

1) Ueber den Einflufs der Temperatur S. 75. Math. Abh. d. Berl. Akademie 1854.

2) Ueber die Bewegung des Wassers in engen cylindrischen Röhren. Diese Ann. Bd. 46, S. 423.

hätte setzen sollen; indem die Menge der lebendigen Kraft, welche die Druckhöhe h' bei dem Querschnitt $\pi\varrho^2$ liefern kann, einen ganz bestimmten Werth hat, ohne von der mittleren Geschwindigkeit abzuhängen.

Andere wie Weisbach [1]) und Morin [2]) leiten den Coëfficienten bei kurzen Ansatzröhren aus dem Verluste der lebendigen Kraft ab, welcher durch den Stofs bewirkt wird, den der schneller fliefsende contrahirte Strahl im Anfang der Ansatzröhre gegen den langsamer fliefsenden am Ende derselben ausübt. Nach unserer Anschauungsweise dient dieser schneller fliefsende contrahirte Strahl nur dazu den mittleren Wasserfäden die gröfsere Geschwindigkeit zu geben, ohne dafs darum ein Stofs stattfindet.

Vergleichen wir nun diesen berechneten Coëfficienten

0,7938

mit den durch den Versuch bestimmten.

Hagen [3]) nimmt als mittlere Zahl

0,76.

Weisbach [4]) giebt an:

0,815

Zeuner [5]):

0,80885

Morin [6]):

0,82

und Bossut [7]):

0,807,

so dafs unser berechneter Coëfficient so ziemlich in der Mitte zwischen diesen steht.

Dafs in vielen Fällen die wirkliche Ausflufsmenge die theoretische übertrifft, erklärt sich durch die Annahme, dafs die kurze Ansatzröhre nicht immer genügt, die Geschwin-

1) Experimentalhydraulik S. 76.
2) *Hydraulique*, 2ème *édit p.* 43.
3) Ueber den Einflufs der Temperatur S. 66.
4) Experimentalhydraulik S. 79. Lehrbuch d. Ingenieur- und Maschinenmechanik, 3. Aufl. Bd. I, S. 736.
5) Bewegung des Wassers in Röhrenleitungen. Civilingenieur, Bd. 1, S. 84.
6) *Hydraulique pag.* 45.
7) *Traité d'hydrodynamique*, *Tome* 2, *pag.* 72.

digkeiten der einzelnen Fäden genau nach dem Gesetze des Paraboloïdes zu vertheilen, so dafs die näher am Rande liegenden Schichten eine verhältnifsmäfsig zu grofse und dafür die mehr in der Mitte liegenden eine kleinere Geschwindigkeit haben, wodurch bei gleich bleibender lebendiger Kraft die Ausflufsmenge vermehrt werden mufs. Diefs gilt hauptsächlich für den Fall, wo durch ein besonderes Mundstück die langsamer fliefsenden Randschichten gleichsam abgehalten werden, wie diefs bei einem conoidischen Mundstück der Fall ist [1]).

Wir gehen nun über zur Prüfung der Gleichung VII und wollen sehen, wie weit die für dieselbe Temperatur mit dieser Gleichung gefundenen Werthe von s mit einander übereinstimmen.

Aus VII folgt:

$$\text{IX.} \quad s = \frac{2^{\frac{1}{3}} \pi^2 s P h g r^4 - s P^2 V^2}{2^{\frac{10}{3}} \pi g l V}$$

Wenn wir unsere Versuche, die, wie wir oben gesehen haben, bald von der Poiseuille'schen Formel abweichen, nach dieser neuen Formel berechnen, so erhalten wir folgende Werthe:

$r = 0^{cm},05502 \quad h = 29^{cm},05$

	l	$\frac{M}{t}$	s	τ
	cm	gr	gr	°
1)	39,75	0,2509	0,1028	19,7
2)	38,35	0,2607	0,1024	19,7
3)	35,44	0,2826	0,1019	19,7
4)	33,11	0,3234	0,0945	20,2
5)	28,59	0,3507	0,1003	20,4
6)	25,82	0,3845	0,1005	20,2
7)	23,09	0,4174	0,1026	19,8
8)	20,72	0,4605	0,1024	20,1
9)	17,93	0,5184	0,1031	19,6
10)	15,08	0,5910	0,1040	19,6
11)	12,10	0,6940	0,1060	19,5

1) Weisbach, Experimentalhydraulik, S. 42.

	l	$\frac{M}{t}$	z	τ
	cm	gr	gr	°
12)	9,55	0,7896	0,1120	19,7
13)	7,12	0,9083	0,1206	19,7
14)	5,45	1,0503	0,1206	19,5
15)	4,21	1,1480	0,1285	19,6
16)	2,86	1,2820	0,1408	19,5
17)	1,40	1,5570	0,1215	19,1

Die Werthe von z sind für das Quadratmeter als Flächeneinheit berechnet.

Es bleiben hier die Werthe von z auch nicht constant, sondern nehmen, wenn auch ziemlich unbedeutend, mit der Ausflufsgeschwindigkeit zu. Wir können daraus schliefsen, dafs wenn sich auch die Abweichungen unserer Versuche von der Poiseuille'schen Formel zum gröfsten Theile durch die Berücksichtigung der Geschwindigkeitshöhe erklären lassen, doch noch eine Abweichung stattfindet, die ihre Erklärung nur darin finden kann, dafs bei gröfseren Geschwindigkeiten noch ein Widerstand auftritt, den wir bis jetzt in unserer Rechnung nicht berücksichtigten; es ist das nichts anderes als der schon oben erwähnte Erschütterungswiderstand, den wir am Schlusse unserer Arbeit etwas genauer betrachten werden, und der sich also schon hier zu erkennen giebt.

Um deutlicher zu sehen, wie grofs die Abweichungen unserer Versuche von den Ergebnissen der erhaltenen Formel sind, haben wir mit dem z, das als Mittel aus den drei ersten Werthen der obigen Tabelle erhalten wird, das heifst mit

$$z = 0{,}1024$$

aus der Formel VII das V für die übrigen Versuche berechnet und dadurch folgende Tabelle erhalten:

$r = 0^{cm},05502.$ $h = 29^{cm},05.$

	l	$\frac{M}{t}$ berechnet	$\frac{M}{t}$ gefunden	Differenz	τ
	cm	gr	gr		°
4)	33,11	0,2998	0,3234	— 0,0236	20,2
5)	28,59	0,3441	0,3507	— 0,0066	20,4
6)	25,82	0,3781	0,3845	— 0,0064	20,2
7)	23,09	0,4183	0,4174	0,0009	19,8
8)	20,72	0,4605	0,4605	0,0000	20,1
9)	17,93	0,5210	0,5184	0,0026	19,6
10)	15,08	0,6015	0,5910	0,0105	19,6
11)	12,10	0,7119	0,6940	0,0179	19,5
12)	9,55	6,8386	0,7896	0,0490	19,7
13)	7,12	0,9956	0,9083	0,0873	19,7
14)	5,45	1,133	1,0503	0,0827	19,5
15)	4,21	1,253	1,148	0,105	19,6
16)	2,86	1,292	1,282	0,010	19,5
17)	1,40	1,586	1,557	0,029	19,1

Wir gehen nun über zur Vergleichung anderer Versuche mit unserer Formel, und wählen zuerst eine Anzahl aus den zahlreichen Versuchsreihen von Poiseuille. Wir haben schon früher bemerkt, dafs die von Hrn. Poiseuille angestellten Versuche nur innerhalb einer gewissen Gränze mit seiner Formel übereinstimmen und dafs diese Gränze da eintritt, wo die Geschwindigkeitshöhe nicht mehr vernachlässigt werden darf. Nach unserer Formel berechnet müssen die Versuche also auch noch über diese Gränze hinaus stimmen. Da jedoch ungefähr in demselben Punkte, wo die Geschwindigkeitshöhe sich geltend macht, auch der später zu behandelnde Erschütterungswiderstand auftritt, so werden sich immer noch Differenzen zwischen den Ergebnissen der Erfahrung und der Berechnung einstellen, die jedoch bedeutend kleiner sind als die Differenzen, welche bei der Berechnung nach der Poiseuille'schen Formel auftreten; die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung.

In der ersten Columne stehen die Nummern, in der zweiten die Citate und zwar bedeutet die erste Zahl die Seitenzahl in den *Mémoires de l'Académie*, der Buchstabe die von Poiseuille gebrauchte Bezeichnung der Röhre und die letzte Ziffer die Nummer des Versuchs. In der dritten, vierten und fünften Columne befinden sich die Röhrenlängen, Wasserdruckhöhen und Radien in Centimetern, in der sechsten Columne die Ausflufsmenge in Cubikcentimetern; in den beiden letzten Columnen die berechnete Zähigkeit, und zwar zuerst nach meiner Formel und dann nach der von Poiseuille berechnet. Die Temperatur ist 10° C.

	Citate	l	h	r	V	z berechnet nach der eigenen Formel	z berechnet nach der Poiseuille'schen Formel
		cm	cm	cm	cc	gr	gr
1	461 A 1	10,05	524,8	0,007055	0,003805	0,1334	0,1335
2	462 A' 6	7,58	1005	0,00707	0,009720	0,1334	0,1338
3	463 A'' 1	5,11	133,8	0,00708	0,001973	0,1308	0,1309
4	463 A'' 5	5,11	1054	0,00708	0,01519	0,1331	0,1339
5	464 A''' 1	2,555	527	0,007085	0,01516	0,1330	0,1349
6	465 A^{IV} 1	1,575	33,54	0,007085	0,001543	0,1363	0,1366
7	465 A^{IV} 7	1,575	1054	0,007085	0,04476	0,1388	0,1479
8	466 A^{V} 1	0,955	32,15	0,007085	0,002395	0,1391	0,1391
9	466 A^{V} 5	0,955	262,9	0,007085	0,01858	0,1403	0,1466
10	467 A^{VI} 1	0,6775	33,66	0,007085	0,003484	0,1401	0,1411
11	467 A^{VI} 7	0,6775	1052	0,007085	0,08046	0,1528	0,1909
12	468 B 1	10,005	528,1	0,005655	0,001572	0,1348	0,1348
13	468 B 2	10,005	1005	0,0056525	0,002978	0,1351	0,1352
14	469 B' 4	7,505	263,7	0,00566	0,001057	0,1337	0,1340
15	470 B'' 5	4,9375	1054	0,005665	0,006454	0,1333	0,1337
16	471 B''' 4	2,3575	263,7	0,00567	0,003408	0,1327	0,1332
17	472 B^{IV} 1	0,9	33,67	0,00567	0,001163	0,1302	0,1303
18	472 B^{IV} 6	0,9	526,3	0,005672	0,01720	0,1320	0,1382
19	472 B^{IV} 7	0,9	1053	0,00567	0,03240	0,1350	0,1466
20	473 B^{V} 4	0,39	202,8	0,005675	0,01507	0,1405	0,1406
21	473 B^{V} 7	0,39	1052	0,005675	0,05862	0,1390	0,1874
22	476 C^{IV} 4	1,015	202,4	0,004275	0,002047	0,1271	0,1277
23	477 C^{V} 6	0,6025	526,6	0,004275	0,008594	0,1287	0,1334
24	480 D''' 2	0,995	132,2	0,002179	0,00008774	0,1340	0,1340
25	481 D^{IV} 7	0,335	1050	0,002175	0,002062	0,1323	0,1335
26	484 F' 3	38,3825	66,742	0,032665	0,057405	0,1349	0,1354
27	485 F' 8	20	262,658	0,032665	0,4182	0,1336	0,1403
28	486 F''' 5	5,045	132,365	0,03269	0,6274	0,1475	0,1876
29	487 F^{IV} 2	2,6	16,339	0,03273	0,1689	0,1467	0,1677
30	487 F^{V} 9	1,075	514,662	0,03273	2,342	0,2199	0,9212

Wir lassen nun hier eine Anzahl Versuche folgen, die von Hrn. Hagen ebenfalls mit Wasser angestellt worden sind; wir haben zuerst die pariser Zolle und preufsischen Lothe in Centimeter und Cubikcentimeter ausgedrückt und dann aus diesen Versuchen sowohl nach unseren als nach der Poiseuille'schen Formel das z berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Citate beziehen sich auf die Abhandlung in diesen Annalen Bd. 46, S. 428. Die römischen Ziffern bedeuten die Beobachtungsreihe und die arabischen die Nummer der Beobachtung.

	Citate	l	h	r	V	z berechnet nach der eigenen Formel	z berechnet nach der Poiseuille'schen Formel	τ
		cm	cm	cm	cc	gr	gr	
1	I. 1	47,326	2,423	0,1275	0,3835	0,1359	0,1385	10°,2 C.
2	I. 2	47,326	9,802	0,1275	1,457	0,1377	0,1476	10 ,2
3	I. 3	47,326	20,608	0,1275	2,790	0,1430	0,1620	10 ,2
4	I. 4	47,326	29,896	0,1275	3,797	0,1468	0,1726	10 ,2
5	I. 5	47,326	40,299	0,1275	4,813	0,1508	0,1836	10 ,2
6	II. 1	108,989	1,3291	0,20059	0,5621	0,1363	0,1379	10 ,5
7	II. 2	108,989	9,6504	0,20059	3,693	0,1415	0,1524	10 ,5
8	II. 3	108,989	20,979	0,20059	7,1685	0,1495	0,1707	10 ,5
9	III. 1	104,67	0,7174	0,2952	1,496	0,1315	0,1361	11
10	III. 2	104,67	2,4552	0,2952	4,551	0,1397	0,1537	11
11	III. 3	104,67	2,937	0,2952	5,277	0,1423	0,1586	11
12	III. 4	104,67	7,1708	0,2952	10,61	0,1599	0,1925	11
13	III. 5	104,67	8,4458	0,2952	12,03	0,1629	0,2000	11

Aus dieser Tabelle läfst sich dieselbe Folgerung ziehen, die sich bei der Berechnung der Poiseuille'schen Versuche ergeben hat, dafs nämlich der bedeutendste Theil der Abweichung von der Poiseuille'schen Formel sich durch die Einführung der Geschwindigkeitshöhe beseitigen läfst. Dafs das z auch mit Berücksichtigung der Geschwindigkeitshöhe keinen constanten Werth erhält, mufs dem Erschütterungswiderstande zugeschrieben werden. Wir sehen ferner, dafs die aus den Versuchen von Hagen abgeleiteten Werthe von z ziemlich genau mit denen übereinstimmen, welche die Berechnung der Poiseuille'schen Versuche giebt, was auch seyn mufs, da die Temperaturunterschiede nur unbedeutend sind. Wir können aus dieser Uebereinstimmung den Schlufs ziehen, dafs auf den Werth von z die Substanz der Röhre keinen Einflufs hat, Hagen bediente sich nämlich kupferner, Poiseuille aber gläserner Röhren. Diese Unabhängigkeit von der Substanz der Röhre zeigt am deutlichsten, dafs, sobald die Wand von der Flüssigkeit benetzt wird, nur die Cohäsionskräfte zwischen den einzelnen Wassertheilchen und nicht auch die Adhäsionskräfte zwischen den Wassertheilchen und der Wand einen Einflufs auf die Ausflufsmenge ausüben.

Hr. Hagen hat in seiner Abhandlung auf theoretischem Wege eine Formel abgeleitet, die bis auf einen gewissen Grad der unserigen ähnlich ist; es sollen nun hier die Unterschiede betrachtet werden, die zwischen den beiden Rechnungsarten stattfinden. Wir stellen zum Vergleich in beiden Formeln h auf die eine Seite und haben aus unserer Gleichung:

$$h = \frac{1}{r^4}\left(\frac{8}{\pi}\frac{zlV}{Ps} + \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2 g}V^2\right)$$

oder ausgerechnet:

$$h = \frac{1}{r^4}(0{,}00003397\, lV + 0{,}00008199\, V^2)$$

während die Formel von Hagen auf das Centimeter als *Längeneinheit* berechnet ergiebt:

$$h = \frac{1}{r^4} (0{,}00003343\, l\, V + 0{,}0001394\, V^2)$$

was sich auch seinen Versuchen anschliefst.

Was die Berechnung der Coëfficienten von V und V^2 betrifft, so ist Hr. Hagen von der Voraussetzung ausgegangen, dafs der Theil, welcher V enthält, die Widerstandshöhe und der Theil, welcher V^2 enthält, die Geschwindigkeitshöhe ausdrückt, was mit unserer Behandlung der Aufgabe übereinstimmt. Nun aber setzt Hr. Hagen auch hier voraus, dafs jede Schicht der anliegenden um gleich viel vorauseilt, und dafs somit die in der Zeiteinheit ausgeflossene Wassermenge einen Kegel bildet. Wir haben schon weiter oben unsere Gründe angegeben, warum wir uns mit dieser Anschauungsweise nicht verständigen können.

Mit der Berechnung des V^2 enthaltenden Theiles können wir uns auch nicht einverstanden erklären, abgesehen davon, dafs die Annahme des Kegels darauf ihren Einflufs ausübt. Wir müssen nämlich hier dasselbe wiederholen, was wir schon weiter oben bemerkt haben, dafs nämlich die Druckhöhe h bei derselben Oeffnung immer dieselbe lebendige Kraft liefern mufs, wenn nicht durch einen äufseren Widerstand wie Reibung ein Theil der lebendigen Kraft verbraucht, respective in Wärme umgewandelt wird; diese lebendige Kraft ist:

$$\pi r^2 \sqrt{2gh} \,.\, 2gh \frac{P_s}{g}$$

Berechnen wir mit dieser Voraussetzung und der Annahme des Kegels den Coëfficienten von V^2, so finden wir:

0,0001001

was allerdings nicht mehr so genau mit den Versuchen stimmt.

Beim Vergleich der Formeln stimmen die Coëfficienten von lV ziemlich genau, die von V^2 weniger, und zwar ist der unserer Formel kleiner; was natürlich daher rührt, dafs eigentlich der Erschütterungswiderstand noch berücksichtigt werden müfste; und da dieser, wie wir gleich nachher sehen werden, dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional

ist, so würde er auf das V^2 enthaltende Glied einen Einfluſs ausüben.

Wir gehen nun über zu den Beobachtungen, die mit weiten Röhren gemacht sind. Wenn wir für dieselben nach unserer Formel die Ausfluſsmenge berechnen, so fällt dieselbe bedeutend gröſser aus als die wirkliche durch den Versuch bestimmte Menge, oder, was auf dasselbe herauskommt, wenn wir aus den Versuchen mit weiten Röhren das z nach unserer Formel berechnen, so wird dasselbe zu groſs ausfallen, und zwar im Allgemeinen um so gröſser, je weiter die Röhren und je gröſser die Geschwindigkeit.

Um dieſs zu zeigen, wählen wir ein Paar mit Wasser angestellte Versuche von Dubuat[1]). In der ersten Columne steht die Nummer des Versuches von Dubuat. Die Längen sind auf Centimeter und die Volumina auf Cubikcentimeter reducirt.

$l = 98^{cm},129 \quad r = 0^{cm},3271.$

	h	v	z
	cm	cc	gr
38	2,255	6,895	0,1272
37	4,399	11,54	0,1368
36	5,639	13,01	0,1559
35	7,344	15,13	8,1728
34	10,038	17,82	0,1995
33	13,083	20,64	0,2227
30	19,926	26,07	0,2646
29	24,588	30,55	0,2878
28	54,589	47,27	0,3739

Daſs das aus No. 38 abgeleitete z sogar kleiner ausgefallen, als das aus den Poiseuille'schen Versuchen bestimmte, kommt wahrscheinlich daher, daſs Dubuat bei höherer Temperatur als 10° C. experimentirte. Bei diesen Versuchen war der Radius noch nicht sehr groſs. Um zu zeigen, wie weit die Abweichung von unserer Formel gehen

1) *Dubuat, Principes d'hydraulique T. I, p.* 74.

kann, wählen wir ein Paar ebenfalls mit Wasser angestellte Versuche von Darcy und berechnen aus ihnen z; wir wenden in diesem Falle einfach die Formel IV an, da Hr. Darcy mit Manometern die Gröfse der Widerstandshöhe bestimmte.

Die Nummer in der ersten Columne bezieht sich auf die Versuchstabellen von Hrn. Darcy.

$l = 10000^{cm}$

	h	r	V	z
	cm	cm	cc	gr
23	1057,1	1,33	711,9	1,824
145	1680,7	4,095	17054	10,88
172	410,5	12,16	91962	36,60

Sowohl aus den Versuchen von Dubuat als auch besonders aus diesen letzteren ist deutlich zu erkennen, dafs das z nicht mehr constant bleibt, sondern ganz bedeutend zunimmt, indem wir aus dem Versuche No. 172 von Darcy einen beinahe 300 Mal zu grofsen Werth für z berechnet haben. Die Formel, die also die Erscheinungen bei engen Röhren erklärte, pafst nicht mehr für die weiten Röhren. Diefs ist nun auch neben dem praktischen Bedürfnisse hauptsächlich Schuld daran, dafs das Problem über das Fliefsen in Röhrenleitungen ganz selbstständig und unabhängig von dem für die Capillarröhren behandelt wurde. Die meisten Arbeiten hatten dabei einen praktischen Zweck im Auge, nämlich Formeln aufzustellen, die zur Berechnung einer Röhrenleitung dienen sollten. Unsere Aufgabe ist eine vollkommen andere, wir wollen zeigen, dafs dieselben Grundbedingungen, die uns den Aufschlufs über die Erscheinungen der engen Röhreu gegeben haben, auch noch für weite Röhren gelten, nur dafs dabei noch neue Umstände hinzutreten, die bei den engen Röhren vernachlässigt bleiben konnten. Wir werden daher auch auf die von Gerstner[1]) Prony[2]), Eytelwein[3]) Weisbach[4]) u. s. w. aufge-

1) Gerstner, Handbuch der Mechanik Bd. II, 1832, S. 176.
2) *Prony, Recherches physico-mathématiques.*
3) Eytelwein, Untersuchungen über die Bewegung des Wassers.
4) Weisbach, Ingenieur- und Maschinenmechanik Bd. I, S. 747.

stellten Formeln nicht weiter eingehen, für die praktische Anwendung sind sie tauglich, aber über den inneren Vorgang beim Fliefsen des Wassers durch eine Röhre geben sie keinen Aufschlufs, besonders da sie nicht die Verschiebung der einzelnen Schichten an einander in Rechnung bringen, sondern fast immer von dem Satze des Parallelismus der Schichten ausgehen und nur den Widerstand betrachten, den das Wasser in Gesammtheit erleidet.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs hier bei den weiten Röhren neue Verhältnisse auftreten, die bei der Aufstellung der frühern Formel nicht berücksichtigt wurden; das heifst, es tritt hier noch ein neuer Widerstand dazu, der bei engen Röhren und geringer Geschwindigkeit verschwindet, bei weiten Röhren und grofser Geschwindigkeit jedoch sehr bedeutend werden kann, es ist diefs der schon öfters erwähnte *Erschütterungswiderstand.* Es ist leicht zu sehen, dafs nur bei engen Röhren und geringer Geschwindigkeit alle Theilchen sich geradlinig der Axe der Röhre parallel bewegen werden, bei weiten Rohren und gröfserer Geschwindigkeit werden seitliche Strömungen, Wirbel und vibrirende Bewegungen eintreten, die alle in Folge der dabei entstehenden Reibung eine gewisse Menge der lebendigen Kraft, welche von der Druckhöhe geliefert wird, verzehren werden. Die vibrirenden Bewegungen werden besonders dann eintreten, wenn die Röhrenwände rauh sind und der Durchmesser der Röhre öfters variirt. Alle diese Widerstände fassen wir unter dem Namen des Erschütterungswiderstandes zusammen, da sie ähnlich dem Widerstande sind, den ein Wagen beim Fahren auf rauher Strafse erfährt. Es können sich diese Bewegungen auch in dem ausfliefsenden Strahle zeigen, wie diefs Hr. Hagen beobachtet hat. Er sagt nämlich [1]): »Liefs ich das Wasser frei in die Luft ausströmen, so bildete der Strahl bei kleinerer Druckhöhe eine unveränderte Form, und er hatte in der Nähe der Röhre das Ansehen eines festen Glasstabes; sobald aber bei stärkerem Drucke die Geschwindigkeit die bezeichnete Gränze über-

1) Diese Ann. Bd. 46, S. 424.

stieg, so fing er an zu schwanken und der Ausflufs geschah nicht mehr gleichförmig, sondern stofsweise«.

Dieser Erschütterungswiderstand hängt nun offenbar nicht von der relativen Geschwindigkeit ab, mit welcher eine Schicht der nebenanliegenden voraneilt, sondern von der absoluten Geschwindigkeit derselben, und da ein Theilchen bei doppelter Geschwindigkeit doppelt so viele und zu gleicher Zeit doppelt so starke Stöfse bekommt, so nehmen wir an, es sey dieser Widerstand dem Quadrate von r proportional. Es ist ferner leicht einzusehen, dafs dieser Widerstand von der Substanz der Röhre nicht unabhängig ist und besonders auch von der Rauhigkeit der Röhrenwand abhängen mufs, wie diefs sehr deutlich aus den in sehr grofsartigem Maafsstabe angestellten Versuchen des Hrn. Darcy hervorgeht.

Wir müssen nun die Gröfse des Erschütterungswiderstandes für unsere Schicht entwickeln. Bedeutet a den von der Beschaffenheit der Röhrenwand und dem Radius der Röhre abhängigen Erschütterungswiderstand bei der Einheit der Geschwindigkeit und der Einheit der Masse, so ist derselbe für die Geschwindigkeit v und die Masse $2\pi\varrho\frac{1}{n}l\frac{P}{g}s$, die unsere Schicht besitzt, gleich:

$$2\pi\varrho\frac{1}{n}l\frac{P}{g}s\,a\,v^2.$$

Es mufs also bei der Gleichung II dieses Glied noch hinzugefügt werden, und zwar mit negativem Zeichen, weil diese Kraft nach innen zu wirkt, wir haben also:

$$\text{X.}\quad 2\pi\varrho\frac{1}{n}h''Ps+2\pi lk\frac{1}{n^2}\left(\varrho\frac{d^2v}{d\varrho^2}+\frac{dv}{d\varrho}\right)$$
$$-2\pi\varrho\frac{1}{n}l\frac{P}{g}s\,a\,v^2=0$$

oder

$$\text{XI.}\quad \frac{d^2v}{d\varrho^2}+\frac{1}{\varrho}\frac{dv}{d\varrho}-\frac{aPsv^2}{gz}+\frac{h''Ps}{lz}=0.$$

Diefs ist also die Fundamentalgleichung für die Bewegung einer Flüssigkeit in einer Röhre; bei engen Röhren

kann a gleich 0 gesetzt werden und dann geht sie in die schon behandelte Differentialgleichung über. Die Integration der Gleichung XI in geschlossener Form ist wohl nicht möglich; die Integration durch Reihen führte mich auch zu keinem Ziele, und ich habe mich daher für einstweilen mit der Behandlung eines Gränzfalles begnügt, was man mir um so eher nachsehen wird, als die Behandlung mit weiten Röhren mehr nur als Anhängsel meiner Arbeit zu betrachten ist; es soll ja nur gezeigt werden, dafs die Resultate, die mit weiten Röhren gefunden wurden, sich mit den von mir ausgesprochenen Ideen über die innere Reibung vollkommen vertragen.

Ich will nämlich den Fall behandeln, wo das a verhältnifsmäfsig grofs wird, d. h. den Fall, wo wir annehmen können, dafs der mittlere Faden annäherungsweise eine Geschwindigkeit hat, die dem Erschütterungswiderstande allein entspricht, und wo also der Reibungswiderstand nur zur Bestimmung der Function dient, nach welcher die Geschwindigkeit von der Mitte nach dem Rande zu abnimmt.

In diesem Falle haben wir für den mittleren Faden:

$$-\frac{aPsv^2}{gz}+\frac{h''Ps}{lz}=0$$

woraus:

$$v=\sqrt{\frac{h''g}{al}}$$

Diefs ist also für diese Voraussetzung die Geschwindigkeit in der Mitte der Röhre.

Am Rande verschwindet hingegen das Glied $\frac{aPsv^2}{gz}$ in unserer Differentialgleichung, und wir haben:

$$\frac{d^2v}{d\varrho^2}+\frac{1}{\varrho}\frac{dv}{d\varrho}+\frac{h''Ps}{lz}=0$$

woraus folgt:

$$\frac{dv}{d\varrho}=-\frac{h''Psr}{2lz}$$

Wir haben somit folgende Bedingungen:

$$\text{für } \varrho=0 \quad v=\sqrt{\frac{h''g}{al}}$$

$$\text{für } \varrho=r \quad \frac{dv}{d\varrho}=-\frac{h''Psr}{2lz}$$

Es ist ferner ohne Rechnung die ungefähre Gestalt der Function leicht zu erkennen. Ohne Erschütterungswiderstand wäre dieselbe die Gleichung einer Parabel; in Folge des Erschütterungswiderstandes werden alle Ordinaten verkleinert und zwar am stärksten die in der Mitte, am wenigsten die am Rande, in Folge davon werden wir offenbar eine Curve bekommen, die immerfort ihre convexe Seite nach aufsen kehrt, und die wir gewissermafsen mit einer zusammengedrückten Parabel vergleichen können; es geht daraus hervor, dafs wir zu den obigen Bedingungen und den bekannten Gränzbedingungen, dafs

$$\text{für } \varrho = 0 \ \frac{dv}{d\varrho} = 0 \text{ und}$$

$$\text{»} \ \varrho = r \quad v = 0$$

auch noch die bringen können, dafs $\frac{dv}{d\varrho}$ und $\frac{d^2 v}{d\varrho^2}$ immer negativ seyn müssen.

Diesen Bedingungen kann nun durch einen elliptischen Bogen genügt werden. Nehmen wir eine Ellipse, deren Hauptaxe mit der Röhrenaxe zusammenfällt, so ist ihre Gleichung:

$$\text{XII.} \quad \varrho^2 = \beta\left(\sqrt{\frac{h''g}{al}} - v - \frac{\left(\sqrt{\frac{gh''}{al}} - v\right)^2}{\alpha}\right)$$

α und β lassen sich durch die oben bezeichneten Bedingungen bestimmen, und wir erhalten durch die Ausführung der Rechnung:

$$\beta = \frac{2Psr^2\sqrt{agh''l} - 4gzl}{gh''Pl}$$

$$\alpha = \frac{2r^2h''Ps\sqrt{agh''l} - 4gh''lz}{r^2ah''Psl - 4lz\sqrt{agh''l}}$$

Da nun:

$$V = -\int_{v=\sqrt{\frac{h''g}{al}}}^{v=0} \varrho^2 \, dv$$

so erhalten wir:

$$\text{XIII.}\quad V = \frac{2}{3}\pi r^2 \sqrt{\frac{h''g}{al}} - \frac{2}{3}\frac{\pi z g}{aPs}$$

Und hieraus, wenn wir $V = \pi r^2 c$ setzen, wo c die mittlere Geschwindigkeit bedeutet:

$$\text{XIV.}\quad \frac{a}{g} = \frac{2}{9}\frac{h''}{lc^2} - \frac{2}{3}\frac{z}{sPcr^2} + \sqrt{\frac{4}{81}\frac{h''^2}{l^2c^4} - \frac{8}{27}\frac{zh''}{sPlr^2c^3}}$$

Der Werth von a mufs nun aus den Versuchen bestimmt werden, und wenn unsere Voraussetzung richtig ist, dafs der Erschütterungswiderstand dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, so müssen wir für dieses a aus einer Anzahl Versuche, die mit Röhren von derselben Beschaffenheit und demselben Durchmesser gemacht sind, constante Werthe erhalten. Wir wählen dazu Versuche mit Röhren von ziemlich bedeutendem Durchmesser, weil sonst die Bedingung nicht eintreten kann, dafs die Geschwindigkeit des mittleren Fadens hauptsächlich nur von dem Erschütterungswiderstande abhängt. Wir geben hier des Beispiels wegen die Berechnung der Versuche No. 166 bis No. 173 von Hrn. Darcy [1]), und da dieser Beobachter durch Manometer direct die Gröfse der Widerstandshöhe bestimmte, so ist es hier nicht nöthig auf die Geschwindigkeitshöhe Rücksicht zu nehmen. Die Temperatur, bei welcher diese Versuche angestellt wurden, beträgt $15\frac{1}{4}^0$. Wenden wir den aus den von Poiseuille bei verschiedener Temperatur angestellten Versuchen für diese Temperatur durch Interpolation gefundenen Werth von

$$z = 0^{gr},11594$$

an, so erhalten wir folgendes Resultat, bei dem das a für die Geschwindigkeitseinheit eines Meters und die Masseneinheit eines Grammes berechnet wurde:

1) *Darcy, Recherches p.* 58 *et* 59.

$l = 10000^{cm}$ $r = 12^{cm},16$

	h''	c	$\frac{a}{g}$
	cm	cm	
166	9,4	30,7	0,004398
167	20,2	45,2	0,004370
168	47,3	70,7	0,004191
169	115	110,6	0,004170
170	229	154,7	0,004246
171	320	183,3	0,004227
172	410,5	207,3	0,004240
173	1398,1	383,3	0,004226

Als Mittel daraus ergiebt sich:

0,004258.

Weitere Beispiele füge ich hier nicht bei; zahlreiche Berechnungen haben mich überzeugt, dafs bei andern Versuchen, die den oben bezeichneten Bedingungen genügen, das a auch für dieselbe Röhre constant bleibt.

Die Versuche von Hrn. Darcy geben uns ferner ein Mittel an die Hand, zu untersuchen, ob unsere Function der Zunahme der Geschwindigkeit vom Rande nach der Mitte mit der Erfahrung stimmt; indem bei den Versuchen mit obigen Röhren vermittelst einer Pitot'schen Röhre die Geschwindigkeit an einigen Punkten der Röhre bestimmt wurde. Es folgt aus Gleichung XII:

$$v = \frac{-2 + \sqrt{4 + (r^2 - \varrho^2).\left(\frac{r^2 a h'' s^2 P^2}{g l \varkappa^2} - 4\sqrt{\frac{a h'' s^2 P^2}{g l \varkappa^2}}\right)}}{\frac{r^2 a s P}{g \varkappa} - 4\sqrt{\frac{a l}{h'' g}}}$$

Indem wir aus den Versuchen von Darcy [1]) die Werthe einführen, erhalten wir folgende Tabelle, wobei v die aus unserer Formel berechnete und v' die von Darcy mit Hülfe der Pitot'schen Röhre beobachtete Geschwindigkeit bedeutet:

1) *Recherches p.* 138 *et* 139.

$l = 10000^{cm}$ $r = 12^{cm},16$

h	ϱ	v	v'	$\frac{v}{v'}$
cm	cm	cm	cm	
20,2	0	69,25	56	1,237
	4,5	74,55	52,4	1,232
	8,8	47,79	43,2	1,138
47,3	0	105,8	82,9	1,276
	4,4	98,62	76,7	1,286
	8,8	73,01	65,7	1,111
320	0	275	228,9	1,210
	4,4	256,3	213,3	1,202
	8,8	189,8	181,5	1,045
1398,1	0	573,4	476	1,205
	4,4	534.6	442	1,209
	8,8	395,8	390,6	1,035

Aus dieser Tabelle geht hervor, dafs die berechneten und beobachteten Geschwindigkeiten nicht vollkommen übereinstimmen; die ersteren sind gröfser und zwar ist das Verhältnifs von $\frac{v}{v'}$ für $\varrho = 0$ und $\varrho = 4,4$ so ziemlich constant, während es für $\varrho = 8,8$ ziemlich auffallend abnimmt. Dafs die berechneten v etwas gröfser ausfallen, kann uns nicht befremden, da es sehr wahrscheinlich ist, dafs in der Pitot'schen Röhre das Wasser nicht bis zur vollkommnen Geschwindigkeitshöhe ansteigt. Die Ungleichheit des Verhältnisses $\frac{v}{v'}$ erklärt sich aus dem Umstande, dafs wir bei der Wahl des Ellipsenbogens eine Curve einführten, die sich zu schnell vom Rande entfernt und somit für die Geschwindigkeiten, die näher dem Rande zu liegen, zu kleine Werthe liefert; aus der Differentialgleichung ergiebt sich nämlich, dafs die Function der Geschwindigkeit am Anfang vom Rande her sehr schnell zunimmt und einer solchen Curve entsprechen auch die gefundenen Werthe. Hingegen folgt aus dem beobachteten Werthe von v durchaus nicht, dafs am Rande der Röhre eine endliche Geschwindigkeit stattfindet, wie Hr. Darcy folgerte, sondern nur,

dafs schon bei geringer Entfernung vom Rande die Geschwindigkeit bedeutend wird.

Auf die nähere Betrachtung der weiten Röhren, auf die Untersuchung der Abhängigkeit des Erschütterungswiderstandes von der Weite der Röhre und der Beschaffenheit der Wand gehen wir hier einstweilen nicht weiter ein, es genügt uns gezeigt zu haben, dafs unsere Voraussetzungen hinreichen, um auch das Problem der weiten Röhren bis zu einem gewissen Punkte zu lösen; für den praktiscken Gebrauch wird man einstweilen die zu diesem Zwecke aufgestellten Formeln gebrauchen müssen.

Wir stellen hier noch ein Mal die Resultate unserer Arbeit zsammen.

1) *Definition.* Wir bezeichnen mit dem Namen *Zähigkeit* die Kraft, die nöthig ist, um eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke eines Molecüls und der Einheit der Oberfläche in einer Sekunde mit gleichförmiger Geschwindigkeit um die Entfernung zweier Molecüle an einer zweiten Schicht vorbeizuschieben.

2) Diese Zähigkeit beträgt für Wasser bei 10° C. und bei dem Quadratmeter als Flächeneinheit:

0,13351 Grm.

3) Die Zähigkeit nimmt sehr bedeutend mit der Temperatur ab.

4) Die Reibung zwischen zwei Flüssigkeitsschichten ist
   a) unabhängig von dem Druck;
   b) proportional der Gröfse der reibenden Oberfläche;
   c) proportional der relativen Geschwindigkeit beider Schichten.

5) Aus diesen Bedingungen lassen sich die Gesetze für enge Röhren vollkommen ableiten.

6) Auch die Gesetze, die bei weiten Röhren stattfinden, lassen sich aus dieser Reibung erklären, sobald man noch einen *Erschütterungswiderstand* zu Hülfe nimmt.

7) Dieser Erschütterungswiderstand hängt ab von der Beschaffenheit und dem Durchmesser einer Röhre und ist dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional.

Nachdem nun auf diese Weise die *Zähigkeit* einer Flüssigkeit auf eine bestimmte numerische Gröfse zurückgeführt ist, die für jeden gegebenen Fall durch den Versuch mit Leichtigkeit ermittelt werden kann, handelt es sich darum diese Zähigkeit bei verschiedenen Flüssigkeiten näher zu untersuchen. Eine nähere Erforschung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, von der Menge der aufgelösten Substanz bei einer Lösung, ihres Zusammenhangs mit der Capillaritätsconstanten u. s. w. sind die Aufgaben, die ich mir zunächst gestellt habe.

II. *Ueber die chemische Harmonika;* *von Dr. Sondhaufs.*

(Schlufs von S. 43.)

9. Die Entstehung des Tons der chemischen Harmonika, besonders die Bildung von Flageolettönen, hängt aufserdem noch von der Stelle ab, an welcher die Flamme auf die in Schwingungen zu versetzende Luftsäule wirkt. Oft entsteht, wenn man eine Röhre nur wenig über die Flamme senkt, wie schon früher bemerkt worden ist, zunächst ein Flageoletton, und erst wenn man die Röhre tiefer hält, spricht der Grundton derselben an; manchmal tritt statt desselben wohl auch ein anderer Flageoletton ein. Auch auf die Höhe des Grundtons der Röhre hat die Stelle, wo die Flamme während seiner Erzeugung sich befindet, entschiedenen Einflufs. Wenn der Ton erst anspricht, wenn die Flamme sich in der Mitte der Röhre befindet, so ist er in der Regel eine kleine, manchmal sogar eine grofse Sekunde höher, als in dem Falle, wo die Flamme die Energie besitzt, den Grundton schon in dem untersten Theile der Röhre zu erregen. Wenn man in diesem Falle

die Röhre tiefer senkt, so erlischt die Flamme meistentheils; tritt dieser störende Umstand aber nicht ein, so kann man bemerken, wie der Ton allmählich höher wird, wenn die Mitte der Röhre der Flamme näher rückt. Kommt man, wenn eine Klangröhre mit einer für sie nicht ganz geeigneten Flamme trotz der tieferen Haltung nur schwach anspricht, der Tonbildung durch Anblasen der Röhrenmündung zu Hülfe, so wird der Ton nicht blofs stärker, sondern auch tiefer.

Wenn die Flamme in Folge der Beschaffenheit des Ausflufsrohrs wenig oder gar nicht geeignet ist, den Grundton der angewendeten Röhre zu erzeugen, so entstehen neben dem Grundton oder ohne denselben Flageolettöne, und zwar überwiegen diejenigen derselben, für deren Erzeugung die Flamme am geeignetsten ist. Zur Erzeugung der Flageolettöne und zur Ermittelung des Einflusses, welchen die Stellung der Flamme in der tönenden Röhre auf ihre Bildung hat, sind die bei den zuletzt beschriebenen Versuchen angewendeten mit einer Stopfung versehenen Ausflufsröhren vorzüglich geeignet. Die Flammen über solchen Ausflufsröhren sind viel weniger beweglich und für Erschütterungen nicht so empfindlich als gewöhnliche Flammen, und erlöschen daher selten in Folge der Oscillation, weshalb man die Klangröhre, ohne eine Störung des Versuchs durch das Erlöschen der Flamme befürchten zu müssen, ihrer ganzen Länge auf und ab bewegen kann. Eine gestopfte Ausflufsröhre kann ferner förmlich zur Erregung der auf einander folgenden harmonischen Töne in der über die Flamme zu haltenden Röhre eingerichtet werden, indem man zunächst die Stopfung so weit nach der Spitze hinschiebt, dafs die Flamme nur noch eben im Stande ist, den Grundton der angewendeten Klangröhre hervor zu locken. Dann erregt dieselbe Flamme sowohl in der unteren, als auch in der oberen Hälfte derselben Röhre auch die Octave des Grundtons, den zweiten harmonischen Ton. Wird durch weiteres Vorschieben der Stopfung die Gassäule in dem Ausflufsrohre noch mehr beschränkt, so spricht der

Grundton jener Röhre nicht mehr an; dagegen erhält man jetzt, wenn man die Röhre über der Flamme auf- und abbewegt, aufser dem Ton 2 auch noch an drei verschiedenen Stellen, von welchen jede in einem Drittheil der Röhre liegt, den Ton 3, d. i. die Quinte des Grundtons in der höheren Octave. Auf diese Weise kann man, indem man die Flamme durch Vorschieben der Stopfung in der Ausflufsröhre auf immer höhere Töne stimmt, allmählich die Aufeinanderfolge der harmonischen Töne aus einer Röhre von beliebiger Länge erhalten. Es entstehen aber bei jeder einzelnen Einrichtung der Flammen nur einige der harmonischen Töne, etwa 2 oder 3, weil die tieferen nicht mehr ansprechen, wenn die Flamme auf die Erzeugung der höheren eingerichtet wird. Diese zwei oder drei mit derselben Flamme zu erhaltenden Flageolettöne entstehen immer, wenn die Flamme sich an bestimmten Stellen der tönenden Röhre befindet, und wechseln mit einander regelmäfsig ab, wenn die Röhre langsam auf und ab bewegt wird. In jedem aliquoten Theile der Röhre entsteht hierbei, während die Flamme auf die Luftsäule desselben wirkt, der betreffende harmonische Ton einmal, so dafs z. B. der Ton 6 sechs Mal und der Ton 5 fünf Mal entsteht und wieder verschwindet, wenn man die angewendete Röhre ihrer ganzen Länge nach langsam über die Flamme herabsenkt, oder in die Höhe hebt. Es kommt vor, dafs nur ein einziger von den harmonischen Tönen der über die Flamme gehaltenen Röhre anspricht. In diesem Falle treten, wenn die Röhre auf und bewegt wird, ab und zu Pausen des Tons ein. Je geeigneter die Flamme zu der Erzeugung des Tons ist, desto kürzer sind die Unterbrechungen desselben, welche immer bei dem Uebergange der Flamme aus einem für sich schwingenden Theile der Luftsäule in den andern eintreten. Wenn zwei harmonische Töne, z. B. der Ton 5 und der Ton 6, einer Röhre bei derselben Einrichtung der Flamme entstehen, so spricht beim Herabsenken der Röhre zuerst der höhere, also der Ton 6 an, welcher so lange fortdauert, als die Röhre in derselben Höhe gehalten wird, und

in den Ton 5 übergeht, wenn die Röhre abwärts weiter bewegt wird. Dieser Ton wird bei der fortgesetzten Senkung der Röhre wieder von dem höheren Tone 6 abgelöst. In dieser Weise geht der Wechsel der Töne fünf Mal vor sich, bis zuletzt der höhere von den beiden Tönen verklingt, wenn die Flamme dem oberen Rande der tönenden Röhre zu nahe kommt. Die beiden einander abwechselnden Töne gehen entweder unmittelbar in einander über, oder es tritt zwischen denselben eine Pause ein, d. h. die Flamme erregt an gewissen Stellen der Röhre keinen von den beiden Tönen. Dieselben harmonischen Töne sprechen bei der aufwärts gehenden Bewegung der Röhre eben sowohl als bei der Senkung derselben immer wieder an, wenn die Flamme dieselben Stellen erreicht, und wechseln oder verklingen auch an denselben Stellen, so dafs jeder Ton in der Röhre ein gewisses Gebiet hat, welches bei der entgegengesetzten Bewegung der Röhre sich nur dadurch in der Richtung der Bewegung etwas erweitert, dafs die einmal angeregten Töne auch unter weniger günstigen Verhältnissen noch fortdauern, als zu ihrer Entstehung erforderlich sind. Wenn man eine Röhre langsam über einer Flamme herabsenkt, bis sie anspricht, und dann wieder etwas in die Höhe hebt, so dauert ihr Ton bei dieser Stellung der Flamme fort, obgleich er bei derselben vorher nicht entstanden ist.

Durch Verschiebung der Stopfung in dem Ausflufsrohre kann man dem einen oder dem andern der beiden Flageolettöne das Uebergewicht geben. Vergröfsert man durch Zurückziehen der Stopfung den freien Theil der Ausflufsröhre, so spricht z. B. der Ton 5 besser an und dauert bei der gleichmäfsigen Bewegung der tönenden Röhre verhältnifsmäfsig länger als der Ton 6, welcher zuletzt nur während eines Moments hörbar wird, wenn die Flamme die Mitte von jedem Sechstheil der Röhre passirt, und endlich gar nicht mehr entsteht. In der Regel tritt in diesem Falle abwechselnd mit dem Ton 5 schon der Ton 4 auf.

Einige Mal ist es mir gelungen, durch dieselbe Flamme

drei harmonische Töne zu erhalten, welche bei der langsamen Hebung und Senkung der tönenden Röhre abwechselnd an gehöriger Stelle eintraten, und es ist nicht zu zweifeln, dafs auf dem angegebenen Wege noch eine gröfsere Anzahl von Tönen mit langen, engen Röhren zu erhalten seyn dürfte.

Wendet man bei derselben Einrichtung der Flamme Röhren von verschiedener Länge zur Erzeugung der Flageolettöne an, so sind die entstehenden Töne dennoch in Beziehung auf die Höhe nicht sehr verschieden, haben aber ein anderes Verhältnifs zum Grundton der Röhre; die erzeugten Töne sind vielleicht bei einer längeren Klangröhre Ton 6 und 7, während sie bei einer kürzeren: Ton 5 und 4 seyn können. Die Entscheidung über die Stelle, welche ein beobachteter Ton in der Reihe der harmonischen Töne der Röhre einnimmt, ist bei diesen Versuchen aufserordentlich leicht zu treffen, da der Ton durch sein wiederholtes Ansprechen die Nummer vorzählt, die er trägt.

Die oben erwähnten Hülfsmittel der Tonerregung, besonders das Anblasen der unteren Mündung der über die Flamme gehaltenen Röhre, sind auch bei diesen Versuchen anwendbar und oft sehr nützlich. Wenn die Umstände nicht so günstig sind, dafs die Flamme für sich allein die Röhre zum Tönen bringt, so gelingt es in der Regel, durch jene Hülfe einen Flageoletton zu erzeugen und zwar denjenigen, dessen Entstehung von der Stellung der Flamme in der Röhre bedingt ist.

Ich stelle die zur Ermittlung dieser Verhältnisse angestellten Versuche in den folgenden Tabellen zusammen. Die Versuche sind nicht in derselben Reihenfolge, wie sie in der Tabelle geordnet sind, angestellt worden, sondern es wurden immer bei jeder besonderen Einrichtung des Flammen-Apparats alle drei Klangröhren (Tabelle VI bis VIII) nach einander durchprobirt. Die Ausflufsröhre, welche bei diesen Versuchen lang seyn mufste, war aus zwei durch ein Gummirohr verbundenen Theilen zusammengesetzt, von welchen der obere die Stopfung enthielt. Nur die Versuche

No. 7 in Tabelle VI und No. 6 in Tabelle VII und VIII machen eine Ausnahme: bei dem ersten wurde das in No. 11, bei den beiden andern das in dem Versuche No. 1 der Tabelle V gebrauchte gestopfte Ausflufsrohr angewendet. Die Oeffnung an der Spitze des Ausflufsrohrs hatte eine Weite von ungefähr 1,5 bis 2 Millimetern. Die drei gläsernen Klangröhren waren, wie schon erwähnt worden ist, mit einem in Centimeter getheilten von Aufsen aufgeklebten papierenen Maafsstabe versehen, so dafs während des Ansprechens der einzelnen Flageolettöne die Höhe, in welcher sich die Flamme über dem unteren Rande der Röhre befand, bequem und genau abgelesen werden konnte. Auf diese Weise wurde der Ort der Flamme in der Röhre bestimmt, wenn ein Flageoletton ansprach und wenn er verstummte, oder in einen andern überging. Die angewendeten Klangröhren, deren Länge 59,5^{ctm}, 97,5^{ctm} und 114,5^{ctm} beträgt, sind nicht cylindrisch, sondern von ziemlich ungleicher Weite an verschiedenen Stellen. Die erste ist so konisch, dafs sie an dem einen Ende 2,1, an dem andern 1,6^{ctm} weit ist; die beiden andern sind an den Enden 1,7 bis 1,9^{ctm} weit, sind aber in der Mitte nicht unbedeutend enger. Die Grundtöne der drei Röhren sind d^1, f^0 und d^0.

Die Tabellen haben im Uebrigen folgende Einrichtung. In der zweiten Columne ist die Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs, also die Länge des dem ausströmenden Gase freigelassenen Raumes in Centimetern angegeben; in der dritten Columne sind die bei jeder Einrichtung der Ausflufsröhre ansprechenden harmonischen Töne in ihrer Beziehung zum Grundton der angewendeten Klangröhre mit den Zahlen 2, 3, 4 etc. bezeichnet, welchen die Angabe ihrer Höhe beigefügt ist. Der übrige Theil der Tabellen ist zur Angabe der Stellen verwendet, an welchen sich die Flamme in der Röhre befand, während die einzelnen Töne ansprachen. Die in derselben horizontalen Reihe stehenden Zahlen geben nämlich in Centimetern an, wie hoch die Flamme sich über dem unteren Rande der Klangröhre bei dem jedesmaligen Ansprechen des in der dritten

Columne bezeichneten Tons befand. Um die Vorstellung von dem Orte der Flamme innerhalb der bei den einzelnen harmonischen Tönen schwingenden Theile der Luftsäule zu erleichtern, ist die Eintheilung der Klangröhren durch senkrechte Striche angedeutet, welche mit Zahlen bezeichnet sind, die die Entfernung dieser Gränzstriche von dem unteren Rande der Klangröhre in Centimetern angeben.

Tabelle VI.

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Klangröhre 59,5 ctm. lang und 1,6 bis 2,1 ctm. weit Grundton der Röhre d¹. Harmonische Töne	Ort der Flamme im Klangrohre. ctm. über dem untern Rande.
1	25	Ton 4 = d^3	5—10 | 15 20—24 | 30 35—38 | 45 49—51
2	30	Ton 4 = d^3	4—5 | 15 20 | 30 35 | 45 50
		Ton 3 = a^2 +	10 | 20 26—27 | 40 47—48
3	33	Ton 4 = d^3	5—7 | 15 21—23 | 30 35—38 | 45 53
		Ton 3 = a^2 +	8—15 | 20 25—33 | 40 42—52
4	36	Ton 3 = a^2	4—15 | 20 22—35 | 40 44—53
5	40	Ton 3 = a^2	4—15 | 20 23—34 | 40 44—52
		Ton 2 = d^2 +	15—19 | 30
6	42	Ton 3 = a^2	4—15 | 20 23—34 | 40 44—53
		Ton 2 = d^2 +	15—21 | 30 40—44
7	50	Ton 2 = d^2	4—23 | 30 35—53

Tabelle VII.

Klangröhre 79,5 ctm. lang und 1,8 ctm. weit.
Grundton der Röhre f^0

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Harmonische Töne	Ort der Flamme im Klangrohre. ctm. über dem Rande der untern Mündung.
1	25	Ton 6 = e^3	10 | 16 25 | 32 40 | 49 55 | 65 70 | 81 85
		+	
2	30	Ton 6 = c^3	7—8 | 16 22—27 | 32 38—43 | 49 53—58 | 65 70—75 | 81 85—90
		+	
		Ton 5 = a^2	13—19 | 20 29—30 | 39 46 | 58 63 | 78 83
3	36	Ton 5 = a^2	5—15 | 20 25—32 | 39 42—52 | 58 61—71 | 78 81—90
		Ton 4 = fis^2	15—17 | 24 34—38 | 49 55—60 | 73 79—81
4	40	Ton 5 = a^2	4—13 | 20 24—33 | 39 44—51 | 58 63—72 | 78 85—90
		Ton 4 = fis^2	13—19 | 24 33—41 | 49 54—62 | 73 77—85
5	42	Ton 5 = a^2	5—12 | 20 25—31 | 39 44—51 | 58 65—71 | 78 87—90
		Ton 4 = f^2	12—20 | 24 31—42 | 49 52—64 | 73 76—81
		+	
6	85	Ton 2 = f^2	5—35 | 49 50—84

Tabelle VIII.

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Klangröhre 114,5 ctm. lang und 1,7 ctm. weit. Grundton der Röhre d^0. Harmonische Töne.	Ort der Flamme in dem Klangrohre. ctm. über dem untern Rande.
1	30	Ton 7 = c^3	7—9 | 16 22—26 | 33 38—44 | 49 53—59 | 65 70—79 | 82 85—89 | 98 104—105
		+ Ton 6 = a^2	12—13 | 19 27—30 | 38 44—49 | 57 62—66 | 76 82—83 | 95 100—102
2	33	Ton 7 = c^3	5—7 | 16 21—26 | 33 37—42 | 49 53—58 | 65 70—75 | 82 87—89 | 98 105—106
		Ton 6 = a^2	8—15 | 19 27—33 | 38 43—51 | 57 60—68 | 76 80—86 | 95 100—105
		+ Ton 5 = fis^2	15—17 | 23 35 | 46 58 | 69 | 92
3	36	Ton 6 = a^2	7—14 | 19 23—33 | 38 40—51 | 57 61—69 | 76 80—88 | 95 101—106
		Ton 5 = fis^2	15—17 | 23 35—38 | 46 52—59 | 69 75—79 | 92 97—101
4	40	Ton 6 = a^2	5—9 | 19 24—30 | 38 42—49 | 57 62—68 | 76 83—86 | 95 104—106
		Ton 5 = fis^2	10—18 | 23 30—40 | 46 49—60 | 69 73—83 | 92 95—104
5	42	Ton 6 = a^2	7*) | 19 25—30 | 38 45—50 | 57 62—68 | 76 83—86 | 95 104—106
		Ton 5 = f^2	5—18 | 23 30—40 | 46 51—62 | 69 72—82 | 92 96—104
		+ Ton 4 = dis^2	19—21 | 29 42 | 57 69 | 85
6	85	Ton 3 = a^1	7—25 | 38 48—65 | 76 88—
		+ Ton 2 = d^1	25—48 | 57 65—88
		+	

*) Sprach nur schwer und mit Nachhülfe an.

In kurzen und verhältnifsmäfsig engen Klangröhrchen entstehen bei der entsprechenden Einrichtung des Ausflufsrohrs ganz nach demselben Gesetze sehr hohe Flageolettöne. Bei den in Tabelle V unter No. 22 bis 32 angeführten Versuchen sprachen fortwährend mit geeigneten Klangröhrchen auch Flageolettöne an, meistens der Ton 2, wenn die Flamme auf die geeigneten Stellen der tönenden Luftsäule wirkte. Der Ton 2 = dis^5 sprach z. B. in No. 31 und 32 mit dem 6,8^{ctm} langen Röhrchen zweimal an: einmal, wenn die Flamme kaum in die Röhre eingeführt war, und das anderemal, wenn sie sich nur einige Millimeter unter dem oberen Rande befand. Da eine Mittheilung über die mit kürzeren Klangröhren ansprechenden hohen Flageolettöne nicht ohne Interesse seyn dürfte, so habe ich, nachdem ich diese Versuche eigentlich schon abgeschlossen hatte, noch einige Versuchsreihen mit einer 21^{ctm} langen und 1,2^{ctm} weiten Glasröhre angestellt, deren Resultate mit den bei Anwendung längerer Röhren gefundenen übereinstimmen. Die kurze Klangröhre wurde ebenfalls mit einem aufgeklebten papierenen Maafsstabe versehen, welcher aber, um den Ort der Flamme mit gröfserer Genauigkeit ablesen zu können, in Millimeter eingetheilt war. Als Ausflufsrohr diente dieselbe Einrichtung, welche bei den Versuchen No. 22 bis 32 der Tabelle V gebraucht worden war. Die Ausflufsöffnung der Spitze hatte also wie früher eine Weite von 0,5^{mm}. Die folgende Tabelle, welche die Resultate dieser Versuche enthält, ist ebenso eingerichtet wie die drei vorhergehenden. In der Versuchsreihe No. 1, bei welcher in der Ausflufsröhre zwischen der Spitze und der Stopfung nur ein Raum von 7^{ctm} für die oscillirende Gassäule frei war, sprachen ohne die mehrfach erwähnte Hülfe der Tonerregung gar keine Töne an. Die in der Tabelle angegebenen drei harmonischen Töne wurden aber, während die Flamme in der Klangröhre sich an den angegebenen Stellen befand, sicher und laut tönend erhalten, wenn der untere Rand der Klangröhre angeblasen wurde. Dasselbe gilt von dem Ton 4 in dem Versuche No. 2. Bei Anwendung dieser Hülfe mufs

man zur Erregung eines höheren Flageolettons stärker oder schärfer blasen als beim Hervorlocken eines tieferen, wozu in der Regel schon ein leiser Hauch hinreicht.

Tabelle IX.

Klangrohr 21 ctm. lang und 1,2 ctm. weit.
Grundton g^2.

No.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Harmonische Töne.	Ort der Flamme im Klangrohre. ctm. über dem untern Rande desselben.
1	7	Ton 5 = h^{4*}	1,5 | 4,2 | 6,65 | 8,4 | 10,5—11 | 12,6 | 15 | 16,8 |
		Ton 4 = g^{4*}	2—3 | 3,3 | 7—9 | 10,5 | 12—14 | 15,8 | 18—19
		Ton 3 = dis^{4*}	3—4 | 7 | 9—10,5 | 14 | 16—17,5
2	8	Ton 4 = g^{4*}	1,8—2 | 3,3 | 7—8 | 10,5 | 13—14 | 15,8 | 18,5—19
		Ton 3 = dis^4	2—5 | 7 | 9—11,5 | 14 | 16,5—18
		Ton 2 = gis^3	5—7 | 10,5 | 15—16
3	9	Ton 3 = dis^4	2—4,5 | 7 | 9—11 | 14 | 16,5—18
		Ton 2 = gis^3	4,5—7 | 10,5 | 13,5—16,5
4	10	Ton 3 = dis^4	1,5—4,5 | 7 | 8,8—11,5 | 14 | 17—18,2
		Ton 2 = gis^3	4,5—7,5 | 10,5 | 13,5—17
5	11	Ton 3 = dis^4	2,5—5,3 | 7 | 9—11 | 14 | 17—19
		Ton 2 = gis^3	5,3—7,5 | 10,5 | 14—17

*) Diese Töne sprechen nur mit Nachhülfe an.

10. Vergleicht man die in den vorangehenden vier Tabellen niedergelegten Resultate mit den früher festgestellten Thatsachen, so ergiebt sich, dafs diejenigen Töne, welche bei einer bestimmten Einrichtung des Flammen-Apparats als Flageolettöne einer längeren Klangröhre ansprechen, durch dieselbe Flamme auch als Grundtöne in kürzeren Klangröhren erzeugt werden, welche eben so lang sind als die den betreffenden harmonischen Tönen entsprechenden aliquoten Theile der längeren Röhre. Wenn die Flamme zur Erzeugung eines solchen Tons als Grundton recht geeignet ist, so erzeugt sie denselben auch als Flageoletton einer längeren Röhre leicht und sicher und zwar innerhalb jedes der entsprechenden aliquoten Theile derselben in überwiegender Ausdehnung, so dafs der Ton schon anspricht, wenn die Flamme kaum in den betreffenden Theil der Röhre eingetreten ist. Ist dagegen die Flamme für die Erzeugung eines Flageolettons nur wenig geeignet, so erzeugt sie denselben jedesmal erst, wenn sie der Mitte des betreffenden Theils der Klangröhre nahe kommt, gerade so wie auch der Grundton in einer Klangröhre unter nicht ganz günstigen Umständen erst anspricht, wenn die Flamme auf die Mitte der Röhre wirkt. Auch in Beziehung auf eine gewisse Veränderung der Tonhöhe ist bei der Erzeugung der Flageolettöne dasselbe Verhalten wie bei den Grundtönen zu bemerken. Es wurde früher erwähnt, dafs der Ton einer Röhre, welcher bei geringer Senkung des Klangrohrs über der Flamme schon anspricht, allmählich etwas höher wird, wenn durch weiteres Senken des Rohrs die Flamme der Mitte näher kommt. Dieselbe Veränderlichkeit habe ich mehrfach auch bei gut ansprechenden Flageolettönen bemerkt, welche tiefer anfingen und höher wurden, wenn die Flamme der Mite des dem Flageoletton zukommenden aliquoten Theils der Röhre genähert wurde. Eine Flamme, welche einen höheren Flageoletton leicht und kräftig, einen tieferen dagegen nur noch zur Noth erregt, hat auf die Höhe dieses Tons denselben Einflufs, wie auf die Höhe des Grundtons der Röhren welche sich an der Gränze ihres Tonumfangs befinden. Der Ton ist in beiden Fällen

höher als bei einer Einrichtung des Flammen-Apparats, welche zur Erzeugung von etwas tieferen Tönen geeignet ist.

Die mit gestopften Ausflufsröhren angestellten Versuche weisen eben so wohl als die früheren, bei welchen gewöhnliche offene Ausflufsröhren angewendet wurden, darauf hin, dafs in einer über die Flamme gehaltenen Klangröhre zunächst der Grundton anspricht, wenn derselbe innerhalb des Registers der von der Flamme zu erzeugenden Töne liegt; wo nicht, so spricht der Ton 2 oder auch ein anderer harmonischer Ton an, wenn die Weite der Klangröhre eine zweckmäfsige ist. Auch bei Anwendung von gewöhnlichen nicht gestopften Ausflufsröhren entstehen, wenn man allmählich immer längere Klangröhren mit der Flamme probirt, zuletzt, wenn der Grundton nicht mehr anspricht, Flageolettöne. Der Ton 2 tritt zunächst abwechselnd mit dem Grundton in der Weise auf, dafs der Grundton noch anspricht, wenn die Flamme sich in der Mitte der Röhre befindet, der Flageoletton dagegen zweimal entsteht: einmal wenn die Flamme auf die untere, und das andere Mal, wenn sie auf die obere Hälfte der tönenden Luftsäule wirkt. Bei Anwendung von noch längeren Klangröhren bleibt der Grundton weg und die Flamme erregt nur noch Flageolettöne. Auch der Ton 3 und 4 kann durch gewöhnliche Flammen, d. h. ohne Stopfung des Ausflufsrohres, erhalten werden, wenn man eine im Verhältnifs zur Länge ziemlich enge Klangröhre nur wenig über die Flamme senkt. Dagegen gelingt es auf diese Weise nicht, die regelmäfsige Wiederholung und Abwechselung der harmonischen Töne zu erlangen, weil die Flamme bei der tiefen Senkung der Röhre erlischt. Die Regeln über die zur Erzeugung der einzelnen harmonischen Töne zweckmäfsige Haltung der Klangröhren sind dieselben, welche sich aus den Versuchen mit gestopften Ausflufsröhren ergeben.

Es bietet sich hier schliefslich noch die Frage dar, wie sich Klangröhren, welche an einem Ende geschlossen oder gedeckt sind, zur Erzeugung der Flageolettöne bei der chemischen Harmonika verhalten. Im Allgemeinen ist zu be-

merken, dafs gedeckte Röhren von, im Verhältnisse zur Länge, geringer Weite über der Flamme nicht so gut ansprechen als offene. Die Flamme brennt in der gedeckten Röhre schlecht und erlischt manchmal schon, ehe man die Röhre so tief gesenkt hat, als zu dem wiederholten Ansprechen der harmonischen Töne erforderlich ist. Am zweckmäfsigsten verfährt man, indem man die Klangröhre zuerst offen über der Flamme herabsenkt und erst, wenn die Flamme die verlangte Stellung in der Röhre erreicht hat, die obere Mündung verschliefst. Auf diese Weise habe ich mich überzeugt, dafs geeignete Röhren aufser dem Grundtone die harmonischen Töne $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ etc. also die Töne 3, 5 etc. einer doppelt so langen offenen Röhre zu erzeugen im Stande sind. Der Ton $\frac{3}{2}$ spricht zweimal an, einmal wenn die Flamme sich innerhalb der untersten beiden Dritttheile der gedeckten Röhre befindet, das andere Mal, wenn sie auf das oberste Dritttheil der Luftsäule in der Nähe der Decke wirkt. Dieses Verhalten war nach der Analogie der Bildung der Flageolettöne in offenen Röhren und der Schwingungsweise der Luftsäule bei der Erzeugung der Flageolettöne in gedeckten Orgelpfeifen zu erwarten. Auch die Beobachtung der höheren harmonischen Töne, z. B. des Tons $\frac{5}{2}$, bietet eine neue Bestätigung der Ansicht dar, dafs die Luft in einer gedeckten Pfeife bei der Bildung dieses harmonischen Tons in drei Theile getheilt oscillirt. Der Ton $\frac{5}{2}$ wird nämlich in einer gedeckten in verschiedener Höhe gehaltenen Röhre drei Mal von der Flamme erregt, ein Mal in den beiden untersten Fünftheilen, das zweite Mal in den dritten und vierten Fünftheil und das dritte Mal in der Nähe der Deckung in den obersten Fünftheil. Die höheren Flageolettöne folgen derselben Regel: der Ton $\frac{7}{2}$ wird viermal, der Ton $\frac{9}{2}$ fünfmal an den geeigneten Stellen der Klangröhre von einer zur Erzeugung dieser Töne eingerichteten Flamme erregt.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Versuche, welche als Beleg für die vorangeschickten Angaben dienen sollen, sind mit derselben Einrichtung der Flammen und

gröfstentheils auch mit denselben Apparaten angestellt worden wie die zuletzt beschriebenen Versuche, deren Resultate in den Tabellen VI bis IX niedergelegt sind. Die Tabelle X hat im Ganzen auch die Einrichtung der vier letzten Tabellen, nur mit dem Unterschiede, dafs sie auch die Angabe der Länge der gedeckten Klangröhren und des Grundtons derselben in der zweiten und dritten Columne enthält. Die in den Versuchen No. 5 und 6 angewendete 77^{ctm} lange Klangröhre ist an dem einen Ende 2^{ctm}, an dem andern 2,4^{ctm} weit. Die übrigen Röhren sind dieselben, welche in den früheren Versuchen der Tabellen VI, VII und IX als offene Klangröhren gedient haben.

Tabelle X.

No.	Länge der gedeckten Klangröhre. ctm.	Grundton derselben	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Harmonische Töne	Ort der Flamme in der Klangröhre. ctm. über dem untern Rande.
1	21	g^1	10	Ton $\frac{5}{2} = h^3$	2—4,5 | 8,4 | 11—13 | 16,8 |
				Ton $\frac{3}{2} = d^3$	4,5—11 | 14 | 17—20
2	59,5	d^0	33	Ton $\frac{7}{2} = c^3$	5—10 | 17 | 24—27 | 34 | 39—42 | 51 |
3	»	»	36	Ton $\frac{7}{2} = c^3$	5—7 | 17 | 22—26 | 34 | 40 | 51 |
				Ton $\frac{5}{2} = fis^2$	8—17 | 24 | 32—35 | 48 | 55
4	»	»	40	Ton $\frac{5}{2} = fis^2$	5—19 | 24 | 31—40 | 48 | 52—56
5	77	a^{-1}	36	Ton $\frac{7}{2} = g^2$	7—15 | 22 | 30—35 | 44 | 50—56 | 66 | 71—73
6	»	»	40	Ton $\frac{7}{2} = g^2$	5—6 | 22 | 28—36 | 44 | 49—56 | 66 | 71—75
7	97,5	f^{-1}	40	Ton $\frac{9}{2} = g^2$	5—16 | 22 | 28—35 | 43 | 48—55 | 65 | 68—78 | 87 |

Ich habe nicht verabsäumt, die bei den Versuchen der Tabelle VIII angewendete Röhre auch als gedeckte Röhre zu probiren. Bei der Einrichtung der Flamme, wie sie in den Versuchen No. 6 und 7 der Tabelle X getroffen war, sprachen mit dieser 114,5^{ctm} langen gedeckten Röhre die Töne g^2 und e^2 also die harmonischen Töne $\frac{1}{2}$ und $\frac{9}{2}$ an verschiedenen Stellen an, jedoch nicht sicher und entschieden genug, um die regelmäfsige Wiederholung dieser Töne constatiren und den Ort der Flamme bestimmen zu können.

11. Nach der vorangehenden ausführlichen Beschreibung der Untersuchung, durch welche ich die bei der Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika durch die Flamme des Wasserstoffgases stattfindenden Verhältnisse möglichst vollständig zu ermitteln bemüht war, habe ich noch einige Versuche anzuführen, bei welchen andere brennbare Gase angewendet wurden, um dieselbe Erscheinung hervor zu rufen. Es kam zunächst darauf an, aufs Neue zu constatiren, dafs aufser Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas auch andere brennbare Gase, namentlich Schwefelwasserstoffgas, geeignet sind, den Ton der chemischen Harmonika zu erregen, da in neuerer Zeit die Angabe Faraday's, dafs alle rasch verbrennenden Gase und Dämpfe diese Eigenschaft besitzen, in Zweifel gezogen worden ist, wie ich aus einem Referat in Kopp's Jahresbericht[1]) für 1857 ersehe, wonach Schrötter den Umstand, dafs eine Flamme von Schwefelwasserstoffgas den Ton der chemischen Harmonika nicht erregt, als einen Beleg für die von ihm aufgestellte Theorie der in Rede stehenden Erscheinung anführt.

Ich habe, um die Gränzen dieser Versuche nicht zu sehr zu erweitern, mich auf die Prüfung der Flammen von Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Cyan und schwerem Kohlenwasserstoff beschränken müssen. Da es darauf ankam, diese Gase möglichst rein anzuwenden, so kam mir die gefällige Unterstützung meines Collegen, des Apotheker Dr. Poleck,

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften von Hermann Kopp und Heinr. Will. 1857. p. 102.

welche mir diese Gase entwickelte, aufserordentlich zu Statten, und ich bin dem erfahrenen Chemiker für die mir gewährte Hülfe zu grofsem Danke verpflichtet. Das Schwefelwasserstoffgas wurde aus Schwefel-Antimon mit Salzsäure, das Kohlenoxydgas aus Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure unter Absorption der frei werdenden Kohlensäure durch kaustisches Kali, das Cyangas aus Quecksilber-Sublimat und dem gelben Blutlaugensalze und der schwere Kohlenwasserstoff aus Weingeist mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt. Der oben beschriebene Gasometer-Apparat (Fig. 1, Taf. I) bewährte sich bei diesen Versuchen; denn die Füllung der Flasche ging so sicher und sauber von Statten, dafs auch bei der Entwicklung der beiden unangenehmen Gase der Experimentator wenig oder gar nicht belästigt wurde.

Als Ausflufsrohr wurde anfänglich eine 30^{ctm} lange gläserne Röhre mit einer 1,5^{mm} weiten Oeffnung, welche schon bei den Versuchen No. 12 der Tabelle I gedient hatte, auf den Hals der Gasometer-Flasche gesetzt; später wurde dieselbe mit einer längeren Glasröhre vertauscht, welche 66^{ctm} lang und in eine feine Spitze ausgezogen war. Bei den Versuchen mit schwerem Kohlenwasserstoff, welchen ich eine etwas gröfsere Ausdehnung gab, wurden auch verschiedene Ausflufsröhren, welche zum Theil auch mit der oben erwähnten Stopfung versehen waren, angewendet.

Wenn der Wasserzuflufs aus dem Behälter *B* (Fig. 1 Taf. I) durch den Bunsen'schen Quetsch-Hahn gehörig regulirt wurde, so brannten die aus der Spitze des Ausflufsrohres tretenden Gase sämmtlich mit schöner, ruhiger Flamme, deren Gröfse sich durch eine feine Bewegung des Quetsch-Hahns nach Belieben ändern liefs. Die einander sehr ähnlichen blauen Flammen des Schwefelwasserstoff- und Kohlenoxyd-Gases sind mehr länglich rund, während die durch ihre Schönheit ausgezeichnete carmosinrothe Cyan-Flamme, in welcher man mehrere durch verschiedene Färbung erkennbare Hüllen unterscheiden kann, so wie die weifse Flamme des schwereren Kohlenwasserstoffs eine breitere

oder dickere Gestalt hat. Wenn bei dem Schwefelwasserstoff-, Kohlenoxyd- und Cyan-Gase die Ausflufsgeschwindigkeit eine gewisse Gränze überschreitet, so gelingt es nicht, diese Gase anzuzünden, ja es fliegt sogar ihre Flamme, wenn man, um dieselbe zu vergröfsern, die Ausflufsgeschwindigkeit der Gase allmählich steigert, zuletzt immer fort, so dafs ihre Flamme nur eine gewisse Gröfse erreichen kann. Die Regulirung des Gasausflusses durch den Bunsen'schen Quetsch-Hahn ist übrigens so fein und doch so rasch wirkend, dafs es möglich ist, eine sich schon von der Mündung des Ausflufsrohrs trennende Gasflamme gewissermafsen wieder zurückzuziehen, wenn man durch die entgegengesetzte Bewegung der Schräubchen am Hahne die Ausflufsgeschwindigkeit sofort wieder vermindert. Beim Kohlenwasserstoff und Wasserstoff zeigen sich diese Erscheinungen nicht; man kann diese Gase, wie rasch sie auch ausfliefsen, immer anzünden und die Flammen hoch auflodern lassen, ohne dafs sie erlöschen.

Um das Verhalten dieser Gasflammen zur Erzeugung des Tons der Harmonika zu untersuchen, wurden über dieselben Klangröhren von verschiedener Länge und Weite gehalten. Es zeigte sich Faraday's Angabe, dafs diese Gasflammen zur Construction einer chemischen Harmonika nicht so geeignet sind als die Wasserstoff-Flammen, vollkommen begründet; dennoch fanden sich Klangröhren, welche über die Flammen dieser Gase gehalten, ansprachen. Das zuerst angewendete 30^{ctm} lange Ausflufsrohr, dessen Spitze eine 1,5^{mm} weite Oeffnung hatte, war für die Tonerzeugung durch die Flamme nicht recht geeignet. Bei Anwendung desselben sprachen über der Flamme des Schwefelwasserstoffgases nur drei gedeckte Röhren an, deren Länge 72^{ctm}, 61,8^{ctm} und 55,4^{ctm} war, während diese Röhren auch offen tönten, wenn das mit einer sehr kleinen Ausflufsöffnung versehene Ausflufsrohr von 66^{ctm} Länge angewendet wurde, und aufserdem gedeckte Röhren von 39,5 bis 29,7^{ctm} Länge ansprachen. Zwei kürzere offene Röhren von 22,4

und 24^{ctm} Länge tönten, wenn die Tonerregung durch Anblasen der Mündung unterstützt wurde [1]).

Bei der Prüfung der Kohlenoxydflamme wurde bloſs das kürzere Ausflufsrohr gebraucht. Es tönten hierbei vier gedeckte Röhren von 72, 61,8, 55,4 und 49,8^{ctm} Länge. Die Cyan-Flamme erregte, wenn das kürzere Ausflufsrohr angewendet wurde, nur in einem 57,5^{ctm} langen und 2,2^{ctm} weiten Glasrohre den Ton d^2, die Octave des Grundtons, schwach und unsicher, wenn die Flamme sich etwa 10 bis 12^{ctm} tief in der Röhre befand und die Tonerregung durch geschickte Erschütterung der Röhre durch Klopfen unterstützt wurde. Bei einer Wiederholung des Versuchs unter Anwendung des längeren Ausflufsrohrs gab die bezeichnete Glasröhre auch den Grundton und aufserdem sprachen eine 50,5^{ctm} lange und 2,5^{ctm} weite Glasröhre, deren Grundton e^1 ist, und eine bei diesen Versuchen vielfach gebrauchte Papprohre von 72^{ctm} Länge und 3,6^{ctm} Weite, deren Grundton b^0 ist, sicher an.

Ich zweifle nicht, dafs es möglich seyn würde, auch mit den Flammen von Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Cyan eine gröfsere Anzahl von Tönen zu erhalten, wenn man der Ausflufsröhre eine für die Anwendung dieser Gase zweckmäfsige Construction gäbe. Welches die vortheilhafteste Einrichtung des Flammen-Apparats wäre, müfste erst die Erfahrung lehren; jedenfalls mufs die Ausflufsöffnung der Spitze bei diesen Gasen viel enger seyn als bei der Anwendung von Wasserstoffgas.

Auch bei den Versuchen mit dem schweren Kohlenwasserstoffgase zeigte sich das 30^{ctm} lange Ausflufsrohr als nicht recht geeignet, während es sich bei den früheren Versuchen mit Wasserstoff als vollkommen brauchbar bewährt hatte. Die Flamme mufste, um Töne zu erzeugen, sehr klein seyn; sie war sehr beweglich und für jede Erschütterung empfindlich. Nicht bloſs das Schliefsen der Thür des Zimmers, wo

1) Hiernach dürfte es nicht mehr zweifelhaft seyn, dafs auch Schwefelwasserstoff sich zur Construction der chemischen Harmonika verwenden läfst.

die Experimente angestellt wurden, sondern auch das Zuschlagen von entfernten Thüren im Hause hatte das Aufflackern und darauf das Erlöschen der Flamme zur Folge. Auch während der Tonerregung erlosch die Flamme in den über sie gehaltenen Klangröhren sehr oft. Die erzeugten Töne sprachen weniger gut an, waren schwächer und viel tiefer als diejenigen, welche bei Anwendung desselben Ausflufsrohrs mit der Wasserstoffflamme erhalten worden waren. Die Kohlenwasserstoffflamme zeigte sich überhaupt geeigneter zur Erzeugung tieferer Töne in längeren Klangröhren. Mit kürzeren Klangröhren von 31,5 bis 22^{ctm} Länge sprachen die Töne von h^1 bis f^2 nur schwach und schwierig und meist nur dann an, wenn die Tonerregung durch Anblasen der Röhre unterstützt wurde. Die längste mit der Kohlenwasserstoffflamme probirte Klangröhre, eine 7^{ctm} weite und 131^{ctm} lange gedeckte Pappröhre, gab ihren Grundton, der ungefähr das grofse b gewesen seyn mufs, noch so sicher an, dafs wahrscheinlich noch längere Röhren angesprochen haben würden. In der Aufeinanderfolge der Töne, welche von der Kohlenwasserstoffflamme erzeugt werden, zeigen sich zwischen den Gruppen der tieferen und der höheren Töne eben solche Lücken in dem Tonumfange der Flamme, wie bei den Versuchen mit Wasserstoffgas nachgewiesen worden sind. Bei der angegebenen Einrichtung der Kohlenwasserstoffflamme, also bei Anwendung des 30^{ctm} langen Ausflufsrohres stand die schon erwähnte 97,5^{ctm} lange und etwa 1,8^{ctm} weite Glasröhre an der Gränze der tieferen Tongruppe. Wurde diese Röhre 9 bis 12^{ctm} tief über die Flamme gehalten, so sprach c^2, der dritte von den harmonischen Tönen der Röhre, an; wurde die Röhre bis zu einer Tiefe von 15^{ctm} über der Flamme gesenkt, so sprach einen Augenblick der Grundton [1]) f^0 an, worauf die Flamme erlosch. Die Flamme war also nicht geeignet, Röhren, welche eine Länge von etwa 90 bis 35^{ctm} haben, zum Tönen zu

1) Der zweite harmonische Ton f^1 konnte nicht ansprechen, weil er innerhalb der Töne liegt, welche der Flamme fehlen.

bringen, so dafs die Töne von g^0 bis a^1 die Lücke im Umfange dieser Flamme bilden.

Um den Einflufs, welchen die Beschaffenheit des brennenden Gases auf die Tonerzeugung ausübt, durch einen directen Versuch zu prüfen, wurde dem schweren Kohlenwasserstoffgase eine leider nicht genau gemessene Menge Wasserstoff, etwa 20 Proc., beigemengt. Diese Beimengung hatte zur Folge, dafs die Flamme des Gasgemenges Röhren von 72 und 61,8^{ctm}, deren Grundton b^0 und c^1 sind, zum Tönen brachte, welche vorher nie angesprochen hatten. Die Hinzufügung einer zweiten Menge Wasserstoff bewirkte, dafs die beiden bezeichneten Röhren über den Flammen noch besser oder kräftiger ansprachen, aufserdem eine 55,4^{ctm} lange Röhre ihren Ton d^1 ziemlich gut gab und eine 49,8^{ctm} lange Röhre durch Anblasen ihrer Mündung zum Tönen zu bringen war. Es dürfte hiernach nicht zweifelhaft seyn, dafs das zur Strafsenbeleuchtung verwendete Steinkohlengas, welches immer Wasserstoffgas und leichtes Kohlenwasserstoffgas enthält, durch diese Beimengung zur Benutzung bei der chemischen Harmonika nur tauglicher wird, dafs aber die Versuche, welche mit solchen Gasflammen über die Tonerzeugung bei der chemischen Harmonika angestellt werden, keine übereinstimmenden Resultate liefern können, weil das Mengungsverhältnifs der Gase nicht immer dasselbe ist.

Da die neueren Beobachter bei ihren Versuchen mit der chemischen Harmonika sich meistens des Kohlenwasserstoffgases bedient haben, schien es mir von Interesse zu seyn, nach den mit Anwendung der Wasserstoffflammen von mir gemachten Erfahrungen, auch das Verhalten der Flamme des schweren Kohlenwasserstoffs zu dieser Tonerzeugung etwas näher kennen zu lernen und eine Vergleichung der Wirksamkeit beider Flammen anzustellen. Ich habe deshalb meistentheils mit den schon gebrauchten Ausflufsröhren auch einige eingehendere Versuchsreihen mit der Kohlenwasserstoffflamme angestellt. Die für solche Flammen zweckmäfsige Einrichtung des Ausflufsrohrs war leicht gefunden. Ich

brauchtè auf das erwähnte 30^{ctm} lange Ausflufsrohrs mit weiter Ausflufsöffnung nur eine in einen kurzen Faden ausgezogene Glasspitze mit Hülfe eines Stücks Gummirohr aufzusetzen, um mit der aus der engen Oeffnung tretenden Gasflamme eine Menge von leicht ansprechenden und kräftigen Tönen zu erhalten. Die Oeffnung an der Spitze der Ausflufsröhre kann und mufs für die Kohlenwasserstoffflamme viel kleiner gemacht werden als für die Wasserstoffflamme. Ist diese Oeffnung hinreichend klein, so sprechen bei viel gröfseren Flammen die geeigneten Röhren noch an und die erzeugten Töne sind kräftiger als diejenigen, welche durch eine aus einer weiteren Oeffnung tretende kleine Flamme erzeugt werden. Im Ganzen zeigte sich bei allen mit Kohlenwasserstoff angestellten Versuchen dasselbe Verhalten wie bei den früheren Versuchen mit der Wasserstoffflamme, nur mit dem Unterschiede, dafs die Kohlenwasserstoffflamme leichter erlischt und engere Ausflufsöffnungen erfordert und aufserdem bei Anwendung derselben Ausflufsröhren viel tiefere Töne erzeugt, also viel längere Klangröhren zum Ansprechen bringt. Die Verengung der Ausflufsöffnung begünstigt auch hier das Ansprechen von höheren Tönen. Bei Anwendung von zweckmäfsigen Ausflufsröhren ist der Tonumfang der Kohlenwasserstoffflamme ebenfalls ein bedeutender und es sondern sich, wie schon erwähnt, diese Töne in Gruppen, zwischen welchen, wie bei der Wasserstoffflamme, Lücken vorhanden sind. Auch die früher gemachte Bemerkung, dafs Klangröhren, welche über der Gasflamme nicht gut ansprechen, tief gehalten werden müssen, während geeignetere Röhren schon von der kaum eintretenden Flamme zum Tönen gebracht werden, findet hier ihre Anwendung, wobei das Erlöschen der Kohlenwasserstoffflamme, wenn die leicht ansprechende Röhre tiefer gesenkt wird, noch augenfälliger ist.

Die Anwendung von mit Baumwolle gestopften Ausflufsröhren hatte bei den Versuchen mit Kohlenwasserstoff denselben Einflufs, welcher durch die früheren Versuche mit Wasserstoff nachgewiesen worden ist; die Stopfung des

Ausflufsrohres ist bei den Experimenten mit Kohlenwasserstoffflammen sogar noch vortheilhafter, weil diese Flammen dadurch stabiler werden und nicht mehr so leicht erlöschen. Wenn die Stopfung bis an die Spitze des Ausflufsrohres reicht, so ist, wie schon erwähnt wurde, auch die Kohlenwasserstoffflamme zur Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika gar nicht geeignet; dagegen erlangt sie, wenn man die Stopfung von der Spitze zurückzieht und dadurch eine kurze Gassäule in dem Ausflufsrohre frei läfst, die Fähigkeit, den Ton zu erzeugen, früher als die Wasserstoffflamme. Es ist also zur Erregung der Oscillationen beim Kohlenwasserstoff schon eine kürzere Gassäule geeignet als beim Wasserstoff. Ueber die Erregung der harmonischen Töne durch die Kohlenwasserstoffflamme habe ich keine besonderen Versuche angestellt; es wiesen jedoch alle bei den in den nächsten Tabellen angeführten Versuchen gelegentlich beobachteten Flageolettöne darauf hin, dafs auch hier dieselben Gesetze gelten, welche über die Erzeugung dieser Töne durch die Wasserstoffflamme gefunden worden sind.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsreihen, welche mit drei gestopften Ausflufsröhren über das Verhalten der Kohlenwasserstoffflamme angestellt worden sind. Die Ausflufsröhren waren aus zwei durch ein kurzes Gummirohr verbundenen Theilen, von welchen der obere die baumwollene Stopfung enthielt, zusammengesetzt. Da blofs die Länge der von der Stopfung freigelassenen Gassäule in der Ausflufsröhre, welche in der dritten Columne angegeben ist, auf die Tonerzeugung von Einflufs ist, so ist die Länge der ganzen Ausflufsröhre in der Tabelle nicht angegeben. Die Weite der Ausflufsröhren betrug ungefähr 4^{mm}. Bei den Versuchen No. 4 bis 19 wurde die in dem oberen 45^{ctm} langen Stücke der Ausflufsröhre befindliche Stopfung aus der Nähe der Spitze allmählich mit einem Faden zurückgezogen. Erst als die Entfernung von der Ausflufsspitze 14^{ctm} betrug, sprach eine $26{,}2^{ctm}$ lange Klangröhre, deren Ton d^0 war,

an, wenn über ihren Rand geblasen wurde. Aufserdem gab die bei den Versuchen in Tabelle VI gebrauchte 59,7^{ctm} lange Klangröhre den zweiten harmonischen Ton d^2 an, wenn die Röhre 8 bis 10^{ctm} tief über die Flamme gehalten und angeblasen wurde. Die Anzahl der von der Flamme erregten Töne wurde gröfser, so wie die unterhalb der Spitze in dem Ausflufsrohre befindliche Gassäule länger wurde. Die ansprechenden Töne wurden hierbei immer tiefer, gerade wie bei den mit Wasserstoff angestellten Versuchen. Wie in den früheren Tabellen ist in der vierten Columne die Länge der angewendeten Klangröhren in Centimetern und darunter ihr Ton angegeben. Die Klangröhren, welche nur mit den bekannten Hülfsmitteln der Tonerregung ansprechen, sind mit Sternchen bezeichnet.

Tabelle XI.

No.	Weite der Ausflufs-Oeffnung. mm.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Länge der tönenden Röhren. von: bis: ctm
1	0,5	21	55,4—29,7 und 26,2* d^1—c^2 d^2
2	1	9	77—18 und 16*—13,3* a^0—a^2 h^2—d^3
3	»	15,5	97,5—20 und 18* f^0—g^2 a^2
4	1,8	14	26,2* d^2
5	»	15	31,5*—22,4* h^1—f^2
6	»	16	35*—22,4* a^1—f^2
7	»	17	35*—22,4* a^1—f^2
8	»	18	39,5*—35 und 31,5*—24* g^1—a^1 h^1—e^2
9	»	19	39,5—35 und 31,5*—24* g^1—a^1 h^1—e^2
10	»	20	39,5—35 g^1—a^1
11	»	21	46,5—35 und 31,5*—29,7* f^1—a^1 h^1—e^2

No.	Weite der Ausflufs-Oeffnung mm.	Entfernung der Stopfung von der Spitze des Ausflufsrohrs. ctm.	Länge der tönenden Röhren. von: bis: ctm.
12	1,8	22	49,8—35 und 31,5* e^1—a^1 h^1
13	»	23	49,8—35 und 31,5*—29,7* e^1—a^1 h^1—c^2
14	»	24	55,4—39,5 und 35* d^1—g^1 a^1
15	»	25	55,4—39,5 und 35* d^1—g^1 a^1
16	»	26	61,8—46,5 und 39,5*—35* c^1—f^1 g^1—a^1
17	»	27	61,8—46,5 und 39,5*—35* c^1—f^1 g^1—a^1
18	»	28	61,8—46,5 und 39,5*—35* c^1—f^1 g^1—a^1
19	»	29	72—46,5 und 39,5*—35* b^0—f^1 g^1—a^1

Um noch einen besseren Anhalt für die Vergleichung des Verhaltens der beiden Gase zu gewinnen, welche bei der chemischen Harmonika am häufigsten angewendet werden, habe ich einige bei Anwendung derselben Ausflufsröhren mit Wasserstoff und schwerem Kohlenwasserstoff angestellte Versuche und einige vergleichbare Versuche aus den Tabellen V und XI in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei den mit ungeraden Nummern bezeichneten Versuchen wurden Wasserstoff-, bei den übrigen Kohlenwasserstoffflammen angewendet. In den ersten vier Versuchen dienten die früher schon erwähnten Glasfäden als Ausflufsröhren, welche mit kurzen Gummiröhren auf weitere Ausflufsröhren aufgesetzt wurden. In No. 5 und 6 war der konische Glasfaden nur 3ctm lang, so dafs die Oscillationen des Gases wahrscheinlich nicht blofs auf den kurzen feinen Canal beschränkt blieben. Die Versuche No. 7 bis 10 wurden mit gewöhnlichen, die übrigen Versuche mit gestopften Ausflufsröhren angestellt. No. 11, 13 und 15 sind Versuche aus Tabelle V, No. 12, 14, 16 und 18 sind

aus Tabelle XI genommen. Die Oeffnung des Ausflufsrohres, welches bei den Versuchen mit der Wasserstoffflamme gebraucht wurde, war etwas weiter. Der Versuch No. 17 wurde nach Beendigung der mit Kohlenwasserstoff angestellten Versuche mit demselben Ausflufsrohre und der ungeänderten Lage der Stopfung ausgeführt. Deshalb möchte ich bei der Vergleichung der bezüglichen Versuche auf No. 17 und 18 das gröfste Gewicht legen. In der vierten Columne der Tabelle ist für 1 bis 10 die Länge der Ausflufsröhre, für No. 11 bis 18 die Entfernung der Stopfung von der Spitze angeführt. In der sechsten Columne ist die Länge der längsten und der kürzesten Röhre in Centimetern angegeben, welche bei der bezüglichen Einrichtung der Flamme angesprochen haben, und zur leichteren Orientirung ist wie in den früheren Tabellen auch die Bezeichnung des Tons beigefügt. Bei den Versuchen No. 7 bis 10 sprach aufser den Tönen der ersten Tongruppe noch eine Anzahl von Tönen mit kürzeren Röhren an, welche in der siebenten Columne angegeben sind. Auf die Unterscheidung der Röhren, welche nur bei Anwendung der bekannten Hülfsmittel der Tonerregung ansprachen, ist hier keine Rücksicht genommen.

Tabelle XII.

No.	Beschaffenheit der Ausflufsröhre.	Länge der Ausflufsröhre, oder Entfernung der Stopfung von der Spitze. ctm.	Weite der Ausflufs-Oeffnung. mm	Angewendetes Gas.	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis: ctm.	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis: ctm.
1	Glasfaden	10	eng	Wasserstoff	17,5—12,6 b^2—dis^3	
2	»	»	»	Kohlenwasserstoff	154—97,5 a^{-1}—f^0	
3	»	6	»	Wasserstoff	9,5—5,2 a^3—g^4	
4	»	»	»	Kohlenwasserstoff	114,5—49,8 d^0—e^1	
5	»	3	»	Wasserstoff	24,5—5,2 e^2—g^4	
6	»	»	»	Kohlenwasserstoff	113—17,5 d^0—b^2	
7	gewöhnliche Ausflufsröhre	28	0,8	Wasserstoff	49,8—22,4 e^1—f^2	10,4—8,1 f^3—c^4
8	»	»	»	Kohlenwasserstoff	144—72 b^{-1}—b^0	35—13,3 a^1—d^3
9	»	30	1,5	Wasserstoff	144—35 b^{-1}—a^1	16—10,4 h^2—f^3

No.	Beschaffenheit der Ausflufsröhre	Länge der Ausflufsröhre, oder Entfernung der Stopfung von der Spitze	Weite der Ausfluſs-Oeffnung.	Angewendetes Gas.	Erste Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis:	Zweite Tongruppe. Länge der tönenden Röhren. von: bis:
		ctm.	mm.		ctm.	
10	gewöhnliche Ausflufsröhre	30	1,5	Kohlenwasserstoff	262—97,5 b^{-2}—f^{0}	31,5—22 h^{1}—g^{2}
11	gestopft	21	2	Wasserstoff	17,5—9,5 h^{2}—b^{3}	
12	»	»	1,8	Kohlenwasserstoff	46,5—29,7 f^{1}—c^{2}	
13	»	24	2	Wasserstoff	21—9,5 gis^{2}—a^{3}	
14	»	»	1,8	Kohlenwasserstoff	55,4—35 d^{1}—a^{1}	
15	»	26	2	Wasserstoff	24—11,4 e^{2}—f^{3}	
16	»	»	1,8	Kohlenwasserstoff	61,8—35 c^{1}—a^{1}	
17	»	29	1,8	Wasserstoff	21—10 g^{2}—g^{3}	
18	»	»	1,8	Kohlenwasserstoff	72—35 b^{0}—a^{1}	

Durch die Vergleichung der zusammengehörigen Versuche dieser Tabelle dürfte sich nicht bloſs als unzweifelhafte Thatsache ergeben, daſs die Kohlenwasserstoffflamme geeignet ist, unter denselben Umständen mit viel längeren Klangröhren den Ton der chemischen Harmonika zu erregen, also viel tiefere Töne zu erzeugen als die Wasserstoffflamme, sondern sogar die Annahme rechtfertigen, daſs zwischen den mit den Flammen beider Gase ansprechenden Röhren und somit auch zwischen der Höhe der erzeugten Töne ein bestimmtes Verhältniſs stattfindet. Die gröſste Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden Gasflammen findet sich bei den mit den beiden längeren Glasfäden angestellten Versuchen No. 1 bis 4, bei welchen von der Flamme des Kohlenwasserstoffgases 8 bis 10 Mal so lange Klangröhren zum Tönen gebracht worden sind als von der Wasserstoffflamme. Bei den Versuchen No. 5 und 6 ist diese Verschiedenheit schon viel kleiner, und es scheint, daſs der bei denselben angewendete nach unten etwas weiter werdende Glasfaden von 3 Centimetern Länge mehr wie eine sehr enge Spitze des unter ihm befindlichen Glasrohrs als wie eine selbstständige Ausfluſsröhre gewirkt hat; denn das Verhältniſs der Länge der mit den Flammen der beiden Gase ansprechenden Röhren kommt dem Resultate, welches sich aus der Vergleichung der folgenden mit gewöhnlichen offenen und gestopften Ausfluſsröhren angestellten Versuche ergiebt, schon viel näher. Der sicherste Schluſs auf die Wirksamkeit der Flammen verschiedener Gase dürfte wohl in Folge der Vergleichung der mit gestopften Ausfluſsröhren ausgeführten Versuche zu machen seyn, weil bei dieser Einrichtung der Einfluſs des unter der Ausfluſsröhre vorhandenen Gasvolumens beseitigt ist und die Tonerzeugung lediglich von der Oscillation der Gassäule über der Stopfung abhängig ist. Nach diesen Versuchen, von welchen No. 18 und 19 am zuverlässigsten sind, ist die Länge der Klangröhren, welche über der Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases tönen, ungefähr 3 bis 3,5 Mal so groſs als die Länge der Klangröhren, welche bei derselben Ein-

richtung der Ausflufsröhre zur Tonerregung durch die Wasserstoffflamme geeignet sind. Aus der Beobachtung der mit gewöhnlichen offenen Ausflufsröhren ausgeführten Versuche ergiebt sich übrigens beinahe dasselbe Resultat.

Obgleich die früher angeführten Versuche, welche mit den Flammen des Schwefelwasserstoffs, des Kohlenoxyds und des Cyans angestellt wurden, eigentlich nur die Thatsache aufs Neue feststellen sollen, dafs diese Gase zur Construction einer Harmonika geeignet sind, so ist doch aus denselben auch zu ersehen, dafs bei Flammen von verschiedenen Gasen auch Klangröhren von verschiedener Länge angewendet werden müssen, um den Ton zu erhalten. Am ähnlichsten scheinen sich die Flammen des Schwefelwasserstoffs und des Kohlenoxyds zu verhalten, über welchen bei Anwendung desselben Ausflufsrohrs beinahe dieselben Röhren tönten. Eine genauere Untersuchung des Verhaltens verschiedener Gase, wobei das Längenverhältnifs zwischen den tönenden Röhren bestimmt werden müfste, dürfte für die Erklärung der Erscheinungen bei der chemischen Harmonika nicht ohne Bedeutung seyn, weil sich darauf wahrscheinlich ein Schlufs gründen lassen würde über die Abhängigkeit der Tonerzeugung von den Eigenschaften der angewendeten Gase, z. B. von dem specifischen Gewichte, der Schallgeschwindigkeit derselben etc. Das Resultat, welches sich aus der Vergleichung der mit Wasserstoff und schwerem Kohlenwasserstoff angestellten Versuche ergiebt, berechtigt noch zu keinem solchen Schlusse, könnte höchstens auf die Vermuthung leiten, dafs die mittlere Länge der über zwei Flammen verschiedener Gase tönenden Röhren der Quadratwurzel aus dem Verhältnisse der specifischen Gewichte dieser Gase ungefähr proportionirt ist, wenn die Ausflufsröhre dieselben Dimensionen und dieselbe Einrichtung hat. Da in diesem Falle das Gasvolumen in der Ausflufsröhre gleich ist, so stimmt das Verhältnifs des specifischen und absoluten Gewichts überein, und es würde, wenn die ausgesprochene Vermuthung richtig ist, die Länge der über einer Gasflamme tönenden Röhren unter übrigens

gleichen Umständen auch der Quadratwurzel aus dem absoluten Gewichte der in der Ausflufsröhre mitschwingenden Gassäule proportionirt seyn. Die zur Ermittelung dieser Verhältnisse nothwendigen Versuche würden auf dem von mir verfolgten Wege und mit den beschriebenen Apparaten ohne Schwierigkeit anzustellen seyn: ich mufs aber darauf verzichten, weil ich sonst die Gränzen, die ich dieser Arbeit setzen mufs, zu sehr überschreiten würde.

12. Das für die Erklärung der chemischen Harmonika wichtigste Ergebnifs meiner Versuche dürfte der Nachweis seyn, dafs eine Gasflamme für sich allein, etwa durch rasch aufeinander folgende Explosionen, oder durch eine eigenthümliche Wirkung ihrer Verbrennungsproducte, nicht im Stande ist, mit einer Klangröhre einen Ton hervor zu bringen, dafs vielmehr die in dem Ausflufsrohre vorhandene Säule des ausströmenden Gases in Oscillation gerathen mufs, um die in dem Klangrohre vorhandene Luftsäule durch auf dieselbe ausgeübte Stöfse in tönende Schwingung zu versetzen. Ich möchte den hierbei stattfindenden Vorgang mit der Erzeugung des Tons einer Zungenpfeife vergleichen, deren Luftsäule nicht sowohl durch die Bewegung der Zunge, als durch die mit derselben verbundenen Luftstöfse des beim Anblasen der Pfeife mit oscillirenden Luftstroms in die energischen Schwingungen versetzt wird, denen wir die kräftigen Töne dieser Pfeifen verdanken. Gegen diese Analogie scheint beim ersten Blicke viel zu sprechen, namentlich der Umstand, dafs, wie die Erfahrung lehrt, eine Gasflamme bei derselben Einrichtung ihres Ausflufsrohrs mit Klangröhren von sehr verschiedener Länge eine grofse Anzahl von in Beziehung auf die Höhe sehr verschiedenen Tönen erzeugt, die Zahl der mit einer Zunge zu erhaltenden Töne dagegen nach den bisherigen Erfahrungen sehr beschränkt ist. Bei einer genaueren Betrachtung der verglichenen Erscheinungen findet sich aber eine gröfsere Aehnlichkeit zwischen denselben, als man anfänglich vermuthet.

Ich habe, um das Verhalten der Zungen zu den mit ihnen schwingenden Luftsäulen, besonders um den Einflufs,

den die Verlängerung der Luftsäule auf den Ton der Zunge ausübt, näher kennen zu lernen, ziemlich umfangreiche Versuche angestellt, mufs mich jedoch für jetzt, um den Umfang dieser Abhandlung nicht zu sehr zu erweitern, auf die kurze Mittheilung einiger Beobachtungen beschränken, welche auf die Tonerzeugung bei der chemischen Harmonika einiges Licht zu werfen geeignet seyn dürften. Ich gebe zunächst eine kurze Beschreibung des Apparats, weil dieselbe zum Verständnifs und zur Beurtheilung der folgenden Mittheilungen unumgänglich scheint. Um über den durch einen Luftstrom in Oscillation versetzten Zungen die Klangröhren in derselben Weise wie über einer Gasflamme probiren zu können, wendete ich kleine Zungen aus dünnem, hartgehämmertem Messingbleche an, welche wie die Zungen einer Zieh-Harmonika an Metallplatten mit Schräubchen unter der passenden Oeffnung befestigt waren. Die Zungen waren 15 bis 16^{mm} lang und 2,1 bis 3,2^{mm} breit. Die mit der Zunge versehenen elliptischen Platten wurden auf schief abgeschnittene kurze Blechröhren von 1^{ctm} Weite gelöthet. In Fig. 5 Taf. I *a* ist ein solches Zungenstück abgebildet. Diese Zungenstücke wurden mit Hülfe von kurzen, inwendig belederten Papprohren auf Papprohren von 1^{ctm} Weite und sehr verschiedener Länge winddicht aufgesetzt. Diese Apparate blies ich entweder mit dem Munde an, oder setzte sie mit einem Kork in das Windrohr eines Tisches mit doppeltem Blasebalge. Wenn die Bestimmung des Luftdrucks erforderlich war, wurde ein mit einem Wassermanometer versehener Cylinder eingeschaltet, welchen ich schon bei früheren Versuchen gebraucht habe [1]). Um die Länge der mit der Zunge verbundenen Röhren nach Belieben zu ändern, wurden einzelne Röhrenstücke, wie in Fig. 5 Taf. I *f* dargestellt ist, mit Hülfe von passenden, innen belederten Hülsen winddicht zusammengesetzt. Zu Versuchen, bei welchen die Röhre allmählich verlängert werden

1) Ueber die beim Ausströmen der Luft entstehenden Töne. Programm der Realschule zu Neisse. 1853, S. 2 und Poggendorff's Ann. der Physik Bd. XCI, S. 129.

sollte, dienten Schiebevorrichtungen (Fig. 5 Taf. I *bcde*), bei denen das in halbe Centimeter eingetheilte engere Rohr *c* von 1^{ctm} Weite in dem am oberen Rande inwendig belederten weiteren Rohre *b* winddicht verschoben werden konnte. Auf das engere Rohr wurde das Zungenstück *e* entweder mit der Hülse *d* unmittelbar aufgesetzt, oder es wurde der Apparat durch eingeschaltete Röhren von gleicher Weite noch verlängert. Es wurden zwei solche Apparate bei den Versuchen angewendet, ein kürzerer, in welchem das weitere Rohr *b* 8^{ctm}, und ein längerer, in welchem dasselbe 20^{ctm} lang war. Mit diesen Apparaten, welche mittelst eines Korkstöpsels auf dem mit dem Manometer versehenen Luftbehälter befestigt wurden, konnte unter beständiger Beobachtung des Luftdrucks und bei allmählicher Verlängerung der Röhre der Einflufs der Luftsäule auf die Schwingungen der Zunge sehr bequem beobachtet werden.

Alle Versuche wiesen darauf hin, dafs die in dem mit der Zunge verbundenen Rohre, welches ich zur leichteren Verständigung das Ausflufsrohr nennen will, enthaltene Luftsäule einen wesentlichen Einflufs auf die Schwingungen und den Ton der Zunge ausübt. Wenn man die Schwingung der Luftsäule durch Ausstopfen der Röhre hindert, so giebt die Zunge ihren Ton nicht; es entsteht meistens nur ein hoher Ton, der von Theilschwingungen der Zunge herrühren mag. Die mit einer Luftsäule von angemessener Länge oder mit einem grofsen Luftvolumen verbundenen Zungen geben den Ton, welcher ihrer Länge und Elasticität entspricht, schon bei einem sehr geringen Luftdrucke. Wird die Länge des Ausflufsrohres vergröfsert, so mufs man, um die Zunge in Schwingung zu versetzen, einen gröfseren Luftdruck anwenden und erhält einen tieferen Ton als vorher. Bei der allmählichen Verlängerung wird der Ton immer tiefer und mufs der Luftdruck immer mehr verstärkt werden, bis endlich auch bei grofsem Luftdrucke die Zunge oft gar nicht mehr anspricht. Diese Pause erstreckt sich über eine gewisse fortgesetzte Verlängerung der Ausflufsröhre, nach welcher die Zunge wieder bei geringem Luft-

drucke ihren ursprünglichen höheren Ton erzeugt; dieser wird bei der weiteren Verlängerung des Ausflufsrohrs wieder tiefer und entsteht nur bei verstärktem Luftdrucke, bis endlich eine neue Pause folgt. Diese Pausen kehren bei bestimmten von der Beschaffenheit der Zunge abhängigen Längen der Ausflufsröhre regelmäfsig wieder. Je dünner und leichter die Zunge ist, desto gröfser ist der Einflufs, welchen die mit ihr verbundene Luftsäule auf ihre Schwingungen ausübt. Eine 15,5^{mm} lange und 2,1^{mm} breite Zunge, welche mit einem kurzen Ausflufsrohre von 3,5^{ctm} Länge bei einem Luftdrucke von 1 bis 10^{ctm} Wasserhöhe den Ton g^2 gab, tönte, wenn die Ausflufsröhre bis 10^{ctm} verlängert wurde, nur noch bei einem gröfseren Luftdrucke von wenigstens 10,5^{ctm} im Manometer. Der Ton war etwas tiefer als fis^2. Bei der Länge des Ausflusses von 11^{ctm} trat die erste Pause ein, welche sich bis zu der Röhrenlänge von 20^{ctm} erstreckte. Bei 19,5^{ctm} Röhrenlänge entstand zuerst wieder g^2 bei einem Luftdruck von 11^{ctm} Wasserhöhe; bei 20^{ctm} Röhrenlänge war blofs ein Luftdruck von 5,5^{ctm}, bei 20,5^{ctm} Röhrenlänge ein Luftdruck von 1,5^{ctm}, bei 22^{ctm} Röhrenlänge ein Luftdruck von 0,7^{ctm} Wasserhöhe zur Erzeugung desselben Tons erforderlich. Diese Erscheinungen wiederholten sich bei der Verlängerung des Ausflufsrohres bis zur Länge von 150^{ctm} sechs bis sieben Mal, wobei die Beziehung auf die Länge einer 20 bis 21^{ctm} langen Luftsäule, welche dem Tone der Zunge entspricht, deutlich hervortrat. Eine andere Zunge von 15,5^{mm} Länge und 3^{mm} Breite, welche dünner und leichter war, zeigte eine viel gröfsere Beweglichkeit. Mit kurzem Ausflufsrohre und in offener Verbindung mit dem Luftbehälter gab sie ihren Ton h^0 schon bei einem sehr geringen Luftdrucke von einigen Millimetern Wasserhöhe und wurde bei einem immer noch geringen Luftdrucke von 1,3^{ctm} Wasserhöhe schon in heftige und unregelmäfsige, klirrende Schwingungen versetzt, also überblasen. Wenn die Ausflufsröhre verlängert wurde, sprach auch diese Zunge erst bei fortwährend steigendem Luftdrucke an und ertrug einen gröfseren Luftdruck. Wenn die Aus-

flufsröhre respective 18, 20, 22, 24, 26 und 28^{ctm} lang war, trat das Ueberblasen erst bei einem Luftdrucke von respective 2,1, 4,6, 4,8, 5,8, 6,8 und 8^{ctm} Wasserhöhe ein. Der Ton der Zunge wurde ebenfalls fortwährend tiefer. Bei der Röhrenlänge von 7, 30, 41 und 47^{ctm} sprachen die Töne h^{0}, b^{0}, a^{0} und gis^{0} an; der denselben entsprechende Luftdruck wurde durch Wassersäulen von 0,3, 1,8, 3,5 und 4,7^{ctm} Höhe gemessen. Bei einer anderen Zusammenschiebung des Ausflufsrohres trat eine noch gröfsere Vertiefung des Tons der Zunge ein. Bei den Längen des Ausflufsrohres von 44, 50, 55, 60, 64^{ctm} sprach die Töne fis^{0}, f^{0}, e^{0}, es^{0}, d^{0} bei zunehmendem Luftdrucke von 6,3, 6,8, 7,3, 8,7, 8,4^{ctm} Wasserhöhe an. Bei einer anderen, die weitere Verlängerung der Röhre bezweckenden Einrichtung gab die Zunge bei der Röhrenlänge von 62^{ctm} bei 8,8^{ctm} Wasserdruck den Ton cis^{0}; bei der Röhrenlänge von 67^{ctm} sprach bei einem Luftdruck von 8,5 bis 9^{ctm} Wasserhöhe das kleine c^{0} und bei einem Luftdrucke von 10^{ctm} Wasserhöhe das grofse h^{-1} an. Wurde die Ausflufsröhre bis auf 68^{ctm} und weiter verlängert, so sprach der ursprüngliche Ton der Zunge h^{0} wieder bei dem geringen Luftdrucke von zuerst 1,5 und dann bis 0,4^{ctm} Wasserhöhe an. Bei der fortgesetzten Verlängerung der Röhre wiederholten sich mit gewissen Modificationen dieselben Erscheinungen. Bei der Verlängerung des Ausflufsrohres bis 137^{ctm} sank der Ton bis zu fis^{0}, welcher bei einem Luftdrucke von 6,9^{ctm} Wasserhöhe ansprach. Wenn der Luftdruck bis zu 8,5^{ctm} Wasserhöhe verstärkt wurde, entstand ein tieferer Ton, welchen ich bei der Beobachtung als fis^{-1} notirt habe, den ich aber nach der Röhrenlänge jetzt für das grofse h^{-1} halten möchte. Wurde das Ausflufsrohr bis 139^{ctm} verlängert, so sprach bei dem geringeren Luftdrucke von 0,9^{ctm} Wasserhöhe wieder der erste Ton der Zunge h^{0} an.

Diese Versuche geben schon einigen Anhalt, um den Einflufs der mit der Zunge oscillirenden Luftsäule zu erkennen und zu beurtheilen. Die Geschwindigkeit der dünneren und fügsameren Zunge wurde durch die Verlängerung

der Luftsäule so verzögert, dafs ihr Ton allmählich um eine Octave tiefer wurde, und erst nachdem die Luftsäule so lang geworden war, dafs ihre stehenden Schwingungen mit den Schwingungen der Zunge übereinstimmten, konnte der ursprüngliche Ton der Zunge wieder ansprechen und mit Leichtigkeit, d. h. bei geringem Luftdrucke, erzeugt werden. Die andere steifere und weniger leicht bewegliche Zunge wurde durch die Verlängerung der mit ihr verbundenen Luftsäule nur so weit verzögert, dafs ihr Ton um eine Sekunde tiefer wurde, aber sie sprach so lange als die Uebereinstimmung zwischen ihren Schwingungen und den Schwingungen der Luftsäule im Ausflufsrohre nicht zu Stande kommen konnte, überhaupt nicht an, und tönte erst wieder, wenn diese Uebereinstimmung durch die Theilschwingungen der verlängerten Luftsäule möglich wurde. Bei noch dünneren und beweglicheren Zungen würde die Oscillation der Luft in der Ausflufsröhre noch gröfseren Einflufs üben, als in diesen Versuchen nachgewiesen ist.

Hält man über Ausflufsröhren, welche mit solchen Zungen versehen sind, in derselben Weise wie über die Gasflammen bei dem Versuche der chemischen Harmonika, geeignete Klangröhren, so wird die Luftsäule derselben durch die während der Oscillation der Zunge von dem Luftstrome ausgeübten Stöfse in Schwingungen versetzt, und es entsteht ein kräftigerer Ton, dessen Höhe nicht blofs von der Länge der Klangröhre, sondern auch von dem Ausflufsrohre und der Zunge abhängt. Am besten und leichtesten sprechen allerdings diejenigen Klangröhren an, deren Ton mit dem Ton der Zunge übereinstimmt, aber man erhält bei Anwendung von leicht beweglichen Zungen auch mit bedeutend längeren und kürzeren Röhren noch die Verstärkung und Veränderuug des Tons, wodurch das Mitschwingen der in denselben eingeschlossenen Luftsäulen erkannt wird. Der durch die Verlängerung der Klangröhre erhaltene tiefere Ton, zu dessen Erzeugung der Luftdruck etwas verstärkt werden mufs, ist schön und klangvoll, während die Anwendung von kürzeren Röhren die leichte Zunge so beschleu-

nigt, dafs der höher gewordene Ton meistens von dem Klirren und Schnarren begleitet ist, welches bei Ueberblasen solcher Zungen entsteht. Nicht uninteressant dürfte die Beobachtung seyn, dafs auch kürzere Röhren über der Zunge tönen, wenn ihre Töne ein einfaches Verhältnifs zu dem Tone der Zunge haben, z. B. das der Octave oder der höheren Quinte. Der Ton der Zunge klingt natürlich neben dem höheren Tone fort. Es würde hieraus folgen, dafs um eine Luftsäule in Schwingung zu versetzen, die Geschwindigkeit der auf dieselbe auszuübenden Stöfse nicht gleich der Geschwindigkeit der zu erzeugenden Schwingungen zu seyn braucht, sondern auch $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ derselben betragen kann.

Der Ton der schwingenden Zungen wird ferner durch Darüberhalten von geeigneten Klangröhren nicht blofs verstärkt und in Beziehung auf seine Höhe modificirt, sondern auch sogar erzeugt, wenn die Zunge bei dem angewendeten Drucke des anblasenden Luftstroms von selbst nicht in Schwingung geräth. Bei Anwendung einer steifen Zunge mufs die Länge des Ausflufsrohres von der zweckmäfsigen Länge, bei welcher die Zunge von selbst tönt, nicht sehr verschieden seyn, und die Länge der Klangröhre mufs dem Ton der Zunge entsprechen, wenn das Experiment sicher gelingen soll; dagegen werden leicht bewegliche Zungen, welche bei dem angewendeten Luftdrucke nicht von selbst tönen wollen, durch Ueberstülpen von ziemlich verschiedenen Klangröhren in Oscillation versetzt. Der auf diese Weise angeregte Ton dauert oft auch nach dem Abheben der Klangröhre noch fort, doch hören in diesem Falle steife Zungen auch nicht selten auf zu schwingen. Die Haltung der Klangröhre über der Zunge ist bei diesem Versuche nicht gleichgültig. Wenn die Ausflufsröhre so eingerichtet ist, dafs zu dem selbstständigen Eintreten des Tons viel fehlt, so müssen die Klangröhren tief gesenkt werden, so dafs die Zunge der Mitte nahe kommt, bevor der Ton anspricht. Entsteht der Ton schon bei einiger weniger tiefen Haltung der Klangröhre, so wird er bei der weiteren Sen-

kung derselben kräftiger und etwas höher. Man kann die Erregung des Tons auch durch Erschütterung der Klangröhren durch Klopfen oder durch Anblasen ihrer Mündung unterstützen; doch erwiesen sich diese Hülfsmittel hier nicht so wirksam als bei der Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika. In längeren und nicht zu weiten Klangröhren, die offen oder gedeckt in geeigneter Höhe über solchen Zungen gehalten werden, entstehen auch die Flageolettöne ganz in derselben Weise, wie durch die vorangeschickten Versuche über die chemische Harmonika nachgewiesen worden ist. Wenn die Einrichtung der Ausflufsröhre so getroffen ist, dafs die Zunge nicht selbstständig schwingt, so tritt, wenn man eine geeignete Klangröhre über der Zunge ganz herabsenkt, der Ton jedes Mal ein, wenn die Zunge sich in der Mitte eines der Höhe des Tons entsprechenden aliquoten Theiles der Luftsäule befindet, und verstummt wieder, wenn die Zunge die Gränze von zwei solchen Theilen erreicht. Man hört daher, wenn man die Klangröhre durch ihre ganze Länge über der Ausflufsröhre herabsenkt, den betreffenden harmonischen Ton so oft, als der Theilung der Luftsäule entspricht. Wenn man z. B. das erste der beiden oben erwähnten Zungenstücke mit einem Ausflufsrohre von geeigneter und hinreichender Länge verbindet, so zwar, dafs die Zunge bei einem bestimmten Luftdrucke tönt, und dann die Ausflufsröhre so weit verkürzt oder verlängert, dafs der Ton nicht mehr anspricht, so spricht bei einem geeigneten Luftdrucke der Ton 4 in einer Klangröhre von 77^{ctm} Länge viermal, der Ton 3 in einer Klangröhre von 58^{ctm} Länge dreimal und der Ton 2 in einer Klangröhre von 40^{ctm} Länge zweimal an, wenn man diese Röhren durch ihre ganze Länge über der Zunge herabbewegt. Die Weite der zu diesem Experimente geeigneten Röhren beträgt 2 bis 3,5^{ctm}. Wenn man die Ausflufsröhre so einrichtet, dafs die Zunge von selbst tönt, und eine der bezeichneten Röhren über derselben auf und ab bewegt, so bemerkt man ein abwechselndes Anschwellen und Höher-

werden des Tons, welches immer dann eintritt, wenn die Mitte eines der dem Ton entsprechenden aliquoten Theile der Röhre sich der vibrirenden Zunge nähert.

Wenn man diese über das Verhalten der mit oscillirenden Zungen schwingenden Luftsäule und die dadurch erzeugten Töne in möglichster Kürze gemachten Angaben mit den ausführlicheren über den Ton der chemischen Harmonika zusammenhält, so dürfte, wie ich hoffe, meine oben ausgesprochene Ansicht gerechtfertigt erscheinen, dafs der Ton der chemischen Harmonika in ähnlicher Weise entsteht, wie der Ton einer Zungenpfeife. Ich halte daher die Zusammenstellung der ähnlichen Thatsachen aus den Mittheilungen über die beiderseitige Tonerregung für entbehrlich; mufs jedoch noch bemerken, dafs ich mich überzeugt habe, dafs die mit der Vergröfserung der Ausflufsgeschwindigkeit des Gases verbundene Vergröfserung der Flamme bei der chemischen Harmonika dieselbe Wirkung hat, wie die Verstärkung des Luftdrucks bei den Versuchen mit den oscillirenden Zungen.

Nach der Analogie mit den Schwingungen der Luftsäule in einem mit einer Zunge versehenen Ausflufsrohre, stelle ich mir die mit der Erzeugung des Tons der chemischen Harmonika verbundene Oscillation des in der Ausflufsröhre enthaltenen Gases auf folgende Weise vor. Wenn die Ausflufsröhre keine Stopfung enthält, so schwingt entweder die ganze Gassäule auf und ab und erzeugt dadurch in den über die Flamme gehaltenen längeren Klangröhren die tiefsten Töne, welche die erste der früher erwähnten Tongruppen bildet, oder es findet eine Theilung der Gassäule in zwei oder mehrere Theile statt, welche durch Knotenflächen geschieden sind und deren raschere Schwingungen die höheren Töne der zweiten und dritten Tongruppe in kürzeren Klangröhren hervorrufen. Bei der Erzeugung der innerhalb derselben Gruppe liegenden Töne schwingt die Gassäule in dem Ausflufsrohre auf dieselbe Weise, und die Verschiedenheit dieser Töne in Beziehung auf ihre Höhe ist aus

dem Einflusse zu erklären, welchen die verschiedene Länge der angewendeten Klangröhren auf die Schwingungsgeschwindigkeit der Gassäule gewifs in höherem Grade ausübt als auf die Geschwindigkeit der mit Zungen oscillirenden Luftsäulen. Bei der Erzeugung der tiefsten Töne der ersten Tongruppe erstrecken sich ohne Zweifel die Schwingungen der Gassäule bis in die Gasentwicklungsflasche, so dafs hier auch der in derselben enthaltene Gaskörper an den Schwingungen Theil nimmt. Andererseits ist es auch denkbar, dafs bei der Erzeugung der höchsten Töne dieser Tongruppe, welche nur noch schwierig und durch Anwendung der erwähnten Hülfsmittel erhalten werden, die Schwingungen der Gassäule sich nicht vollständig bis an das untere Ende des Ausflufsrohrs ausdehnen, so dafs also der unterste Theil der Gassäule in Ruhe bleibt. Auf diese Weise, glaube ich, dürfte die Möglichkeit, dafs bei derselben Einrichtung der Gasflamme Klangröhren von sehr verschiedener Länge ansprechen, sich erklären lassen. Wenn die Ausflufsröhre gestopft ist, so ist die Anzahl der von der Flamme erzeugten Töne viel geringer, weil die Gassäule sich nicht mehr frei auf und ab bewegen kann, sondern über der sie begränzenden Stopfung, ähnlich wie die Luft in einer gedeckten Pfeife, oscilliren mufs:

Schliefslich dürfte noch die Frage, durch welche Kraft die Oscillationen der Gassäule erregt werden, zu berücksichtigen seyn. Nach meiner Ansicht ist die durch die Gasflamme bewirkte bedeutende Temperatur-Erhöhung die Ursache der primitiven Schwingungen der Gassäule, welche dann die Luftsäule der Klangröhre in tönende Schwingungen versetzen. Beispiele von der Erzeugung eines Tons durch Wärme sind schon mehrere vorhanden. Ich erinnere nur an die interessante und meines Erachtens noch nicht ganz aufgeklärte Tonerzeugung mit dem Trevelyan-Instrumente und an die Entstehung von Tönen in erhitzten Glasröhren. Ich habe selbst schon vor längerer Zeit ein eigenthümliches Verfahren, Töne durch Wärme zu erzeugen,

angegeben [1]) auf welches ich hier zurückkommen mufs, weil der dadurch erzeugte Ton zu dem Tone der chemischen Harmonika in naher Beziehung steht. Diese Beobachtung war folgende. Wenn man durch eine Glasröhre, welche an dem einen Ende kugelförmig erweitert ist und über der Erweiterung in eine ziemlich enge und offene Spitze ausläuft (Fig. 3 Taf. I *a*), stark bläst, nachdem man die Glaskugel zuvor bis zum Glühen erhitzt hat, so entsteht ein eigenthümlicher summender und schwirrender Ton, der sich in Beziehung auf seine Höhe ändert und nur so lange anspricht, als die Glaskugel heifs ist. Dieser durch den aus der Spitze der Röhre dringenden heifsen Luftstrom erzeugte Ton hat sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Tone, welchen die Flamme des mit Luft gemengten Wasserstoffgases erzeugt, ohne dafs eine Klangröhre über sie gehalten wird. Weil die heifse Glaskugel von dem durch sie getriebenen kalten Luftstrome immer sehr bald abgekühlt wird, so sind die Experimente bei dieser Einrichtung des Apparats von kurzer Dauer und sehr zeitraubend, weil man die Glaskugel immer wieder über einer Lampe erhitzen mufs. Ich habe daher, um die Kugeln dieser Röhren während der Versuche erhitzen zu können, kleine ringförmige Rinnen oder Schalen (Fig. 6 Taf. I *b*) von unten über die Röhren geschoben, welche durch eine Federung an der erforderlichen Stelle festgehalten wurden und tief genug waren, um den zur Heizung des Apparats erforderlichen Spiritus aufzunehmen. Die auf diese Weise eingerichteten Apparate wurden nicht mit dem Munde angeblasen, sondern mit Korken auf das Windrohr des Blasetisches, oder auf den mit dem Manometer versehenen Luftbehälter gesetzt. Bei dieser Einrichtung des Apparats läfst sich dieser Versuch sehr bequem anstellen. Man giefst zuerst Spiritus in die unterhalb der kugelförmigen Erweiterung befindliche Blechschale, zündet den-

1) Am Schlufs meiner Abhandlung über die Schallschwingungen der Luft in erhitzten Glasröhren und in gedeckten Pfeifen von ungleicher Weite; Poggendorff's Ann. Bd. LXXI, S. 33.

selben an und treibt erst, wenn die Kugel hinreichend erhitzt ist, mit dem Blasebalge einen Luftstrom durch die Röhre. Die Spiritusflamme erhält lange Zeit die Hitze, welche zum Gelingen des Versuchs erforderlich ist. Zum Hervorrufen des Tons ist ein Luftdruck von etwa 10 bis 12^{ctm} Wasserhöhe im Manometer erforderlich, wenn die Verhältnisse des angewendeten Röhrenapparats zweckmäfsig sind. Die Apparate, mit welchen der Versuch sicher gelang, waren im Ganzen 17 bis 30^{ctm} lang. Die Röhren waren im Lichten 5 bis 8^{mm} weit und hatten an der Spitze eine Oeffnung von ungefähr 1,5^{mm}. Die kugelförmigen oder birnförmigen Erweiterungen unter der 2,5 bis 4,5^{ctm} langen Spitze hatten von Aufsen gemessen einen Durchmesser von 1,6 bis 2,3^{ctm}. Es bewährte sich als zweckmäfsig, die Röhren unterhalb der Kugel etwas zu verengen.

Die Ursache dieser Tonerzeugung ist ohne Zweifel die hohe Temperatur, welche der Luft vor ihrem Ausströmen aus der Spitze in der heifsen Kugel mitgetheilt wird, und der tönende Körper ist jedenfalls die in dem Röhrenapparate enthaltene Luftsäule, welche trotz der ungleichen Weite der Röhre Längenschwingungen macht, so dafs der heifse Luftstrom oscillirend aus der Spitze tritt. Durch seine oscillirenden Stöfse versetzt dieser Luftstrom auch in der That die Luftsäulen in geeigneten Klangröhren, die man über die geheizten Röhrenapparate hält, in tönende Schwingungen; denn der schwache und unsichere Ton wird dadurch verstärkt und in Beziehung auf die Höhe weniger schwankend. Die Anwendung der Klangröhren begünstigt auch hier die Entstehung der Oscillationen der ausströmenden Luftsäule; denn mit Klangröhren entsteht der Ton schon bei einer weniger hohen Temperatur und einem geringeren Luftdruck, wodurch man den selbstständigen, d. h. ohne Klangrohr eintretenden Ton, noch nicht erhält. Die Töne, welche man auf die angegebene Weise durch den heifsen Luftstrom in Klangröhren erzeugt, sind aber immer matt und schwach. Dagegen werden sie kräftig und fast polternd, wenn die Spiritusflamme, womit man den Apparat heizt, in Schwin-

gungen geräth. Diefs geschieht, wenn man verhältnifsmäfsig enge Klangröhren von 3 bis 4^{ctm} Weite und 55 bis 120^{ctm} Länge über die geheizten Röhrenapparate hält. Man erhält bei dieser Einrichtung mit längeren Klangröhren auch Flageolettöne.

Es ist nicht zu zweifeln, dafs auch andere heifse Gase und heifse Dämpfe ein ähnliches Verhalten zeigen werden; ich habe mich wenigstens überzeugt, dafs heifser Wasserdampf, welcher durch die beschriebenen Röhrenapparate getrieben wird, ebenfalls Töne erzeugt, welche durch darüber gehaltene Klangröhren verstärkt werden.

Zum Schlusse mufs ich noch eine Erscheinung erwähnen, welche äufserlich mit der Tonerregung bei der chemischen Harmonika Aehnlichkeit hat. Dieselbe beruht darauf, dafs eine Flamme, z. B. eine Spiritusflamme, in Folge des Zuges, welchen ein durch sie hindurch getriebener Luftstrom erregt, in einem geeigneten Rohre in Schwingung geräth und den der Klangröhre zukommenden Ton erzeugt. Ich traf zu dem leicht anzustellenden Versuch folgende Einrichtung. Ein etwa 48^{ctm} langes und 4^{mm} im Lichten weites Glasrohr wurde auf das Windrohr des Blasetisches gesetzt und am oberen Ende mit einer ringförmigen Spiritusschale, wie ich sie zur Heizung der oben beschriebenen Röhren gebraucht habe, versehen. Ein die Flamme durchdringender Luftstrom hat auf die Bewegung derselben keinen merklichen Einflufs; hält man aber über dieselbe Röhren von 3 bis 4^{ctm} Weite und von 55 bis 100^{ctm} Länge, so geräth sie in eine unruhige, flackernde Bewegung, aus welcher sich regelmäfsige Oscillationen entwickeln, die den Ton erzeugen. Die Höhe des erzeugten Tons hängt von der Länge der angewendeten Klangröhre ab.

Um dieser Abhandlung nicht eine zu grofse Ausdehnung zu geben, mufs ich mich für jetzt auf diese Mittheilungen beschränken. Es wird sich hoffentlich Zeit und Gelegenheit finden, einzelne nur leicht berührte Punkte einer ausführlicheren Betrachtung zu unterziehen.

selben an und treibt erst, wenn die Kugel h
ist, mit dem Blasebalge einen Luftstr
Die Spiritusflamme erhält lange Ze
Gelingen des Versuchs erford
des Tons ist ein Luftdruck
höhe im Manometer erf
angewendeten Röhr
rate, mit welche
zen 17 bis
8 wel
gefäh

unischer Säuren;
ntz.
S. 315.)
auf Monochloressigsäure (Bildung der
(Glycolsäure) und der Paraäpfelsäure).

Ihr analoge Bildungsweise der beschriebenen neuen Säu-
und derjenigen Säure, welche bei Einwirkung von
Wasser auf monochloressigsaure Salze entsteht, liefs ver-
muthen, dafs sie alle Glieder einer homologen Reihe seyn,
daher auch analoge Eigenschaften besitzen möchten. Dann
mufs auch die letztere eine flüchtige Säure seyn. In die-
sem Falle war es, wenn nicht gewifs, so doch wenigstens
äufserst wahrscheinlich, dafs sie mit der durch Einwirkung
von salpetriger Säure auf Glycocoll entstehenden Glycol-
säure, mit der sie gleiche Zusammensetzung besitzt, nicht
identisch ist, in welchem Falle ihr der Name *Oxacetsäure*,
den ich vorläufig für die aus der Monochloressigsäure ge-
bildete Säure von der Formel $C^4H^4O^6$ anwenden will,
zukommen würde.

Die Eigenschaften, welche der eigentlichen Glycolsäure angehören, sind nach Socoloff und Strecker[1]) folgende: Sie ist eine etwas dickliche Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und giebt mit keinem Metallsalz einen Niederschlag. Wird die Lösung der Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt und ein Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag. Später ist von Dessaignes[2]) angegeben worden, dafs die Glycolsäure, wenn man sie hinlänglich lange über Schwefelsäure im Vacuum stehen läfst, krystallisirt, und zwar besitzt diese Eigen-

1) Ann d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 38.*
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 339.*

schaft nicht nur die aus dem Leinzucker, sondern auch die aus der Tartronsäure (einem Zersetzungsproduct der Nitroweinsäure in wäfsriger Lösung) durch Hitze gewonnene Säure, deren Identität mit jener Dessaignes nachgewiesen hat. Auch dafs die bei Bereitung des Knallquecksilbers von Cloëz [1]) als Nebenproduct gewonnene Säure nicht blofs gleich zusammengesetzt, sondern auch identisch mit der Glycolsäure ist, scheint keinem Zweifel unterworfen, seitdem Debus [2]) die Bildung letzterer Säure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol beobachtet hat. Ob die aus dem Alkohol erzeugte Glycolsäure auch krystallisirbar ist, ist noch nicht dargethan worden. Nach Kekulé [3]) besitzt aber die aus der Monochloressigsäure gewonnene Säure diese Eigenschaft ebenfalls.

Hiernach ist nirgends die Destillirbarkeit der Glycolsäure erwähnt. Freilich wird andererseits auch nirgends behauptet, sie sey nicht destillirbar. Doch sollte man glauben, dafs bei der Art der Versuche, welche mit derselben angestellt worden sind, ihre Flüchtigkeit unmöglich verborgen geblieben seyn könnte, wenn sie wirklich destillirbar wäre. Fände sich also, dafs die Oxacetsäure flüchtig ist, so dürfte ziemlich sicher geschlossen werden, dafs sie ebensowenig mit der Glycolsäure, wie die Methoxacetsäure mit der Milchsäure identisch sey.

Um das Verhalten der Oxacetsäure bei erhöhter Temperatur zu studiren, löste ich zunächst 16,5 Grm. Monochloressigsäure in Wasser auf und fügte eine Lösung von 9,25 Grm. geglühten kohlensauren Natrons in Wasser hinzu. Die Mischung reagirte, als sie bei gelinder Wärme von der freigewordenen Kohlensäure befreit worden war, vollkommen neutral.

Die so erhaltene Lösung wurde unter stetem Ersatz des verdunsteten Wassers 12 Stunden lang der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches erhalten wurde, bevor

1) *Compt. rend.* 34. 364. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 88, S. 282.*
2) Ann d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 1.*
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 289.*

noch die Temperatur der kochenden Flüssigkeit den Kochpunkt des Wassers wesentlich überstieg, reagirte stark sauer. Als die Destillation so lange fortgesetzt worden war, dafs die kochende Flüssigkeit etwa die Temperatur von 102° C. besafs, wurde die Retorte in ein Bad kochender concentrirter Chlornatriumlösung gebracht und dadurch das Wasser möglichst entfernt. Dabei setzten sich ziemlich grofse Chlornatriumkrystalle ab, von denen die Säure durch eine Mischung von absolutem Alkohol und Aether befreit wurde. Die ätherische Lösung wurde nach Zusatz von Wasser durch Destillation im Wasserbade von dem Aether befreit, und von Neuem der Destillation über freiem Feuer zunächst so lange, als die Temperatur der kochenden Flüssigkeit nicht wesentlich über 100° C. gestiegen war, unterworfen.

Das so gewonnene wäfsrige Destillat, das wie zuerst, stark sauer reagirte, ward jenem ersten Destillate beigefügt, die Mischung mit Barythydrat schwach übersättigt, durch Kohlensäure von dem geringen Ueberschufs des letzteren befreit, und dann verdunstet. Der Rückstand wollte nicht gut krystallisiren. Er enthielt reichlich Chlor. Um das Salz davon zu befreien, löste ich es in wenig heifsen Wassers, und mischte so viel heifsen Alkohols hinzu, dafs in der Hitze die Lösung eben noch klar blieb. Beim Erkalten entstanden aber Krystalle, welche dieselbe Form besafsen, wie die des oxacetsauren Baryts, der aus nicht destillirter Säure dargestellt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt worden war.

Als diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt und gepreſst worden waren, zeigte sich, dafs sie noch etwas Chlorbaryum enthielten. Deshalb wurden sie nochmals in Wasser gelöst, durch Alkohol gefällt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Doch erst als diese Operation noch einmal wiederholt war, war alles Chlor aus dem Salze verschwunden. Die Analysen dieses nun reinen Salzes führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3064 Grm. desselben, die bei 110° nichts an Ge-

wicht verloren, hinterliefsen beim Glühen mit Anwendung der bekannten Vorsichtsmafsregeln 0,2098 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,16294 Grm. oder 53,18 Proc. Baryt.

II. 0,2116 Grm. desselben lieferten 0,0943 Grm. Kohlensäure, 0,0428 Grm. Wasser, und im Schiffchen blieben neben kohlensaurem Baryt, dem kein kaustischer Baryt beigemengt war, der aber, weil ein Theil davon aus dem Schiffchen übergetreten war, nicht genau gewogen werden konnte, 0,0006 Grm. Kohle zurück. Die gefundenen Zahlen entsprechen 0,02632 Grm. Kohle, d. h. 12,44 Proc., zu denen noch 4,17 Proc. Kohle, die mit den 53,18 Proc. Baryt verbunden geblieben waren, kommen, im Ganzen also 16,61 Proc. Kohlenstoff und 0,00475 Grm. oder 2,24 Proc. Wasserstoff.

	gefunden.	berechnet.	
Kohlenstoff	16,61	16,73	4 C
Wasserstoff	2,24	2,09	3 H
Sauerstoff	27,97	27,87	5 O
Baryterde	53,18	53,31	1 BaO.
	100	100.	

Das Salz ist also oxacetsaurer Baryt, und die Oxacetsäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Der Theil der Oxacetsäure, welcher in der Retorte zurückblieb, als der Kochpunkt der Flüssigkeit auf 110° C. gestiegen war, wurde der ferneren Destillation unterworfen. Dabei stieg der Kochpunkt stetig, bis selbst über 280° C. Gegen das Ende der Destillation entwickelten sich dabei nach gebranntem Zucker riechende Dämpfe. Das Destillat war braun, mischte sich mit Wasser zu einer nur wenig trüben Flüssigkeit. Diese wurde filtrirt, mit Barythydrat schwach übersättigt, durch Kohlensäure von überschüssigem Barythydrat befreit und durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle waren denen vollkommen gleich, die in ähnlicher Weise aus der mit den Wasserdämpfen destillirten, so wie aus der nicht

destillirten Oxacetsäure erhalten wurden. Sie wurden auf ähnliche Weise, wie jene, vom Chlorbaryum befreit.

Die Analyse der reinen Krystalle führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,255 Grm. des Salzes verloren bei 110° — 120° C. nichts an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,1746 Grm., enthielten also 0,1356 Grm. oder 53,18 Proc. Baryt.

II. 0,2255 Grm. desselben lieferten 0,1012 Grm. Kohlensäure und 0,0436 Grm. Wasser, entsprechend 0,0276 Grm. Kohlenstoff und 0,00484 Grm. Wasserstoff. Im Schiffchen blieben neben kohlensaurem Baryt 0,0008 Grm. Kohle. Der kohlensaure Baryt konnte nicht bestimmt werden, weil das Salz in der Hitze stark aufquoll und aus dem Schiffchen herausgestiegen war. Hiernach enthielt das Salz 16,76 Proc. Kohlenstoff und 2,15 Proc. Wasserstoff.

Aus diesen Zahlen folgt folgende Zusammensetzung des Salzes:

	gefunden.	berechnet.	
Kohlenstoff	16,76	16,73	4 C
Wasserstoff	2,15	2,09	3 H
Sauerstoff	27,91	27,87	5 O
Baryterde	53,18	53,31	1 Ba O
	100	100.	

Hiernach wird die bei höherer Temperatur destillirte Säure bei Sättigung mit Baryterde wieder in oxacetsaure Baryterde übergeführt. Es ist aber noch nicht bewiesen, dafs sie unzersetzt flüchtig ist. Denn das Destillat konnte das Anhydrid der Oxacetsäure enthalten, das durch Wasser wieder in das Hydrat verwandelt seyn konnte.

Dafür spricht, dafs bei der Destillation der Säure die Temperatur stetig stieg und zwar weit über den Kochpunkt der Meth- und Aethoxacetsäure. Allein wenn man überlegt, dafs bei der Destillation der Lösung des monochloressigsauren Natrons stets neben der Oxacetsäure auch Salzsäure überging, dafs also die gebildete schwer flüchtige Oxacetsäure einen Theil des Chlornatriums zersetzte, wobei sich Chlorwasserstoffsäure und oxacetsaures Natron bil-

den mufste, das den Kochpunkt der Oxacetsäure erhöhen konnte, so blieb es immer noch zweifelhaft, ob diefs *reine* Oxacetsäurehydrat nicht doch einen constanten Kochpunkt besitzt, und unzersetzt destillirbar ist.

Um hierüber ganz ins Klare zu kommen, beschlofs ich die Oxacetsäure in gröfserer Menge und in ganz reinem Zustande darzustellen. Den Vorgang bei dieser Neudarstellung beschreibe ich ausführlich, weil ich bei Gelegenheit derselben noch eine neue mit der Aepfelsäure isomere, daher wohl am besten *Paraäpfelsäure* zu nennende Säure entdeckt habe. Die mit dieser Säure angestellten Versuche werde ich zuerst beschreiben und dann erst zu denen übergehen, welche ich ausgeführt habe, um über die Destillirbarkeit des Oxacetsäurehydrates Gewifsheit zu erlangen, aus welcher sich übrigens ergiebt, dafs es in der That meist ohne Zersetzung flüchtig ist, wenn es für sich der Destillation unterworfen wird.

Eine gröfsere Menge (etwa 90 Grm.) Monochloressigsäure löste ich in Wasser, kochte die Lösung, nachdem ein Ueberschufs an kaustischem Natron hinzugefügt worden war, anhaltend und dampfte sie endlich bis nahe zur Trockne ein. Aus der Lösung des Rückstandes in Wasser, die mit Salzsäure genauer neutralisirt worden war, wurde nun durch allmähliches Verdunsten das herauskrystallisirende Chlornatrium entfernt. Durch Alkohol es vollkommener abzuscheiden gelang nicht, weil der Alkohol auch das oxacetsaure Natron und zwar in Form eines Syrups fällte. Auch aus dem Rückstande der beim Eindampfen eines Gemisches der Lösung mit Zinkvitriollösung im Wasserbade zurückblieb, gelang es nicht mittelst Alkohol das oxacetsaure Zinkoxyd zu extrahiren. Das glycolsaure Zinkoxyd ist ebenfalls in Alkohol nicht löslich. Darum wurde der 120 Grm. wiegende trockne Rückstand, der beim Verdunsten der Lösung zurückblieb, mit 120 Grm. vorher mit etwas Wasser versetzten Schwefelsäurehydrats gemischt, und nun absoluter Alkohol hinzugefügt. Ungelöst blieb schwefelsaures Natron. Ein Versuch eine Probe des Filtrats nach Zusatz

von Wasser mit Bleioxyd zu verdunsten, und aus dem Rückstande das oxacetsaure Bleioxyd auszuziehen, führte zu keinem günstigen Resultat. Kochendes Wasser nahm nur Spuren von Bleiverbindungen auf, während das darin nicht lösliche reichlich organische Substanz enthielt.

Deshalb wurde die ganze Menge des alkoholischen Filtrats mit Barytwasser schwach übersättigt, und durch die Mischung Kohlensäure geleitet. Nach Entfernung der überschüssigen Kohlensäure wurde filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen, was jedoch selbst mit vielem Wasser nicht vollkommen gelang. Das Filtrat enthielt stets noch Baryt und schwärzte sich in der Hitze. Auch enthielt der Rückstand auf dem Filtrum noch merkliche Mengen organischer Substanz.

Offenbar war neben einem leicht in Wasser löslichen Barytsalz noch ein darin schwerlösliches entstanden. Um dieses möglichst von jenem zu trennen, dampfte ich die wässerige Lösung des Barytsalzes zur Trockne ein, und extrahirte was zurückblieb mit möglichst wenig kaltem Wasser, wobei ich eine Lösung erhielt, auf die ich später zurückkommen werde. Der hierbei bleibende Rückstand wurde mit etwas Wasser gewaschen, mit dem zuerst erhaltenen, der noch kohlensauren und schwefelsauren Baryt enthielt vereinigt und mit einer Mischung von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gekocht. Die von dem nun nur noch sehr geringe Spuren organischer Substanz enthaltenden unlöslichen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit war braun gefärbt, und hinterliefs beim Verdunsten im Wasserbade ein krystallinisches Salz, das stark sauer reagirte, nicht ganz leicht löslich in Wasser war, und beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung in ziemlich grofsen prismatischen Krystallen anschofs. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren dieses Salzes und Reinigung mittelst Theerkohle gelang es, die färbende Substanz ganz zu entfernen. Die Eigenschaften dieser Krystalle, so wie der Barytverbindung, aus welcher sie erhalten waren, liefsen mich vermuthen, ich möchte es mit saurem oxalsaurem Ammoniak zu thun haben. Allein

die Lösung desselben gab, mit schwefelsaurer Kalkerdelösung versetzt, selbst auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag. Oxalsäure war also nicht darin vorhanden.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,2098 Grm. desselben, das bei 110° getrocknet worden war, wobei es nichts an Gewicht verlor, mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,2474 Grm. Kohlensäure und 0,1128 Grm. Wasser, entsprechend 0,06747 Grm. oder 32,16 Proc. Kohlenstoff und 0,01253 Grm. oder 5,97 Proc. Wasserstoff.

II. Aus 0,2326 Grm. erhielt ich 0,2737 Grm. Kohlensäure und 0,1262 Grm. Wasser. Sie enthielten also 0,0746 Grm. oder 32,08 Proc. Kohlenstoff und 0,01402 Grm. oder 6,03 Proc. Wasserstoff.

III. 0,1735 Grm. der Substanz wurden in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dann Platinchlorid und endlich Alkohol und Aether hinzugesetzt. Der Niederschlag wurde filtrirt, mit Aether-Alkohol gewaschen, getrocknet und vorsichtigt geglüht. Es blieben 0,1129 Grm. Platin zurück, entsprechend 0,01601 Grm. oder 9,23 Proc. Stickstoff.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des Salzes:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	32,16	32,08	31,79	8 C
Wasserstoff	5,97	6,03	5,96	9 H
Stickstoff	9,23	9,23	9,27	1 N
Sauerstoff	52,64	52,66	52,98	10 O
	100	100	100	

Zwar ist die gefundene Menge des Kohlenstoffs gegen die Rechnung nach der empirischen Formel $C^8H^9NO^{10}$ um 0,4 Proc. zu hoch. Allein der Wasserstoff und Stickstoff stimmen genau damit überein, und es ist mir nicht unwahrscheinlich, dafs sich eine kleine Menge einer Oxydationsstufe des Stickstoffs bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome gebildet hatte, die der Reduction durch das vorgelegte Kupfer entgangen und von der Kalilösung absorbirt worden war.

Die empirische Formel des reinen Säurehydrats ist also $C^8H^4O^{10}$.

Um mich von der Richtigkeit dieser Formel zu überzeugen, stellte ich das Barytsalz dadurch dar, dafs ich das saure Ammoniaksalz in wässeriger Lösung mit Ammoniak neutralisirte, so aber, dafs die Lösung noch schwach sauer reagirte, worauf ich sie kalt durch Chlorbaryum präcipitirte. Der weifse, unter dem Mikroskop prismatisch krystallinisch erscheinende Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2035 Grm. dieses Barytsalzes verloren bei 110° C. 0,0195 Grm. an Gewicht, entsprechend 9,58 Proc. Wasser. Beim Glühen hinterblieben 0,1346 Grm. kohlensaurer Baryt. 0,1840 Grm. des trocknen Salzes enthielten also 0,1045 Grm. Baryt, entsprechend 56,79 Proc.

II. 0,2906 Grm. desselben gaben bei 110° 0,0273 Grm. Wasser, entsprechend 9,39 Proc.

III. 0,2611 Grm. der trockenen Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1276 Grm. Kohlensäure 0,0368 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1899 Grm. kohlensaurer Baryt und 0,0002 Grm. Kohle. Hiernach enthielt die Substanz 0,04636 Grm. oder 17,78 Proc. Kohlenstoff, 0,00409 Grm. oder 1,57 Proc. Wasserstoff und 0,1475 Grm. oder 56,49 Proc. Baryterde.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des trocknen Salzes:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	17,78	17,84	8 C
Wasserstoff	—	1,57	1,49	4 H
Sauerstoff	—	24,16	23,79	8 O
Baryterde	56,79	56,49	56,88	2 BaO
		100	100	

In dem krystallisirten lufttrocknen Salze fanden sich drei Aequivalente Wasser. Gefunden wurde 9,58 bis 9,39 Proc. Die Rechnung nach der Formel $C^8H^4Ba^2O^{10}+3HO$ verlangt 9,12 Proc. Wasser.

Mich mit dieser Analyse noch nicht begnügend stellte ich aus dem Rest des schwerlöslichen Ammoniaksalzes, der mir noch zu Gebote stand, das Barytsalz ebenso nur mit dem einzigen Unterschiede noch einmal dar, dafs ich die Fällung in der Kochhitze vornahm. Jetzt bildete sich der Niederschlag erst allmählich. Es entstanden deshalb auch deutlich ausgebildete Krystalle, die aber immer nur noch durch das Mikroskop erkennbar waren. Sie erschienen unter demselben als flache Prismen, die mit einem Winkel von 107 bis 108° zugespitzt waren.

Die Analyse dieser Krystalle führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,3297 Grm. verloren bei 110° C. nichts an Gewicht, und lieferten bei der Verbrennung 0,1389 Grm. Kohlensäure, 0,0641 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0025 Grm. Kohle und 0,2239 Grm. kohlensaure Baryterde. Hiernach besteht dieses Salz aus 0,05402 Grm. oder 16,39 Proc. Kohlenstoff, 0,00712 Grm. oder 2,16 Proc. Wasserstoff und 0,17389 Grm. oder 52,74 Proc. Baryterde.

II. 0,3213 Grm. wurden selbst bis 150° erhitzt, ohne dafs sie merklich an Gewicht abnahmen. Bei der Verbrennung lieferten sie 0,1422 Grm. Kohlensäure, 0,0618 Grm. Wasser, 0,0006 Grm. Kohle und 0,2199 Grm. kohlensaurer Baryt blieben im Schiffchen. Hiernach besteht das Salz aus 0,05278 Grm. oder 16,43 Proc. Kohlenstoff, 0,00687 Grm. oder 2,14 Proc. Wasserstoff und 0,17079 Grm. oder 53,15 Proc. Baryterde.

Die Resultate dieser Analysen sind folgende:

	I	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	16,39	16,43	16,73	8 C
Wasserstoff	2,16	2,14	2,09	6 H
Sauerstoff	28,71	28,28	27,87	10 O
Baryterde	52,74	53,15	53,31	2 BaO
	100	100	100	

Man sieht, dafs dieses heifs gefällte Salz eine andere Zusammensetzung besitzt, als das zuerst dargestellte. Es ist dem oxacetsauren Baryt gleich zusammengesetzt, unterscheidet sich aber davon durch seine Schwerlöslichkeit in

Wasser. Um ganz sicher zu gehen, wurde ein fernerer Versuch, aus dem Reste des Salzes (0,7195 Grm.) durch Wärme Wasser auszutreiben angestellt, aber ebenfalls ohne Erfolg. Das Gewicht desselben blieb selbst bei 140° fast unverändert.

0,2862 Grm. dieses bei 140° C. getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1959 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,1522 Grm. oder 53,18 Proc. Baryt, eine Menge, die mit der bei der zweiten Elementaranalyse gefundenen vollkommen übereinstimmt.

Um nun zu versuchen, ob wirklich, wie ich vermuthete, durch Einwirkung der Kochhitze die Bildung dieses Salzes bedingt sey, mufste ich, da mir von dem Ammoniaksalz nichts mehr zu Gebote stand, den Rest des Barytsalzes in dieses zurückverwandeln. Ich kochte es deshalb mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, filtrirte und dampfte die Lösung soweit ein, bis sie schwach sauer reagirte. Zu der erkalteten Lösung setzte ich nun Chlorbaryumlösung, filtrirte den sich nach einiger Zeit bildenden Niederschlag ab, wusch ihn aus, prefste und trocknete ihn an der Luft.

0,3328 Grm. des so gewonnenen Salzes, das so lange an der Luft gelegen hatte, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm, wurden bei einer zuletzt bis 140° C. gesteigerten Temperatur getrocknet, wobei sie 0,0069 Grm. an Gewicht verloren, d. h. 2,07 Proc. Beim Glühen der restirenden 0,3269 Grm. trockner Substanz blieben 0,226 Grm. kohlensaure Baryterde zurück, entsprechend 0,1752 Grm. oder 53,76 Proc. Baryterde.

Man sieht hieraus, dafs in der That ein Theil wenigstens des nun gewonnenen Barytsalzes wieder in die bei 110° bis 140° C. 3 Atome Krystallwasser abgebende Verbindung übergegangen war. In der That mufs, wenn man annimmt, dafs das untersuchte Salz ein Gemisch beider Barytsalze wäre und so viel des zuletzt erwähnten enthielte, dafs dadurch der in der Wärme beobachtete Gewichtsverlust von 2,07 Proc. erklärt wird, das getrocknete Salz 54,04 Proc. Baryterde enthalten. Die geringe Differenz von 0,28 Proc.

ist abgesehen von dem unvermeidlichen Versuchsfehler auch dadurch erklärlich, dafs das lufttrockne Salz ohne Zweifel noch hygroskopische Feuchtigkeit enthielt.

Wahrscheinlich hätte ich bei diesem Versuche das drei Atome Wasser enthaltende Salz rein erhalten, wenn ich vor der Fällung des Barytsalzes das saure Ammoniaksalz im festen Zustande dargestellt hätte.

Leider mufste ich hiermit die Versuche mit dieser Substanz vorläufig abbrechen, weil die Gesammtmenge des mir zu Gebote stehenden Materials durch die Versuche consumirt war. Sie ergeben bis jetzt nur mit Sicherheit, dafs bei der Einwirkung von überschüssiger Natronlösung auf Monochloressigsäure neben Oxacetsäure noch eine kleine Menge einer anderen Säure entsteht, die mit Baryt ein äufserst schwer lösliches neutrales und mit Ammoniak ein ebenfalls ziemlich schwer lösliches saures Salz bildet. Die Zusammensetzung des letzteren ist die des sauren äpfelsauren Ammoniaks $C^8 H^5 (NH^4) O^{10}$, von dem es sich aber durch seine viel geringere Löslichkeit unterscheidet. Während nämlich nach Pasteur[1]) 100 Theile Wasser bei 15°,7 32,15 Th. sauren äpfelsauren Ammoniaks lösen, nehmen 100 Th. Wasser von dem sauren Ammoniaksalz der neuen Säure bei 16° C. 3,08 bis 3,44 Theile auf. Die Versuche ergeben 1) in 4,4441 Grm. der Lösung 0,1326 Grm.; 2) in 5,8117 Grm. 0,1933 Grm.; 3) in 4,1569 Grm. 0,1354 Grm. des trocknen Salzes. Bei dem Versuch 1) und 3) war kaltes Wasser anhaltend mit dem gepulverten Salz geschüttelt worden, bei dem Versuch 2) dagegen hatte man das Salz in Wasser heifs gelöst und den Ueberschufs desselben durch Erkaltung sich ausscheiden lassen.

Die Krystalle des Salzes sind so grofs, dafs ich hoffe, ihre Form genau bestimmen zu können, wenn mir erst mehr dieses Körpers zu Gebote stehen wird. Sie erscheinen als rhombische Prismen mit so starker Abstumpfung der scharfen Seitenkanten, dafs sie ein fast-tafelartiges Ansehen bekommen. Als Endigung haben sie eine schiefe End-

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 82, S. 331*.

fläche, die unter einem Winkel von etwa 120° auf die stumpfe Seitenkante gerade aufgesetzt erscheint.

Auch die Eigenschaften des Barytsalzes der neuen Säure weichen von denen des äpfelsauren Baryts sehr ab. Während dieses in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist, durch Kochen wasserfrei wird, und sich, da es als solches unlöslich ist, niederschlägt, ist das Barytsalz der neuen Säure, selbst wenn es noch Krystallwasser enthält, sehr schwer löslich. In kochendem Wasser löst es sich etwas mehr auf, und scheidet sich beim Erkalten der kochenden Lösung in leinen Krystallen aus. Worauf es beruht, dafs das kalt efällte Salz drei Atome Wasser enthält, die bei 110° leicht entweichen, während das in der Hitze gefällte nur 2 Atome selbst bei 150° C. nicht austreibbares Wasser aufnimmt, diefs hoffe ich bald zu ermitteln, sobald mir neues Material zu Gebote steht. Der zuletzt erwähnte Versuch mit diesem Salz scheint darauf hinzudeuten, dafs in dem heifs gefällten Barytsalz eine andere um 2 Atome Wasserstoff und Sauerstoff reichere Säure vorhanden ist.

Wegen der gleichen Zusammensetzung der neuen Säure mit der Aepfelsäure dürfte der Name *Paraäpfelsäure* für sie der passendste seyn.

Die Paraäpfelsäure kann bei der Darstellung der Oxacetsäure namentlich auf zwei Weisen entstanden seyn; entweder dadurch, dafs zwei Atome Oxacetsäure, vielleicht unter der Einwirkung des Alkalis, zwei Atome Wasser abgegeben haben $[2(C^4H^4O^6) = C^8H^6O^{10} + 2HO]$, oder dadurch, dafs eine gewisse Menge des gebildeten oxacetsauren Natrons auf noch unzersetzte Monochloressigsäure gewirkt hat, wobei ein Atom Chlornatrium und Paraäpfelsäure entstehen kann, nach der Gleichung $C^2H^3NaO^6 + C^4H^3ClO^4 = ClNa + C^8H^6O^{10}$. Da mir letztere Bildungsweise der Paraäpfelsäure wahrscheinlicher erscheint, so bin ich im Begriff, die Einwirkung der oxacetsauren Salze auf Monochloressigsäure näher zu studiren. Die Resultate dieser Untersuchung hoffe ich bald veröffentlichen zu können.

Ich kehre nun zu der Lösung des oxacetsauren Baryts,

zurück, welche von dem nicht in Wasser löslichen paraäpfelsauren Baryt abfiltrirt worden war.

Diese Lösung wurde nochmals zur Trockne gebracht. Bei Lösung des Rückstandes in Wasser blieb noch eine Spur eines nicht löslichen Körpers. Nach der Filtration wurde die Flüssigkeit nochmals bis zu einem geringen Volum verdunstet, und noch heifs mit etwas Alkohol versetzt. Beim Erkalten zeigte sich eine geringe flockige Trübung, die nochmals durch Filtration entfernt wurde. Bei Zusatz von noch mehr heifsen Alkohols zu dem heifsen Filtrat trübte sich die Flüssigkeit sehr stark, und ein syrupartiger Bodensatz schied sich aus. Als aber noch etwas heifses Wasser hinzugesetzt wurde, so dafs sich die Flüssigkeit in der Wärme wieder klärte, so setzten sich beim Erkalten kleine keilförmige Krystalle ab, die denen der aus der destillirten Oxacetsäure erhaltenen vollkommen gleichen. Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen.

0,5352 Grm. des Salzes, welche bei 120° C. nicht an Gewicht verloren hatten, lieferten bei der Elementaranalyse 0,2356 Grm. Kohlensäure und 0,1078 Grm. Wasser. Der kohlensaure Baryt konnte im Schiffchen nicht gewogen werden, weil sich das Salz beim Erhitzen so stark aufblähte, dafs es weit über dasselbe hinübersteigt. Er wurde aber möglichst aus dem Rohr gebracht, um die Menge der darin rückständigen Kohle zu bestimmen. Es fanden sich darin noch 0,0019 Grm. Kohle.

0,4404 Grm. desselben hinterliefsen im Platintiegel geglüht 0,3014 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,2342 Grm. oder 53,15 Proc. Baryt. Hiernach läfst sich nun der Kohlenstoffgehalt des Salzes berechnen. Er beträgt 16,53 Proc., der Wasserstoffgehalt 2,24 Proc.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	16,53	16,73	4 C
Wasserstoff	2,24	2,09	3 H
Sauerstoff	28,05	27,87	5 O
Baryterde	53,18	53,31	1 BaO
	100	100	

Um nun aus diesem Salze die reine Oxacetsäure zu gewinnen, löste ich es in Wasser, setzte so viel Schwefelsäure hinzu, dafs eine kleine Menge desselben noch unzersetzt blieb, und dampfte die Mischung im Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand versetzte ich mit einigen Tropfen absoluten Alkohols, worin sich die Oxacetsäure leicht löste, worauf Aether hinzugesetzt wurde. Die ätherische Lösung liefs ich an der Luft verdunsten, worauf die rückständige syrupartige Flüssigkeit im Vacuum neben Schwefelsäure der gänzlichen Austrocknung überlassen wurde. Dabei gestand sie endlich zu einer farblosen krystallinischen Masse. Die Oxacetsäure ist also, wie die Glycolsäure, wenn sie möglichst von Wasser befreit ist, fest, sie zerfliefst, so wie sie an feuchte Luft gebracht wird.

Von dieser festen Oxacetsäure brachte ich etwas in ein Platinschiffchen und mit diesem sofort in ein durch ein Luftbad bis 210° C. erhitztes Glasrohr, durch welches ein langsamer Strom trockner Kohlensäure geleitet wurde. In dem kälteren Ende desselben setzten sich sofort Flüssigkeitströpfchen ab, die sauer reagirten und schmeckten, aber beim Erkalten nicht fest wurden. Nachdem diese Erhitzung mehrere Stunden gedauert hatte, und nicht mehr merkliche Mengen eines Destillats sichtlich waren, wurde der Prozefs unterbrochen. Das Schiffchen enthielt eine feste unkrystallinische, gummiartige, etwas geschwärzte Substanz, während in der Umgebung desselben an den Glaswänden sich ein dünner, blumig krystallinischer Ueberzug zeigte. Das Rohr liefs ich an der Luft liegen, wobei die feste Substanz nicht merklich Wasser anzog, das Schiffchen aber brachte ich in ein neues Rohr, worin ich es ebenfalls im Kohlensäurestrom längere Zeit bis 250 — 280° C. erhitzte. Dabei destillirte eine an kühleren Stellen erstarrende gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche nach dem Erkalten des Rohrs fast ihrer ganzen Masse nach fest wurde. Dieser Körper bildet grofse blättrige Krystalle, die sich in kaltem Wasser nicht gerade schnell, aber doch in ziemlicher Menge lösen. Alkohol dagegen so wie Aether lösten sich noch viel langsamer, und

endlich bleibt stets ein kleiner darin nicht löslicher Rückstand. Durch Kochen wird die Lösung des in diesen Flüssigkeiten löslichen Theils beschleunigt. Noch habe ich die Zusammensetzung dieses festen Körpers (wahrscheinlich Glycolid $C^4H^2O^4$) nicht ermittelt, was in Bälde geschehen soll.

In dem Schiffchen blieb eine bedeutende Menge kohliger Substanz zurück, die jedoch bei stärkerer Hitze noch ferner Destillationsproducte lieferte.

Aus den Resultaten dieses Versuchs geht hervor, dafs die Oxacetsäure, die, wie ich früher nachgewiesen habe, mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, doch nicht, wenn kein Wasser zugegen ist, ohne Zersetzung destillirt werden kann, selbst wenn man die Erhitzung mit gröfster Vorsicht einleitet, und den Zutritt des Sauerstoffs dabei vollkommen vermeidet. Sie verhält sich in diesem Punkt der Milchsäure ganz analog.

Ein anderer Versuch den ich anstellte, um mich über die Identität oder Nichtindentität der Oxacetsäure und Glycolsäure zu unterrichten, war folgender:

Ich mischte eine Lösung von oxacetsaurem Baryt allmählich mit so viel einer Zinkvitriollösung, dafs die von dem gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit weder mit Schwefelsäure, noch mit einem Barytsalz einen Niederschlag gab, und liefs durch Verdunsten krystallisiren. Das gewonnene oxacetsaure Zinksalz benutzte ich zu einer Wasser- und Zinkoxydbestimmung, so wie zu Versuchen, die Löslichkeit des Salzes im Wasser zu ermitteln.

0,2452 des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° C. 0,0356 Grm. an Gewicht. Der Wassergehalt des Salzes betrug also 14,52 Proc. Beim Glühen hinterblieben 0,0786 Grm., d. h. 32,06 Proc. Zinkoxyd.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes folgende:

	gefunden	berechnet	
Oxacetsäure	53,42	53,38	$1\,C^4H^3O^5$
Zinkoxyd	32,06	32,28	$1\,ZnO$
Wasser	13,52	14,34	$2\,HO$
	100	100	

Das Zinksalz der Oxacetsäure ist also ganz so zusammengesetzt, wie nach Socoloff und Strecker [1]) das glycolsaure Zinkoxyd.

Auch die Eigenschaften, welche diese ihm beilegen, habe ich an dem oxacetsauren Zinkoxyd wiedergefunden. Es gleicht sehr dem milchsauren Zinkoxyd, und bildet kleine, farblose, durchsichtige Säulen, welche sich sternförmig um verschiedene Punkte gruppiren. In Alkohol löst es sich nicht, in kaltem Wasser nur schwer, in heifsem aber leicht. Socoloff und Strecker bestimmten die Löslichkeit des glycolsauren Zinkoxyds in Wasser von 20° C., und fanden, dafs 100 Theile der Lösung 2,94 Theile des wasserfreien Salzes enthalten, also 33 Theile Wasser einen Theil desselben aufnehmen.

4,5678 Grm. der heifs dargestellten Lösung, aus der bei 10°,2 möglichst viel des Salzes herauskrystallisirt war, hinterliefsen 0,1390 Grm. des wasserfreien Salzes, entsprechend 3,04 Proc. der Lösung.

3,3751 Grm. der durch häufiges Schütteln von kaltem Wasser mit fein gepulvertem oxacetsauren Zinkoxyd gewonnenen, nach 48 Stunden filtrirten Lösung von 9°,5 C. Temperatur hinterliefsen 0,0893 Grm. wasserfreien oxacetsauren Zinkoxyds, entsprechend 2,65 Proc.

Nimmt man hiervon das Mittel, so findet man, dafs in 100 Theilen der Lösung von etwa 10° C. 2,85 Theile des wasserfreien Salzes enthalten sind, dafs es also bei dieser Temperatur 34,1 Theile Wasser zur Lösung bedarf. Nach Socoloff und Strecker braucht ein Theil des wasserfreien glycolsauren Zinkoxyds bei 20° C. 33 Theile Wasser zur Lösung, nach meinen Versuchen ein Theil des wasserfreien oxacetsauren Zinkoxyds bei 10° C. 34,1 Theile Wasser. Die Uebereinstimmung kann nicht vollkommener seyn.

Die Eigenschaften des Oxacetsäurehydrats stimmen mit denen des Glycolsäurehydrats so weit sie bekannt sind, ganz überein. Ich fand nur, dafs jene in *absolutem* Aether nicht in jedem Verhältnifs löslich ist. Zu den Versuchen

1) *Ann. der* Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 39*.

von Socoloff und Strecker mag wohl alkoholhaltiger Aether gedient haben. Ihre Salze geben mit keinem Metallsalze Niederschläge, aufser mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn beide Lösungen concentrirt angewendet werden und mit basisch essigsaurem Bleixoyd, oder auch mit dem neutralen Bleisalz, wenn man zu der Mischung überschüssiges Ammoniak hinzusetzt. Die von mir dargestellten Salze der Oxacetsäure kommen, so weit ich sie bis jetzt untersucht habe, und so weit die Eigenschaften der entsprechenden glycolsauren Salze bekannt sind, mit diesen letzteren ebenfalls vollkommen überein. Die einzige Differenz, die ich gefunden habe, ist die, dafs der oxacetsaure Baryt in der Hitze sich sofort aufbläht und zersetzt wird, während der glycolsaure Baryt nach Socoloff und Strecker vorher zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit schmilzt. Dieser Unterschied, der vielleicht in der verschiedenen Art der Anstellung des Versuchs begründet seyn kann, scheint mir nicht gewichtig genug, um bei im Uebrigen so vollkommener Uebereinstimmung des Hydrats und der Salze der beiden Säuren gegen die Identität derselben zu zeugen, und bestätigen also meine Versuche die Angabe von Kekulé vollkommen, dafs die bei Zersetzung der Monochloressigsäure durch Alkalien erhaltene Säure mit der Glycolsäure identisch ist.

Eine andere Frage aber ist die, welcher homologen Reihe die Glycolsäure oder Oxacetsäure angehört, ob der der Milchsäure, oder der Methoxacetsäure, oder ob sie vielleicht das Anfangsglied beider Reihen ist. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht beendet. Der Umstand, dafs die Oxacetsäure ganz auf analoge Weise gebildet wird, wie die Meth-, Aeth-, Am- etc. oxacetsäure spricht entschieden dafür, dafs sie mit diesen Säuren eine homologe Reihe bildet. Dagegen spricht aber, dafs sie im Hydratzustande nicht destillirbar ist. Der Milchsäure dagegen wird die Glycolsäure durch die Eigenschaften ihrer Salze namentlich des Kalk- und Zinksalzes so wie dadurch näher gestellt, als der Methoxacetsäure, dafs sie eben so wenig wie

die Milchsäure als Hydrat unzersetzt destillirbar ist, wohl aber, wie diese sich etwas mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es schien mir daher wichtig zu untersuchen, ob die Glycolsäure auch die Eigenschaft der Milchsäure besitzt, durch Erhitzen mit Benzoësäure in eine Doppelsäure überzugehen. Dafs sie aus der aus dem Glycocoll darstellbaren Benzoglycolsäure durch Zersetzung entsteht, ist zwar nachgewiesen, nicht aber, dafs diese aus der Glycolsäure wieder erzeugt werden kann. Meine bisherigen Versuche verneinen das letztere. Vielleicht aber war die Temperatur (190° C.), bei welcher ich Benzoësäure auf Glycolsäure einwirken liefs, nicht hoch genug, um die Bildung der Benzoglycolsäure zu bewerkstelligen. Ich behalte mir vor, die Resultate meiner Versuche über diesen Gegenstand, sobald sie vollendet sind, zu veröffentlichen.

Aus den Resultaten der vorstehenden Versuchsreihe folgt, dafs sich der Monochloressigsäure gegenüber, die eigentlichen Alkohole genau ebenso verhalten, wie das Wasser. Sie erzeugen mit ihr unter den Einflufs von Alkalien Verbindungen, die saure Eigenschaften haben, und sich an die Essigsäurereihe aufs Engste anschliefsen, von der sie sich in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheiden, dafs sie zwei Atome Sauerstoff mehr enthalten. Ihre allgemeine Formel ist $C^n H^n O^6$. Ihre Bildungsweise kann durch die Gleichung $C^4 (H^3 Cl) O^4 + C^n (H^{n+1} Na) O^2 = Cl Na + C^{n+4} H^{n+4} O^6$ ausgedrückt werden. Durch den Versuch ist zwar nur die Existenz von drei Säuren dieser Reihe dargethan worden. Indessen ist es keinem Zweifel unterworfen, dafs, wie der Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol demselben Zersetzungsprozefs auch die übrigen Alkohole dieser Reihe unterliegen müssen, und dafs demnach, so viel Alkohole der Reihe $C^n H^{n+2} O^2$ existiren, so viele Säuren der Reihe $C^n H^n O^6$ werden dargestellt werden können.

Wie bei der Essigsäurereihe, so ist es auch bei dieser Säurereihe von grofsem Interesse, einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glieder derselben nachzuwei-

sen und namentlich zu untersuchen, ob die beiden Säurereihen hierin correspondiren, oder wesentlich von einander abweichen. Meine Kenntnifs der reinen Hydrate der Säuren ist bisjetzt noch zu unvollkommen, um hierüber sicheren Aufschlufs zu geben. Jedenfalls hat die Amoxacetsäure einen höheren Kochpunkt als die Methoxacetsäure, indessen der der freilich noch nicht ganz reinen Aethoxacetsäure schien etwas niedriger zu seyn, als der der Methoxacetsäure. Fernere Untersuchungen sind nothwendig, um diese Verhältnisse vollkommen aufzuklären.

Einwirkung des Natriumphenylats auf Monochloressigsäure (Bildung der Phenoxacetsäure.).

Der Nachweis, dafs die Reihe der eigentlichen Alkohole in Form der Natriumalkoholate auf die Monochloressigsäure wirkend, zur Bildung neuer organischer Säuren und von Chlornatrium Anlafs geben, liefs einen ähnlichen Einflufs der übrigen Alkoholreihen auf dieselbe erwarten. Um diese Vermuthung zur Gewifsheit zu erheben, habe ich Phenylalkohol in ähnlicher Weise der Einwirkung der Monochloressigsäure ausgesetzt, wie den Methyl-, Aethyl und Amylalkohol, und dabei ebenfalls die Bildung von Chlornatrium und einer neuen Säure beobachtet.

Zu diesem Versuch verwendete ich einen Phenylalkohol, der mir, obgleich er nicht krystallisirt worden war, als vollkommen rein aus der Fabrik des Hrn. Dr. Marquardt in Bonn zugesendet worden war. Ein Versuch belehrte mich, dafs er noch Wasser enthielt, welches ich durch fractionirte Destillation zu entfernen suchte. Da aber dieser Wassergehalt die Ursache gewesen seyn konnte, dafs es nicht gelungen war, ihn zu krystallisiren, so schien mir darin kein Grund für die Unreinheit desselben zu liegen.

In 200 Grm. des so gereinigten Phenylalkohols brachte ich 14,5 Grm. Natrium, welches namentlich beim Erhitzen eine sehr lebhafte Gasentwickelung veranlafste. Nachdem alles Natrium verschwunden war, liefs ich die Flüssigkeit

erkalten, die dadurch fest wurde, und sich, wo sie mit der Luft in Berührung war, bräunte. Zu dieser Masse brachte ich 28 Grm. Monochloressigsäure, und erwärmte die Mischung anfangs gelinde, endlich längere Zeit bis zu 150° C. Hierbei entstand eine sehr dunkel braun gefärbte Lösung, aus der sich nur wenig eines gelblichen Pulvers ausschied. Als die Lösung erkaltete, wurde sie dickflüssig, endlich fest.

Diese Masse wurde mit Wasser geschüttelt, wodurch sich dieselbe in eine wäfsrige Lösung und den darunter stehenden sehr dunkel gefärbten Phenylalkohol schied. Die wässerige Lösung reagirte alkalisch. Eine Probe derselben hinterliefs auf dem Platinblech vorsichtig verdunstet einen weifsen Rückstand, der bei etwas stärkerem Erhitzen violet, dann wieder weifs wurde, endlich sich schwärzte und zuletzt in der Glühhitze wieder weifs brannte.

Als der rückständige Phenylalkohol nochmals mit Wasser geschüttelt wurde, löste sich viel davon auf, und als diese Lösung zu der zuerst erhaltenen hinzufiltrirt wurde, so trübte sich die Mischung. Nach und nach setzte sich eine nicht unbedeutende Menge unreinen Phenylalkohols auf dem Boden des Gefäfses ab, welche nochmals geschieden werden mufste. Die wäfsrige Lösung wurde darauf im Wasserbade verdunstet, wobei ein fester Rückstand blieb, der in wenig Wasser gelöst beim Erkalten ein festes Salz abschied, das jedoch so fein vertheilt und dabei so leicht löslich war, dafs es sich bei dem Versuch es mit Wasser zu waschen, vollkommen wieder auflöste. Der Versuch auf diese Weise die neue Verbindung zu reinigen, mifslang also.

Ein Versuch mit einer Probe der Lösung lehrte, dafs auf Zusatz von Salzsäure eine Trübung entstand, die sich mit der Zeit in Form eines ölartigen Tropfens auf dem Boden des Reagirgläschens ansammelte. Deshalb dampfte ich die Lösung bis zu einem geringen Volum ein, und versetze sie mit Chlorwasserstoffsäure. Die braune ölähnliche Flüssigkeit, welche sich ausschied, wurde mit Wasser gewaschen, und die wäfsrige Lösung verdunstet, wobei sich

beim Erkalten derselben theils ein Oel, theils lange nadelförmige Krystalle ausscheiden. Diese Operation wurde so lange wiederholt, als sich noch Oel oder Krystalle abschieden. Diese wurden von der wäfsrigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen. In der wäfsrigen Lösung blieb endlich fast nur Chlornatrium mit der überschüssigen Salzsäure.

Die als Oel abgeschiedene Substanz wurde nach längerer Zeit krystallinisch und fest. Deshalb vereinigte ich die Gesammtmenge desselben mit den Krystallen und da ich die Beobachtung gemacht hatte, dafs eine heifse wäfsrige Lösung derselben nicht Krystalle, sondern nur ölartige Substanz absetzte, so schüttelte ich sie mit lauwarmem Wasser so oft, bis das vom Nichtgelösten getrennte Wasser nach vollkommnem Erkalten im Keller keine Krystalle mehr absetzte. Dabei blieb ein brauner theerartiger Rückstand, der sich in dem lauwarmen Wasser nicht mehr oder unwesentlich löste.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle nebst denen, welche sich nach dem Verdunsten der davon getrennten wäfsrigen Lösungen beim Erkalten absetzten, wurden nochmals in derselben Weise umkrystallisirt.

Sie bildeten lange, sehr dünne, seidenglänzende Nadeln, die ich in der Sonne zu trocknen suchte, wobei ein Theil derselben schmolz. Beim Erkalten der geschmolzenen Krystalle gestehen sie krystallinisch. In warmem Wasser schmelzen sie zu einem farblosen im Wasser untersinkenden Oel. Die Analysen dieser Krystalle lehrten, dafs sie nicht eine einfache Substanz, sondern ein Gemisch waren. Sie führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,2310 Grm. derselben lieferten 0,1204 Grm. Wasser, entsprechend 0,01338 Grm. oder 5,79 Proc. Wasserstoff. Die Kohlensäurebestimmung mifsglückte.

II. 0,1990 Grm. gaben 0,4692 Grm. Kohlensäure und 0,1041 Grm. Wasser, enthielten also 0,12796 Grm. oder 64,30 Proc. Kohlenstoff und 0,01157 Grm. oder 5,81 Proc. Wasserstoff.

III. Aus 0,1988 Grm. davon erhielt ich 0,4687 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser, entsprechend 0,12783 Grm. oder 64,30 Proc. Kohlenstoff und 0,01139 Grm. oder 5,73 Proc. Wasserstoff.

IV. 0,2174 Grm. lieferten 0,5103 Grm. Kohlensäure und 0,1104 Grm. Wasser, d. h. 0,13917 Grm. oder 64,02 Proc. Kohlenstoff und 0,01227 Grm. oder 5,64 Proc. Wasserstoff.

Diese Analysen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff		64,30	64,30	64,02	64,21	64,15	17 C
Wasserstoff	5,78	5,81	5,73	5,64	5,74	5,66	9 H
Sauerstoff	—	29,89	29,97	30,34	30,05	30,19	6 O
		100	100	100	100	100	

Der Analogie nach sollte die Zusammensetzung der Phenoxacetsäure, der Säure, welche durch Einwirkung des reinen Natriumphenylats auf Monochloressigsäure erhalten wird, gleich $C^{16}H^{8}O^{6}$ seyn. Sie hätte dann nur 63,16 Proc. Kohlenstoff und 5,26 Proc. Wasserstoff liefern müssen. Offenbar liegt die Annahme nahe, dafs eine Verunreinigung die Ursache dieser Abweichung des Versuchs von der Theorie seyn möchte.

Zunächst fällt in die Augen, dafs bei den Versuchen gerade ein Aequivalent Wasserstoff und ein Aequivalent Kohlenstoff mehr gefunden worden ist, als die Theorie verlangt. Es war daher zu erwarten, dafs die Substanz, welche der Phenoxacetsäure beigemengt war, mit ihr homolog, und dafs sie an Kohlenstoff und an Wasserstoff reicher seyn möchte. Erinnert man sich nun, dafs der zu dem Versuche verwendete Phenylalkohol nicht krystallisirt war, so liegt die Annahme nahe, dafs darin dem eigentlichen Phenylalkohol $C^{12}H^{6}O^{2}$ noch Benzalkohol $C^{14}H^{8}O^{2}$ beigemengt war. Wird aber ein Gemisch von $C^{12}(H^{5}Na)O^{2}$ mit $C^{14}(H^{7}Na)O^{2}$ der Einwirkung von Monochloressigsäure ausgesetzt, so mufs neben Chlornatrium ein Gemisch von Phenoxacetsäure ($C^{16}H^{8}O^{6}$) mit *Benzoxacetsäure* ($C^{18}H^{10}O^{6}$) entstehen.

Hiernach würde die von mir untersuchte Säure ein Gemisch von nahezu gleichen Aequivalenten dieser beiden Säuren seyn können. Diefs mit Bestimmtheit nachzuweisen, waren aber noch fernere Versuche erforderlich, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen, die aber nicht das erwartete Resultat lieferten.

Phenoxacetsaures Natron.

Zunächst suchte ich das neutrale *Natronsalz* dieser Säure darzustellen. Zu dem Ende übersättigte ich sie schwach mit kohlensaurem Natron, dampfte die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne ein, und zog den Rückstand mit absolutem Alkohol kochend aus. Die filtrirte Alkohollösung gestand beim Erkalten zu einer weifsen Masse, die aus sehr langen, aber so feinen Nadeln bestand, dafs sie bei 150maliger Vergröfserung nur Haarstärke besafsen. Die Alkohollösung setzte beim Verdunsten noch mehr dieses Salzes ab.

Um mich über die Reinheit dieser verschiedenen Krystallisationen des Natronsalzes zu informiren, habe ich den Natrongehalt der ersten und der letzten derselben bestimmt. Er war in beiden Fällen ganz gleich und der Formel $C^{16}H^{7}O^{5}+NaO$ entsprechend.

I. 0,2858 Grm. des lufttrocknen Salzes vom ersten Anschufs verloren bei 105° C. 0,0141 Grm. an Gewicht, und die rückständigen 0,2717 Grm. hinterliefsen 0,0817 Grm. kohlensauren Natrons. Diefs entspricht 0,4796 Grm. Natron oder 17,65 Proc. des wasserfreien Salzes.

II. 0,3228 Grm. des ebenfalls lufttrocknen Salzes vom letzten Anschufs verloren bei 105° C. 0,012 Grm. an Gewicht und im Rückstand blieben 0,3108 Grm. des trocknen Salzes. Diefs hinterliefs beim Glühen 0,0940 Grm. kohlensauren Natrons. Diefs entspricht 0,0550 Grm. Natron oder 17,70 Proc. von dem wasserfreien Salze.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also folgende:

	I.	II.	berechnet.	
Phenoxacetsäure (wasserfrei)	82,35	82,30	82,18	$C^{16}H^{7}O^{5}$
Natron	17,65	17,70	17,82	NaO
	100	100	100.	

Hiernach ist das so gewonnene Natronsalz, so weit es krystallisirt werden konnte, reines phenoxacetsaures Salz. Die Elementaranalysen des daraus dargestellten Silbersalzes, die ich sogleich anführen werde, weisen diefs noch entschiedener nach. Als ich die letzte Mutterlauge durch Verdunsten vom Alkohol befreite und den unbedeutenden Rückstand in wenig Wasser brachte, entstand aber eine milchige Flüssigkeit, in der unter dem Mikroskop deutlich Oeltropfen erkannt werden konnten. Die Menge derselben war nur gering. Sie sind ohne Zweifel die Substanz, welche es veranlafst hat, dafs das Hydrat der Phenoxacetsäure bei der Analyse einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ergeben hat. Wahrscheinlich bestehen sie aus einem Kohlenwasserstoff, der wohl auch in dem Rückstande enthalten seyn mag, der bei Behandlung der rohen Phenoxacetsäure mit warmem Wasser zurückgeblieben war.

Das phenoxacetsaure Natron ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol aber nur schwer, und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Alkohollösung in sehr langen, äufserst zarten Nadeln, die die Flüssigkeit erstarren machen, indem sie ein Netzwerk bilden, in dessen Maschen die Flüssigkeit Platz findet. Diese Nadeln scheinen noch ein Atom Wasser zu enthalten. Damit stimmt der bei dem ersten so eben erwähnten quantitativen Versuch beim Trocknen erhaltene Gewichtsverlust vollkommen überein. Bei dem zweiten Versuch ist die gefundene Wassermenge etwas zu gering, wohl deshalb, weil das Salz, wenn es lange Zeit an der Luft liegt, das Krystallwasser allmählich abgiebt.

Nach obigen Analysen besteht das wasserhaltige Salz aus:

	I.	II.	berechnet	
Phenoxacetsäure (wasserfrei)	78,29	79,24	78,14	$C^{16}H^{7}O^{5}$
Natron	16,78	17,04	16,94	NaO
Wasser	4,93	3,72	4,92	HO
	100	100	100	

Die Formel dieses Salzes scheint daher zu seyn:

$$C^{16}H^{7}O^{5}+NaO+HO.$$

Die wäfsrige Lösung des phenoxacetsauren Natrons giebt mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen in Wasser höchst schwer löslichen Niederschlag, der aus heifsem Wasser krystallisirt äufserst feine, concentrisch gruppirte Nadeln bildet.

Durch *essigsaures Bleioxyd* entsteht darin ein starker, weifser Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt. Die davon abfiltrirte heifse Lösung trübt sich beim Erkalten. Die Trübung wird durch äufserst feine Körnchen oder Kügelchen des phenoxacetsauren Bleioxyds gebildet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in verdünnten Lösungen des phenoxacetsauren Natrons eine starke weifse Fällung, welche in der Kochhitze nicht verschwindet. Der Niederschlag wird aber dadurch flockig. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser.

Kupferchlorid bewirkt in verdünnten Lösungen desselben anfangs keine Trübung. Nach längerer Zeit scheiden sich mikroskopisch kleine, schön blaue, prismatische Kryställchen aus, die oft auch tafelartig erscheinen. In concentrirterer Lösung entsteht der Niederschlag sogleich.

Phenoxacetsaures Silberoxyd.

Um mich von der Reinheit des gewonnenen Natronsalzes noch bestimmter zu überzeugen, fällte ich das phenoxacetsaure Natron fractionirt durch salpetersaures Silberoxyd aus der kochenden Lösung, um dadurch gröfsere, leicht auswaschbare Kryställchen zu erhalten. Bei der ersten und zweiten Fällung entstanden feine flache prismatische Krystalle, deren Form nicht näher ermittelt werden konnte. Bei

der dritten und letzten Fällung bildeten sich die Kryställchen erst nach vollständigem Erkalten. Sie erscheinen hier nun von etwas bedeutenderer Gröfse. Indessen unter dem Mikroskop sah man doch auch hier nur Prismen, deren Form nicht näher ermittelt werden konnte, weil sie der Länge nach gestreift erschienen und ihre Enden nicht ausgebildet waren. Jeder einzelne Krystall erschien wie ein Convolut ihrer Längsaxe parallel an einander gelegter Nadeln. Diese Krystalle waren meist um einen Punkt concentrisch gruppirt. Oft sah man auch an einem Krystall mehrere Punkte, von denen aus eine gröfsere oder kleinere Zahl Krystalle strahlenförmig ausgingen.

Von diesen Silbersalzniederschlägen habe ich den ersten und dritten der Analyse unterworfen. Die Resultate derselben stimmen so vollkommen mit einander überein, dafs daran nicht gezweifelt werden kann, dafs beide gleich zusammengesetzt sind. Auffallend ist nur auch hier wieder, dafs der Kohlenstoffgehalt hier freilich nur um 0,2 Proc. höher ausgefallen ist, als die Rechnung verlangt. Wahrscheinlich war auch diesem Salze eine freilich nur sehr unbedeutende Menge jenes ölartigen Körpers beigemengt.

Die analytisch gewonnenen Resultate sind folgende:

I. 0,1948 Grm. des ersten Präcipitats verloren bei 110°C. nichts an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,0810 Grm. = 41,58 Proc. Silber.

II. 0,2297 Grm. desselben Salzes lieferten 0,3140 Grm. Kohlensäure, 0,0588 Grm. Wasser und 0,0951 Proc. Silber, entsprechend 0,08577 Grm. oder 37,28 Proc. Kohlenstoff, 0,00653 Grm. oder 2,84 Proc. Wasserstoff und 41,40 Proc. Silber.

III. 0,2404 Grm. des lezten Niederschlages hinterliefsen 0,1002 Grm. Silber, entsprechend 41,68 Proc.

IV. 0,2181 Grm. desselben lieferten 0,2981 Grm. Kohlensäure, 0,0562 Grm. Wasser und 0,0904 Grm. Silber. Diefs entspricht 0,0813 Grm. oder 37,28 Proc. Kohlenstoff, 0,00624 Grm. oder 2,86 Proc. Wasserstoff und 41,45 Proc. Silber.

Die Zusammenstellung der Resultate ergiebt Folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	37,28	—	37,28	37,07	16 C
Wasserstoff	—	2,84	—	2,86	2,70	7 H
Sauerstoff	—	18,48	—	18,41	18,53	6 O
Silber	41,58	41,40	41,68	41,45	41,70	1 Ag
		100		100	100	

Das phenoxacetsaure Silberoxyd schmilzt in der Hitze, nachdem es sich schwach gebräunt hat. Seine Formel ist $C^{16} H^{7} O^{5} + AgO$.

Phenoxcetsaures Kupferoxyd.

Die Eigenschaft dieses Salzes, leicht, wenn auch nur in sehr kleinen Krystallen anzuschiefsen, benutzte ich zu einem zweiten Versuche, um die Annahme, das früher von mir analysirte Hydrat der Phenoxacetsäure sey ein Gemisch dieser Säure mit Benzoxacetsäure gewesen, zu widerlegen.

Zu dem Ende neutralisirte ich den aus 7 Grm. bestehenden Rest dieser Säure, der nicht in das Natronsalz übergeführt worden war, mit Ammoniak, und setzte zu der sehr verdünnten Lösung des gebildeten Ammoniaksalzes 4,7 Grm. krystallisirten neutralen essigsauren Kupferoxydes. Nach dem Erkalten der heifsen Mischung setzte sich das Salz in Form kleiner, prismatischer Krystalle von himmelblauer Farbe ab, die durch Waschen mit etwas Wasser gereinigt wurden.

Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes zeigte sich, dafs sie nicht ganz reines phenoxacetsaures Kupferoxyd seyn konnten. Sie enthielten zu wenig Kupferoxyd und zu viel Kohlenstoff.

I. 0,2781 Grm. desselben verloren bei 120° C. 0,0247 Grm. d. h. 8,88 Proc. an Gewicht, wobei die schön blaue Farbe in ein schönes Maigrün überging. Beim Glühen hinterblieben 0,0542 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 21,39 Proc. von dem trocknen Salze.

II. 0,255 Grm. verloren bei 110° C. 0,0231 Grm. oder 9,06 Proc. an Gewicht. Die Kupferoxydbestimmung ging verloren.

III. 0,7010 desselben gaben bei 110° C. 0,0617 Grm. Wasser ab, entsprechend 8,80 Proc.

IV. 0,3053 Grm. der trocknen Krystalle lieferten 0,5953 Grm. Kohlensäure, 0,1149 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0632 Grm. Kupferoxyd. Ein Theil desselben war jedoch, da das Salz in der Hitze schmilzt und ins Kochen geräth, aus demselben herausgespritzt. Dadurch ist diese Kupferoxydbestimmung unrichtig. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen entsprechen 0,16235 Grm. oder 53,18 Proc. Kohlenstoff und 0,01277 Grm. oder 4,18 Proc. Wasserstoff.

V. 0,3183 Grm. derselben gaben 0,6183 Grm. Kohlensäure, 0,1186 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0666 Grm. Kupferoxyd, wieder beträchtlich geringer als durch Glühen im Tiegel gewonnen worden war. Jene Bestimmungen führen zu dem Schlufs, dafs das Salz 0,16863 Grm. oder 52,98 Proc. Kohlenstoff und 0,01318 Grm. oder 4,14 Proc. Wasserstoff enthält.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes folgende:

	I.	IV.	V.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	53,18	52,98	52,55	16 C
Wasserstoff	—	4,18	4;14	3,83	7 H
Sauerstoff	—	—	—	21,90	5 O
Kupferoxyd	21,39	—	—	21,72	1 CuO
				100	

Besser stimmen die Wasserbestimmungen mit der Formel $C^{16} H^{7} O^{5} + CuO + 2HO$ überein, die einen Wassergehalt von 8,97 Proc. erfordert.

Da ich bemerkt hatte, dafs die Mischung von essigsaurem Kupferoxyd mit dem phenoxacetsauren Ammoniak beim Kochen merklich sauer geworden war, so konnte der Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff und der Verlust an Kupferoxyd auch dadurch bedingt gewesen seyn, dafs dem Kupfersalz sich das Hydrat der Säure beigemengt hatte. Deshalb übergofs ich es mit Aether, durch welchen der früher beobachtete ölartige Körper, der etwa beigemengt seyn konnte, ebenfalls gelöst werden mufste. Der Aether färbte

sich dadurch blau. Ich wusch das Salz mit Aether aus. Beim Verdunsten der Lösung blieb in der That ein Rückstand, der in Wasser gelöst diesem eine intensiv saure Reaction ertheilte, auch im Wasserbade erhitzt den Geruch sich langsam verflüchtigender Phenoxacetsäure ausstiefs. Das so gewaschene Salz besafs zudem die Zusammensetzung des reinen phenoxacetsauren Kupferoxydes, wie folgende analytische Resultate ausweisen:

I. 0,3332 Grm. verloren bei 110° 0,0298 Grm. an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,0656 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 21,62 Proc. der trocknen Krystalle. Der Wassergehalt betrug 8,94 Proc.

II. 0,2622 Grm. derselben gaben bei 110° C. 0,0231 Grm. d. h. 8,81 Proc. 0,2307 Grm. des rückständigen wasserfreien Salzes lieferten bei der Elementaranalyse 0,4450 Grm. Kohlensäure, 0,0842 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0493 Grm. Kupferoxyd. Bei dieser Analyse war nur eine sehr geringe Menge Kupferoxyd aus dem Schiffchen herausgeschleudert worden. Die Menge desselben war deshalb auch nur sehr unbedeutend zu gering. Hieraus folgt, dafs das Salz 0,12136 Grm. oder 52,61 Proc. Kohlenstoff, 0,00936 Grm. oder 4,06 Proc. Wasserstoff und 21,37 Proc. Kupferoxyd enthält.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	52,61	52,58	16 C
Wasserstoff	—	4,06	3,83	7 H
Sauerstoff	—	21,96	21,90	5 O
Kupferoxyd	21,63	21,37	21,69	1 CuO
		100	100	

Dafs wirklich das bei der ersten Krystallisation gewonnene Salz durch Phenoxacetsäure verunreinigt war, ergiebt sich auch daraus, dafs, als die von diesem getrennte wässerige Lösung weiter eingedampft und dann sofort mit Ammoniak möglichst genau neutralisirt wurde, ein blaues Salz

anschofs, das mit Wasser gewaschen sofort vollkommen rein war.

Diefs wird durch folgende Analyse bewiesen, die in einem noch nicht gebrauchten Verbrennungsrohr ausgeführt wurde, um das durch Verspritzen aus dem Schiffchen geschleuderte Kupferoxyd möglichst sammeln zu können.

0,3024 Grm. dieses Salzes verloren bei 110° C. 0,0271 Grm. = 8,96 Proc. Wasser. 0,2720 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,5224 Grm. Kohlensäure, 0,0980 Grm. Wasser und 0,0552 Grm. Kupferoxyd blieben im Schiffchen zurück, während es gelang noch 0,0031 Grm. aus dem Rohre herauszuschaffen. Eine sehr kleine Menge desselben blieb aber noch sichtbar darin zurück. Hieraus ergiebt sich, dafs das Salz enthielt 0,14247 Grm. oder 52,38 Proc. Kohlenstoff, 0,01089 Grm. oder 4,00 Proc. Wasserstoff und 21,43 Proc. Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	52,38	52,58	16 C
Wasserstoff	4,00	3,83	7 H
Sauerstoff	22,19	21,90	5 O
Kupferoxyd	21,43	21,69	1 CuO
	100	100	

Nach dieser letzten Analyse besteht das reine krystallisirte phenoxacetsaure Kupferoxyd aus:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Phenoxacetsäure (wasserfrei)	71,37	71,70	71,53	71,27	$C^{16}H^{8}O^{5}$
Kupferoxyd	19,69	19,49	19,51	19,76	CuO
Wasser	8,94	8,81	8,96	8,97	2HO
	100	100	100	100	

Das so gewonnene phenoxacetsaure Kupferoxyd bildet schön blaue, prismatische, oft auch tafelförmige Krystalle, die aber als solche nur mittelst des Mikroskops erkannt werden können. An den Enden sind die Prismen durch mehrere Flächen zugespitzt, die auf den Prismenflächen gerade aufgesetzt erscheinen. In Wasser sind sie sehr wenig löslich, so dafs, wenn sie einmal ausgeschieden sind,

sie sich selbst in kochendem Wasser nur sehr unbedeutend lösen, so dafs sie dadurch nicht wohl umkrystallisirt werden können. In der Wärme schmelzen sie nicht in ihrem Krystallwasser. Ist aber dieses erst abgegeben und erhitzt man die dadurch schön grün gewordenen Krystalle stärker, so schmelzen sie unter Schwärzung. Die Formel dieses Salzes ist $C^{16}H^{7}O^{5} + CuO + 2HO$.

Bei fernerer Verdunstung der Lösung, aus der zwei Portionen der Krystalle gewonnen worden waren, schieden sich nach jedesmaliger Neutralisation mit Ammoniak noch zweimal mehr davon aus. Endlich blieb ein Rückstand, der noch reichlich Phenoxacetsäure enthielt, aber nur noch wenig Kupfer. Wahrscheinlich war das angewendete essigsaure Kupferoxyd reicher an Wasser als ich angenommen hatte, und daher die angewendete Menge zu gering, um alle Phenoxacetsäure in das Kupfersalz überzuführen.

Aus diesem Rückstande stellte ich auf folgende Weise den *phenoxacetsauren Baryt* dar. Die Lösung wurde mittelst Schwefelwasserstoffgas vom Kupferoxyd befreit, und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gebracht, um die Essigsäure möglichst zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Barythydratlösung übersättigt, Kohlensäure durch die Mischung geleitet und diese dann von Neuem im Wasserbade vom Wasser befreit. Den Rückstand kochte ich nun mit vielem Wasser aus, und liefs die Lösung erkalten. Dabei schied sich der schwer lösliche farblose phenoxacetsaure Baryt zum Theil aus. Da die Lösung ziemlich verdünnt war, so bildete sie bei der ersten Krystallisation aufserordentlich grofse, aber sehr dünne blättrige Krystalle, deren Form wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht ermittelt werden konnte. Unter den Krystallblättern waren so grofse, dafs ein Einziges die ganze Flüssigkeit in zwei Hälften schied. Durch mehrmaliges Verdunsten der Lösung schieden sich noch mehr Krystalle aus. Ich habe die der ersten einer Elementaranalyse unterworfen, und die der letzten zu einer Wasser- und Barytbestimmung benutzt, weil die Menge derselben zu einer Elementaranalyse nicht genügte.

I. 0,326 Grm. des Salzes verloren bei 110° C. 0,0357 Grm. d. h. 10,95 Proc. Wasser und von dem trocknen Salze lieferten 0,2774 Grm. 0,4134 Grm. Kohlensäure, 0,0805 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1255 Grm. kohlensaure Baryterde und 0,0008 Grm. Kohlenstoff. Danach enthielt das Salz 0,12119 Grm. oder 43,68 Proc. Kohlenstoff, 0,00894 Grm. oder 3,22 Proc. Wasserstoff und 0,09747 Grm. oder 35,14 Proc. Baryterde.

II. 0,1217 Grm. verloren bei 120° 0,0133 Grm. Wasser, entsprechend 10,93 Proc., und beim Glühen hinterblieben 0,0489 Grm. kohlensaure Baryterde, d. i. 0,03798 Grm. oder 35,04 Proc. Baryterde.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung des wasserfreien phenoxacetsauren Baryts:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	43,68	—	43,74	16 C
Wasserstoff	3,22	—	3,19	7 H
Sauerstoff	17,95	—	18,22	5 O
Baryterde	35,15	35,04	34,85	1 BaO
	100		100	

Das wasserhaltige Salz aber besteht aus:

	I.	II.	berechnet	
Phenoxacetsäure (wasserfrei)	57,76	57,86	58,07	$C^{16}H^{7}O^{5}$
Baryterde	31,29	31,21	31,04	BaO
Wasser	10,95	10,93	10,95	3HO
	100	100	100	

Die Formel für dieses Salz ist daher $C^{16}H^{7}O^{5}+BaO+3HO$.

Nach diesen Versuchen ist also der Grund, weshalb bei der Elementaranalyse der Phenoxacetsäure mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel $C^{16}H^{8}O^{6}$ entspricht, nicht in einer Beimengung von Benzoxacetsäure, sondern von einem ölartigen kohlenstoffreichen Körper zu suchen.

Will man aus einem oder dem anderen der nach der angegebenen Methode rein dargestellten Salze die Phenoxa-

cetsäure in reinem Zustande abscheiden, so braucht man sie nur mit einer Säure am besten Salzsäure zu zersetzen, wobei sich die Säure, wenn nicht zu viel Wasser zugegen ist, da sie darin schwer löslich ist, ausscheidet. Fällt man die Salze in der Wärme, so sondert sie sich als Oel ab. In der Kälte wird die Lösung der phenoxacetsauren Salze zuerst milchig und schüttelt man dann die Mischung, so bilden sich krystallinische Flocken, die aus kleinen, flachen Nadeln bestehen. Sie Säure ist sehr leicht schmelzbar. Schon in der Sonnenwärme wird sie flüssig. Erhitzt man sie anhaltend im Wasserbade und zwar so, dafs die Schale, worin sie sich befindet, mit einem Papier bedeckt ist, so setzt sich, wenn dieses kalt genug ist, die Säure in nadelförmigen Kryställchen an die Innenseite des Papiers ab. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich. 100 Theile Wasser lösten etwas mehr als einen Theil auf. Ich fand nämlich, dafs 52,755 Grm. der bei 10° C. gesättigten Lösung zur Neutralisation 4,3 Cubikcentimeter einer Ammoniaklösung bedurften, welche auf 1 Liter 17 Gramme Ammoniak enthielt. Hiernach lösen 100 Theile Wasser 1,24 Theile der Säure auf. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich entschieden, dafs bei Einwirkung der Monochloressigsäure auf Natriumphenylat ganz auf dieselbe Weise eine neue Säure entsteht, wie bei Einwirkung derselben auf die Natriumalkoholate des Methyls, Aethyls und Amyls. Auch hier entsteht Chlornatrium und die Reste beider Molecüle vereinigen sich eben zu der neuen Säure. Ihre empirische Formel $C^{16}H^{8}O^{6}$ kann analog denen der Meth-, Aeth- und Amoxacetsäure in die rationelle $\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right\}O^2 \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\}O^2$ umgeformt werden. Es ist nicht zu bezweifeln, dafs der Benzalkohol auf dieselbe Weise zur Bildung von Benzoxacetsäure Anlafs geben wird. Man kennt aber schon eine Säure, die höchst wahrscheinlich mit der Phenoxacetsäure homolog ist. Es ist diefs die von Gerland [1]) entdeckte

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd 91, S. 185.*

Oxybenzoësäure, die vielleicht zu der Benzoësäure in demselben Verhältnifs steht, wie die Aethoxacetsäure zur Buttersäure. Dann würde sie verglichen mit der Phenoxacetsäure das zunächst niedrigere Glied der neuen Säurereihe seyn. Ihre rationelle Formel wäre dann: $\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ C^{10}H^8 \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2$.

Möglich aber auch, dafs sie sich zur Benzoësäure so verhält, wie die Oxacetsäure zur Essigsäure. Dann würde ihre rationelle Formel folgende seyn: $\left.\begin{matrix} C^{14}H^4O^2 \\ H \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} O^2 \\ H \end{matrix}\right\}O^2$.

In diesem Falle wäre sie der Phenoxacetsäure nicht homolog. Welche dieser beiden Ansichten die richtige ist, läfst sich bis jetzt nicht entscheiden.

Weniger wahrscheinlich scheint mir die Annahme, dafs die Phenoxacetsäure der Salycylsäure homolog sey, welche bekanntlich mit der Oxybenzoësäure isomer ist

So viel aber steht fest, dafs in der Phenoxacetsäure entweder das erste Glied einer neuen Säurereihe, oder das zweite Glied der Reihe derjenigen Säure entdeckt ist, welche Gerland unter dem Namen Oxybenzoësäure beschrieben hat.

Dafs sich alle Alkohole der Methyl- und Phenylreihe, so wie anderer Reihen, die schon bekannt sind, oder die noch werden aufgefunden werden, falls man annehmen darf, was ich nicht bezweifle, dafs sie sämmtlich dem Natriumaethylate etc. entsprechende Natriumverbindungen zu bilden im Stande sind, zu der Monochloressigsäure auf eine ähnliche Weise verhalten werden, wie der Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Phenylalkohol, ist mit Bestimmtheit vorauszusehen. Diese Reaction ist daher noch eine reiche Fundgrube für die Erzeugung neuer organischer Körper.

IV. *Bemerkungen über die Darstellung und Untersuchung des sogenannten sauren phosphorsauren Kalks; von Dr. Reinhard Weber in Schönebeck.*

Die zur Bereitung des irrthümlicher Weise *saurer phosphorsaurer Kalk* benannten Präparates in den Handel kommende Knochenkohle, ist theils ungebrauchte, frische Kohle, theils von den Zuckerfabriken zur Klärung des Zuckersaftes schon in Anwendung gebrachte. Ihre Zusammensetzung ist daher eine sehr wechselnde. Von ungefähr 30 Sorten derselben, die ich behufs der Darstellung des Dünge-Präparates auf ihren Gehalt an phosphorsauren Kalk untersuchte ergaben die Resultate:

50	bis	82	Proc.	phosphors. Kalk ($\dot{C}a^3\dddot{P}$)
5	»	10	»	kohlens. Kalk
1	»	6	»	Kalkerde
0,5	»	2	»	Eisenoxyd
9	»	26	»	Kohle und Wasser
2	»	28	»	Sand

geringe Mengen von schwefelsaurem Natron, Schwefelnatrium und bisweilen auch Gyps und salzsauren Kalk. Die in einigen Sorten gefundenen grofsen Mengen von Sand sind wahrscheinlich in betrügerischer Absicht der Kohle zugesetzt worden, aber bis jetzt ist mir noch keine Knochenkohle vorgekommen, in welcher kein Sand enthalten war.

Die Zersetzung der Knochenkohle und Bereitung des Dünge-Präparates im trocknen Zustande geschieht auf verschiedene Weise. Einige Fabriken wenden Schwefelsäure allein, andere Schwefelsäure und Salzsäure gemeinschaftlich an; es werden aufserdem dem Präparate noch Ammoniakverbindungen, salpetersaure Salze, Gyps und stickstoffhaltige organische Ueberreste beigemengt. In der Hauptsache mufs bei der Zersetzung der Knochenkohle durch Säuren die Trem-

nung der Phosphorsäure von der Kalkerde so vollständig als möglich stattfinden, um den gröfsten Theil der in der Knochenkohle enthaltenen Phosphorsäure durch Wasser extrahirbar zu machen. Zu diesem Zweck mufs man den in der Kohle enthaltenen Kalkgehalt zu ermitteln suchen, um hiernach die Menge der anzuwendenden Säuren zu berechnen.

Das bereitete Dünge-Präparat führt mit vollem Unrechte den Namen saurer phosphorsaurer Kalk und macht keineswegs Ansprüche auf eine bestimmte und constante Zusammensetzung dieser Verbindung, sondern besteht hauptsächlich aus einem in seiner Zusammensetzung wechselnden Gemenge von Gyps, salzsaurem Kalk, Kohle, unzersetztem phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd, freier unverbundener Phosphorsäure und Wasser, abgesehen von den oben erwähnten übrigen Bestandtheilen, die von einigen Fabrikanten zugesetzt werden.

Um zu vermeiden, dafs das trockne Dünge-Präparat keine freie Schwefelsäure oder Salzsäure enthalte, ist es nothwendig etwas weniger von beiden Säuren anzuwenden, als der Kalkgehalt der Knochenkohle zu sättigen im Stande ist; es bleibt dann eine kleine Menge phosphorsaurer Kalk unzersetzt, da bei der ersten Einwirkung der Säuren der kohlensaure Kalk zuerst zersetzt wird. Es geht hieraus hervor, dafs wegen des so aufserordentlich wechselnden Gehaltes des phosphorsauren und kohlensauren Kalks in den verschiedenen Sorten der Knochenkohle bei Anwendung jeder neu bezogenen Kohle vorher genau der Kalkgehalt derselben ermittelt werden mufs, um hiernach die Menge der anzuwendenden Säure zu bestimmen; es ist aufser dieser Vorsichtsmafsregel eine nur einigermafsen constante Zusammensetzung des Präparates nicht zu erzielen.

Bei Anwendung von Schwefelsäure zur Zersetzung der Knochenkohle überzeugt man sich von der Gegenwart derselben in freiem Zustande, wenn man das fertige Präparat mit Alkohol digerirt, nach Verlauf von ein paar Stunden filtrirt, das Filtrat mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum prüft. War ein Ueberschufs

von Schwefelsäure angewandt worden, so wird sich dieser hierbei zu erkennen geben, da der Gyps bei der Behandlung des Präparates mit Alkohol vollständig unlöslich geblieben ist. Wird bei Zersetzung der Knochenkohle Schwefelsäure und Salzsäure angewandt, so kann man überschüssige freie Salzsäure auf die leichteste Weise entdecken, indem man über das fertige trockne Präparat einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab hält, das Erscheinen von weifsen Nebeln läfst sogleich die Gegenwart der freien Salzsäure erkennen. Man kann auf diese Weise sehr leicht auch erkennen, ob zur Zersetzung der Knochenkohle aufser der Schwefelsäure auch Salzsäure angewandt worden ist, indem das lufttrockne Pulver, wenn es mit Ammoniak keine Nebel giebt, diese bei Anwesenheit von Chlorcalcium sogleich zum Vorschein kommen, wenn man das Düngepulver einer nur mäfsigen Temperatur-Erhöhung aussetzt, wobei die freie Phosphorsäure das Chlorcalcium zersetzt und Salzsäure austreibt.

Bei der Behandlung des phosphorsauren Kalks mit Salzsäure, hat man es bis jetzt unentschieden gelassen, ob die Wirkung der Salzsäure, als einfaches Lösungsmittel zu betrachten sey, d. h. ob phosphorsaurer Kalk ohne Zersetzung in der Salzsäure gelöst sey, oder ob hierbei salzsaure Kalkerde und freie Phosphorsäure sich bilde. Dafs das Letztere der Fall ist, läfst sich auf folgende Weise beweisen. Setzt man zu phosphorsaurem Kalk (Knochenasche) eine zur Zersetzung unzureichende Menge Salzsäure, so dafs sie von der Kalkerde vollständig abgesättigt wird, verdünnt mit einer sehr geringen Menge Wasser und läfst das Ganze kurze Zeit stehen, so erhält man keine Salmiaknebel, wenn man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab über die Oberfläche der Flüssigkeit hält, es hat sich also salzsaurer Kalk gebildet und freie Phosphorsäure ist in der Lösung enthalten.

Ich habe von dem sogenannten sauren phosphorsauren Kalk viele von verschiedenen Orten bezogene Sorten untersucht, aber fast in den meisten eine sehr grofse Menge

unzersetzten phosphorsauren Kalk gefunden, der ungelöst bleibt, wenn man das Präparat so lange mit Wasser auslaugt als noch etwas aufgelöst wird, oder besser so lange Ammoniak in dem Waschwasser noch eine Trübung erzeugt, da wegen des Gypsgehaltes ein vollständiges Auswaschen mit Wasser eine zu lange Zeit erfordern würde. Setzt man dann zu dem mit Wasser ausgelaugten Rückstande Salzsäure und filtrirt von der Kohle ab, so giebt die Lösung bei der Uebersättigung mit Ammoniak den phosphorsauren Kalk, der in unzersetzter und in Wasser unlöslicher, also auch in seiner Wirksamkeit für den Boden weniger brauchbaren Zustande enthalten ist.

Man ist bei der Bereitung des Dünge-Präparates von der Ansicht ausgegangen, dafs der phosphorsaure Kalk bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure von derselben nur so viel gebrauche, dafs die Hälfte der darin enthaltenen Kalkerde in Gyps verwandelt werde, während die abgeschiedene Phosphorsäure mit der andern unzersetzten Hälfte phosphorsaurem Kalk sauren phosphorsauren Kalk bilde, und auf diese Weise leicht in Wasser löslich sey. Diefs ist aber nicht der Fall. Die frei werdende Phosphorsäure wirkt zwar etwas lösend auf unzersetzten phosphorsauren Kalk, aber diese Einwirkung ist selbst bei Kochhitze so gering, dafs nur ein sehr kleiner Theil dadurch in Lösung kommt. Wasser zieht aus dem Dünge-Präparat Phosphorsäure aus, ohne dafs diese in einem nur einigermafsen bedeutendem Grade lösend auf den unzersetzten phosphorsauren Kalk wirkt.

Behandelt man Knochenasche oder auch die Salze $\dot{C}a^2 \dddot{P}$ und $\dot{C}a^3 \dddot{P}$ in geglühtem Zustande mit concentrirter reiner Phosphorsäure in der Wärme, so lösen sie sich vollständig auf und in der Lösung ist allerdings saurer phosphorsaurer Kalk enthalten, wie diefs auch Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie Bd. 3, S. 407 anführt und mittheilt, dafs die basischen Verbindungen der Kalkerde mit der Phosphorsäure durch Behandlung mit Säuren in das entsprechende

Kalksalz und in sauren phosphorsauren Kalk zerlegt werden. Diefs findet jedoch nur bei den frisch gefällten noch feuchten oder nur getrockneten Verbindungen von $\dot{Ca}^2 \dddot{P}$ und $\dot{Ca}^3 \dddot{P}$ statt. Behandelt man dagegen Knochenasche oder Knochenkohle mit Schwefelsäure oder Salzsäure oder auch mit beiden Säuren zusammen in einem Verhältnisse, dafs dadurch nicht die ganze Menge des phosphorsauren Kalkes zerlegt werden kann, so ist die dabei frei werdende Phosphorsäure in einem Zustande der Verdünnung, dafs sie nicht oder nur in einem ganz geringen Grade lösend auf den unzersetzten Theil des phosphorsauren Kalkes wirken kann. Den sicheren Beweis, dafs bei der Zersetzung der Knochenkohle oder Knochenasche kein saurer phosphorsaurer Kalk gebildet wird, liefert folgender Versuch. Es wurde Knochenasche mit 48 Proc. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. und der erforderlichen Menge Wasser 2 Stunden hindurch gekocht, unter beständiger Erneuerung des verdampften Wassers. Die angewandte Menge der Schwefelsäure beträgt ungefähr die Hälfte von der zur vollständigen Zersetzung der phosphorsauren Kalkerde erforderlichen. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit Alkohol zur Abscheidung des Gyps versetzt, nach 24 Stunden die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. In der Lösung waren 2,20 Proc. Kalkerde gegen 20,52 Proc. Phosphorsäure vom angewandten Gewicht der Knochenasche enthalten, also nur 1 Theil Kalkerde gegen 9,33 Theile Phosphorsäure.

Der durch Alkohol abgeschiedene Gyps mit dem unzersetzten phosphorsauren Kalk wurde in verdünnter Salzsäure vollständig gelöst, vom Sand der Knochenasche filtrirt und die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstandene Niederschlag von $\dot{Ca}^3 \dddot{P}$, welcher bei der Behandlung der Knochenasche mit Säure unzersetzt geblieben und von der frei gewordenen Phosphorsäure nicht gelöst worden war, betrug 43,30 Proc.

Der Werth des Dünge-Präparates richtet sich daher nach dem Gehalte der darin enthaltenen freien Phosphor-

säure. Wird dasselbe mit Wasser digerirt, so löst sich Phosphorsäure, salzsaurer Kalk, und je nach der Menge des angewendeten Wassers und der Dauer der Einwirkung desselben mehr oder weniger Gyps, es bleibt ungelöst unzersetzter phosphorsaurer Kalk, Eisenoxyd, Kohle, Gyps und Sand. Man setzt das Auswaschen des Rückstandes so lange fort, bis im Waschwasser Ammoniak keine Fällung mehr erzeugt.

Man darf nun bei der Untersuchung, wie es bisher mehrfach geschehen ist, nicht auf die Weise die Menge der löslichen Phosphorsäure bestimmen, dafs man zum Filtrat Ammoniak setzt, den hierdurch erzeugten Niederschlag von phosphorsaurem Kalk abfiltrirt und zur filtrirten Lösung ein Magnesiasalz setzt, um die noch in Lösung gebliebene Phosphorsäure zu fällen und aus diesem erhaltenen Niederschlage die Menge der in dem Präparate enthaltenen löslichen Phosphorsäure zu berechnen. Diese Methode würde zu den gröfsten Trugschlüssen Veranlassung geben, da die durch Wasser aus dem Präparate aufgelösten Kalksalze, besonders der Gyps, in stets wechselnder Menge in der Lösung enthalten seyn können, und dann die Ursache sind, dafs mehr oder weniger Phosphorsäure aufgelöst oder mit Kalk verbunden niedergeschlagen wird.

Da es sich bei diesen Phosphorsäurebestimmungen um einen sehr grofsen Grad von Genauigkeit nicht handelt, so reicht es für die Ermittelung der gelösten Phosphorsäure hin, dieselbe auf die Weise zu bestimmen, dafs man zur Lösung Chlorcalcium und darauf Ammoniak setzt, um aus dem erhaltenen Niederschlage von $\dot{C}a^3 \dddot{P}$ die Menge der Phosphorsäure zu berechnen. Da das trockne Dünge-Präparat ein vollkommen gleichartiges Gemenge nicht ist, so ist es gut nicht zu wenig davon zur Untersuchung anzuwenden. Ich nehme 10 Grm. des trocknen Pulvers, lauge es mit Wasser so lange aus bis Ammoniak keine Fällung mehr giebt, bringe das Filtrat auf ein Litre Flüssigkeit, und nehme davon 100 Cubikc. Der darin durch Chlorcalcium und Ammoniak *entstandene* Niederschlag ist dann nicht von einem so gro-

ſsen Volumen, läſst sich leicht auf ein kleines Filter bringen und in kurzer Zeit auswaschen.

Um aber die Phosphorsäure mit einer gröſseren Genauigkeit zu bestimmen, und überhaupt die Bestandtheile des Filtrates ihrer Menge nach kennen zu lernen und den Beweis zu führen, daſs kein saurer phosphorsaurer Kalk in der Lösung enthalten ist, setzt man zum Filtrat des mit Wasser behandelten Präparates salpetersaures Silberoxyd, bestimmt das Chlor als Chlorsilber, entfernt hierauf das überschüssige Silber durch Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, bestimmt die Menge derselben als schwefelsauren Baryt und schlägt den überschüssig zugesetzten Baryt durch Schwefelsäure wieder nieder. Die Flüssigkeit enthält jetzt noch die Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde und die ganze Menge der aufgelösten Phosphorsäure. Sie wird in einer Porcellanschaale eingedampft bis schwefelsaure Dämpfe anfangen zu entweichen, wobei gleichzeitig alle Salzsäure und Salpetersäure ausgetrieben werden. Man darf sich deshalb zum Eindampfen der Flüssigkeit keiner Platinschaale bedienen, weil durch die Gegenwart der Salzsäure und Salpetersäure diese heftig angegriffen werden würde. Die eingedampfte concentrirte Lösung bringt man in ein Becherglas und setzt so lange Alkohol zu als noch schwefelsaure Kalkerde gefällt wird. Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der Gyps vollständig abgesetzt, er wird filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen und aus der Menge desselben die der Kalkerde, welche in der Lösung enthalten war, berechnet. Die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit kann jetzt in einer Platinschaale eingedampft werden, d. h. unter öfterem Zusatz von Wasser so lange erhitzt werden, bis fast aller Alkohol daraus verflüchtigt ist. Man übersättigt hierauf die verdünnte Lösung mit Ammoniak, wobei Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd gefällt werden. Nachdem dasselbe abfiltrirt worden ist, setzt man zur Flüssigkeit schwefelsaure Magnesia und fällt auf diese Weise die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, aus dem geglühten Niederschlage wird die Menge der Phosphorsäure

berechnet. Hierbei findet man, dafs die gefundene Menge der Kalkerde gerade für die vorhandenen Mengen von Schwefelsäure und Salzsäure ausreichend ist und nur ein kleiner Bruchtheil eines Procents von Kalkerde noch übrig bleibt, der an Phosphorsäure gebunden war.

Der mit Wasser ausgewaschene Rückstand enthält noch unzersetzten phosphorsauren Kalk, Eisenoxyd, Gyps, der in wechselnden Mengen vorhanden seyn kann, je nachdem man kürzere oder längere Zeit ausgewaschen hat, Kohle und Sand. Soll die Zusammensetzung dieses Rückstandes ermittelt werden, so verfährt man am besten auf folgende Weise.

Man behandelt den Rückstand mit Salzsäure in der Wärme, wobei phosphorsaurer Kalk, Eisenoxyd und Gyps vollständig gelöst werden, filtrirt Kohle und Sand auf einem getrockneten und gewogenen Filter ab, und wäscht aus. Das bei 100° C. getrocknete Filter mit seinem Inhalte giebt Kohle und Sand, nach dem Verbrennen des Filters mit der Kohle erhält man aus der Gewichtsdifferenz Kohle und Sand. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, wobei phorphorsaurer Kalk mit Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Je vollständiger die Zersetzung der Knochenkohle mit Säure stattgefunden hat, um so geringer ist dieser Niederschlag. Er wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Will man seine Zusammensetzung ermitteln, so geschieht diefs am besten nach der Methode von H. Rose vermittelst Quecksilbers und Salpetersäure. In der von dem phosphorsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit sind nur noch Kalkerde und Schwefelsäure die Bestandtheile des Gypses zu bestimmen. Man fällt die Kalkerde durch Oxalsäure. Aus dem Gewichte des erhaltenen und geglühten Niederschlags berechnet man die Menge der Kalkerde, die man dann auf Gyps berechnet, oder wenn man noch genauer verfahren will, so macht man die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure sauer und fällt in ihr durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, deren

Menge dann mit der gefundenen Kalkerde als $\dot{C}a\dddot{S}$ übereinstimmt.

Es ist natürlich nicht entfernt daran zu denken auf diesem weitläufigen und umständlichen Wege die Untersuchung des Dünge-Präparates in der Absicht zu bewerkstelligen, um seinen Handelswerth darnach zu bestimmen, es genügt hierzu vollständig die Ermittelung der durch Wasser ausziehbaren Phosphorsäure. Ich habe nur diesen Weg gewählt, um mit Bestimmtheit zu beweisen, dafs bei der Zersetzung von Knochenkohle oder Knochenasche mit Säuren kein saurer phosphorsaurer Kalk gebildet werde, und dafs der wäfsrige Auszug davon nur aus schwefelsaurem Kalk, salzsaurem Kalk und freier Phosphorsäure besteht.

Die Art und Weise der Bereitung des Dünge-Präparates so wie die beständig wechselnde Zusammensetzung der Knochenkohle gestatten nicht eine stets gleichbleibende procentische Zusammensetzung des Fabrikats. Es kommt auch hierauf nicht an, die Hauptsache ist einen möglichst constanten Gehalt, von in Wasser löslicher Phosphorsäure zu erzielen, da hiernach der Werth des Fabrikats bestimmt wird, das gleichzeitig in einem solchen Zustande der Trockenheit sich befinden mufs, dafs es wie Saame mit Bequemlichkeit auf die Felder ausgestreut werden kann. Ich wage übrigens nicht für das Präparat eine andere Benennung als die bisherige einzuführen, da diese bereits sich so eingebürgert hat, dafs es schwer halten würde im Handel einen andern Namen Eingang zu verschaffen.

Ich füge hier die Zusammensetzung des in Schönebeck fabricirten Präparates bei, wie es die Untersuchung nach der angeführten Methode ergab.

Der im Wasser lösliche Theil enthielt:

12,40	Proc.	Phosphorsäure
12,63	»	Chlorcalcium
10,70	»	schwefelsaure Kalkerde
0,40	»	Kalkerde an $\dddot{P}$ gebunden
27,85	»	Wasser.

Der unlösliche Theil:

22,18	Proc.	Gyps
1,90	»	unaufgeschlossene phosphors. Kalkerde
7,26	»	Kohle
4,68	»	Sand
100,00.		

V. *Zellenkrystalloïde im Milchsafte der Jatropha Curcas L.; von H. Karsten in Berlin.*

Im Jahre 1847 legte ich der Gesellschaft der naturforschenden Freunde in Berlin krystallähnliche Zellen aus dem Safte der *Jatropha Curcas* vor, die sowohl wegen ihrer chemischen Constitution wie besonders wegen ihrer an gewisse Mineralkrystalle erinnernde Form allgemeiner gekannt zu werden verdienten, wie es die durch die Gesellschaft veranlafste Publication (man vergl. bot. Zeitung 1847 S. 655) möglich macht, weshalb ich es nicht für unpassend halte, hier noch einmal darauf zurückzukommen.

Die *Jatropha Curcas L.*, zur Familie der Euphorbiaceen gehörend, ist als Mutterpflanze der drastischen *Semina Ricini majoris* längst bekannt. Das Zellgewebe der Stammrinde und der Blätter dieser Pflanze wird von einem Milchsaftgefäfssysteme durchzogen, dessen Theile vielfach mit einander anastomosiren.

Nach Verletzung eines Blattes oder der Rinde quillt ein etwas dickflüssiger, wässeriger Saft hervor, der, wenn er aus den Blättern oder den jüngsten Knospen genommen wurde, farblos ist, wogegen er etwas dunkel gefärbt aus den mit einer Korkschicht bedeckten Aesten hervorquillt. In diesen Säften schwimmen quadratische Plättchen von verschiedener Gröfse, die gröfsten in dem Rindensafte vorkommenden mes-

sen 0,012^{mm} im Durchmesser, die kleinsten erscheinen als rundliche Körnchen.

Bevor ich auf die Beschreibung dieser oben als Zellenkrystalloïde bezeichneten Körper übergehe, sey es gestattet den Milchsaft selbst und die Gefäfse, die ihn führen, zu betrachten [1]).

Letztere werden histologisch richtig Milchsaft-*Fasern* genannt, da sie durch die Verschmelzung einfacher Zellenreihen entstehen, und nicht den zusammengesetzteren Bau der Gummi- und Harz-*Gefäfse* haben, wie ich diefs durch frühere Untersuchungen anderer gleichwerthiger Elementarorgane wiederholt nachgewiesen, z. B.: Die Vegetationsorgane der Palmen S. 63 und: Ueber den Bau der *Cecropia peltata L.*, in welcher Pflanze die Milchsaftfasern später zu Bastfasern verdicken (man vergl. *Nov. Act. Acad. Caes. Leop.* etc. *Vol. XXIV, T. I, p.* 85) was auch Schacht später für andere Pflanzen (Pflanzenzelle p. 220) bestätigte, wenn auch zu sehr verallgemeinerte. Es verlaufen diese Fasern einzeln stehend im Parenchyme der Rinde, parallel der Axe, mit einander durch Aeste anastomosirend; die weitesten messen bis 0,05^{mm} im Durchmesser. Mehrere derselben begleiten eins der in den Stiel eines Blattes eintretenden, als Mittelrippe desselben sich verlängernden und Zweige für die Nerven und Adern abgebenden Gefäfsbündel, der peripherischen Seite des *Cambium* derselben zunächst liegend. Von diesen die gröfseren Gefäfsbündelzweige begleitenden Stämmen verlaufen Zweige in das Parenchym, welches die kleinsten Gefäfsbündelmaschen ausfüllt, Anastomosen zwischen den gröfseren Aesten herstellend und zwar hier vorzugsweise in dem die Unterfläche des Blattes bildenden, ver-

1) Dieser Saft ist zwar nicht milchweifs, da er verhältnifsmäfsig wenige freie Zellen enthält, mufs aber dennoch ebenso wie der ganz wäfsrige Saft vieler Pflanzen Milchsaft genannt werden, wenn dieser in Milchsaftfasern, die in letzterem Falle meistens für Interzellularräume gehalten werden, eingeschlossen war. Andererseits vereinigen sich häufig Zellen, die einen milchweifsen Saft, oder andere, den in Milchsaftfasern enthaltenen Säften ähnliche Flüssigkeiten einschliefsen, nicht zu Fasern, die dann Milchsaftzellen zu nennen sind.

mittelst der Spaltöffnungen zunächst mit der Atmosphäre in Verbindung stehenden Zellgewebe [1]). Der Durchmesser dieser engsten Zweige beträgt 0,0075^{mm}, d. h. den sechsten Theil des Durchmessers der gröfsten in dem *Rindensafte* enthaltenden Krystalloïde, was als neuer Beweis meiner schon früher in diesen Annalen (Bd. LXXIII, S. 22) ausgesprochenen Ansicht gegen eine Circulation der Pflanzensäfte dienen kann, deren Mengung und Fortleitung allein durch Diffusion, Capillarität und den in der Zellwand und dem Zelleninhalte stattfindenden Chemismus bewirkt wird, wie ich diefs a. a. O. 1847 ausführlich erörterte.

Die auf höchst mangelhafte Untersuchung begründete Ansicht, es bewege sich der Milchsaft in den Intercellularräumen, nicht in eigenen Zellenorganen wird hier aufs leichteste durch die vollkommene Isolirbarkeit derselben aus dem übrigen Zellgewebe widerlegt [2]). Die Wandung dieser Milchsaftfasern besteht aus Cellulose ebenso wie Zellen und Fasern der benachbarten Gewebe. Einzelne unregelmäfsig zerstreute Parthien des Blattparenchyms enthalten einen ähnlichen Saft wie die Milchfasern; die Krystalloïde wurden in demselben nicht erkannt.

Der etwas gelblich gefärbte Saft der Rinde des Stammes gerinnt durch Vermischung mit *Alkohol* so wie durch *Eisenchloridlösung*. Das Coagulum, welches durch letzteres Reagens gefällt wurde, zeigt durch schmutzig grüne Farbe Gerbsäure an.

Basisches essigsaures Bleioxyd fällt diesen Saft röthlich gelb, das *neutrale essigsaure Bleioxyd* grau-gelb.

1) Bei anderen Pflanzen z. B. dem *Galactodendron utile* findet sich dagegen das Milchsaftfasernetz ausschliefslich in dem der *Oberfläche* des Blattes angränzenden Parenchyme.

2) Bei den *Aroideen*, bei den *Helobien*, *Papayaceen* und anderen verästeln sich *diese Fasern* auch noch in dem ausgebildeten Parenchyme durch Zweige, die sich in die Interzellularräume gröfserer Parenchymgruppen hinein verlängern; diese Erscheinung (man vergl. H. Karsten über die Gerbsäure, Monatsbericht der Berl. Akademie Februar 1857) hat ohne Zweifel ganz besonders den Irrthum veranlafst, die Milchsaftfasern für Zwischenzellgänge zu halten.

Mit einer Lösung von *Kalihydrat* vermischt entsteht ein braunes Coagulum, das sich in überschüssigem Kali mit rother Farbe löst. Durch *Kochen* wird dieser Saft nicht coagulirt, ebenso ist er mit *Wasser* mischbar, wogegen er durch Vermischen mit *Mineralsäuren* gerinnt.

Der aus den *jüngsten Knospen* genommene Saft gerinnt beim Kochen und mischt sich nicht mit Wasser. Das durch Kochen erzeugte *Coagulum* ist weder in Wasser noch verdünnten Mineralsäuren löslich; in *Essigsäure* dagegen löst sich sowohl das aus dem Saft der Knospen als das aus dem des Stammes gefällte.

Das durch Mineralsäuren aus diesem Safte erzeugte Coagulum ist häutig z. Th. durchsichtig und homogen wie eine Zellwandung, man beobachtet diefs am besten, wenn man auf dem Objectträger einige Tropfen Saft mit etwas Säure mischt, wo dann überall an der Berührungsfläche Beider die zarte durchsichtige Haut entsteht.

Durch *Jodlösung* wird diefs Coagulum gelb gefärbt.

Chlorwasserstoffsäure färbt das Coagulum nach längegerer Maceration violett; auch der selbst mit vielem Wasser vermischte Saft wird durch Kochen mit dieser Säure röthlich-violett gefärbt.

Zucker und *Schwefelsäure* färben das Coagulum rothgelb.

Chlorzinkjodlösung fällt den Saft mit weifser Farbe und diefs Coagulum, färbt sich bald, wie auch das durch Säuren erzeugte, nach einigem Stehen an der Luft, blau, der Cellulose und dem Bassorin ähnlich.

Saures salpetersaures Quecksilberoxyd färbt das Saftcoagulum citronengelb, beim Erwärmen wird diese Farbe in orange verändert. Auf *salpetersaures Quecksilberoxydul* so wie auf phosphorsaure Molybdänsäure wirkt der Saft reducirend.

Quecksilberchlorid fällt den Saft weifs.

Kupferoxydammoniak macht die Flüssigkeit mit grünlich brauner Farbe gerinnen, ebenso *schwefelsaures Kupferoxyd*, welches das Coagulum anfangs bläulich färbt.

Es ist demnach in diesem Safte ein Gemenge von *Gerb-*

säure mit einem *proteinartigen* Körper [1]) und einer löslichen Form der *Zellulosereihe* aufgelöst enthalten; vorzüglich in dem Saft der cambialen Gewebe ist das Eiweifs in dem des ausgebildeten Gewebes die Gerbsäure vorhanden.

Feste Körper kommen in dem Milchsafte nur in der einen oben bezeichneten Form vor; Stärkmehl und andere bläschenartige Gebilde sind nicht in demselben vorhanden. Die Kanten und Ecken der quadratischen Täfelchen sind gewöhnlich nicht ganz scharf, sondern etwas abgerundet, oft aber auch durchaus scharf winklig, zuweilen kommen an den Seitenflächen einspringende Winkel vor. Taf. II Fig. 15. Auch Durcheinanderwachsungen von zwei und drei solcher Plättchen nach Art der 2- und 1-axigen Krystalle rechtwinklicht auf die eine ungleiche Axe, so wie von Durcheinanderwachsungen von zwei und drei dieser Täfelchen, in denen diese eine dritte Axe um 60° divergirt. Taf. II, Fig. 17.

Auf das Licht wirken diese krystallähnlichen Zellen nicht doppelbrechend, sie verhalten sich in dieser Hinsicht den Harz enthaltenden Caoutchoukbläschen anderer Euphorbiaceen gleich, wie diefs seit Ehrenberg's Beobachtungen über diesen Gegenstand bekannt ist (Monatsbericht der Berl. Akademie 1849).

Die Zellenkrystalloïde haben von dem Safte umgeben das matte Ansehen von Eiweifs, nicht den Glanz des Fettes, selten schimmert in den gröfseren ein Kern oder eine centrale Zelle mit oder ohne Kern durch, oder lassen sich Schichtungen im Innern parallel der Oberfläche wahrnehmen, an manche Stärkemehlformen erinnernd. Taf. II. Fig. 16.

An den Plättchen, die mit dem Milchsafte erhitzt wurden, sieht man deutlicher einen centralen Hohlraum mit

1) In dem Safte der *Cecropia peltata* ist ein dem thierischen Fibrin auch darin ähnlicher Stoff aufgelöst enthalten, dafs sich derselbe an der Luft freiwillig schnell coagulirt. Wenn man den eben ausgeflossenen Saft dieser Pflanze mit einem Stabe schlägt, so hängt sich der Faserstoff an denselben wie der Faserstoff des Blutes (vergl. am angeführten Orte S. 83.)

durchsichtiger Substanz angefüllt durchschimmern; ähnlich wie bei den gleicherweise behandelten Stärkebläschen.

Läfst man den Saft gänzlich eintrocknen, so erscheinen die Krystalloïde, wie hohle Räume in der eiweifsartigen Substanz; bringt man dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, welche diese letztere braungelb färbt, so sieht man oft den Hohlraum sich mit einer Luft füllen, die von Wasser absorbirt wird, d. h. mit Kohlensäure. Eine ähnliche Erscheinung zeigt bekanntlich das Amylum.

Sehr verdünnte *Jodlösung* färbt die Krystalloïde gelblich; Jodtinktur rothbraun.

Alkohol wirkt, kalt angewendet, nicht auf die Krystalloïde; auch beim wiederholten Kochen zeigte sich an vielen keine Veränderung, andere liefsen dann einen innern Kern erkennen, noch andere waren scheinbar ganz entleert, theils mit ziemlich unveränderter Form, theils zu kugligen Bläschen ausgedehnt.

Mit *Aether* behandelt werden die Krystalloïde durchsichtiger, die inneren Zellen werden deutlicher, indem die Zwischenzellsubstanz aufgelöst wird; Tropfen einer harzigen Substanz zeigen sich beim Verdunsten des Aethers an der Oberfläche der Flüssigkeit. Setzt man darauf Jodtinktur hinzu, so werden die rückständigen Zellenhäute rothbraun gefärbt; darauf mit Chlorzinkjodlösung behandelt, quellen die Membranen auf ohne blau gefärbt zu werden.

Kochender Aether scheint durch heftige Einwirkung auf den Inhalt der Zellenkrystalloïde auch die Häute derselben zu zerstören, d. h. entweder so zu zerreifsen, dafs man dieselben dann nicht wieder erkennt, oder auch selbst zu lösen, was nicht entschieden werden konnte.

Chlorzinkjodlösung concentrirt angewendet, löst den Inhalt der Mutter- und Tochter-Zellen, so dafs die Häute dieser deutlich hervortreten, besonders deutlich und mit gelbbrauner Farbe, wenn noch etwas Jodtinktur hinzugefügt wird.

Concentrirte Mineralsäuren lösen die Krystalloïde, in-

dem sie zuerst den Inhalt durchsichtig machen. Wasserhaltige concentrirte Mineralsäuren wirken nur unvollständig lösend.

Englische Schwefelsäure macht die Plättchen durchsichtig, ohne die äufsere Haut zu lösen; nach längerer Maceration werden dieselben darauf durch Jod nur gelb gefärbt, auch Chlorzinkjodlösung bringt dann keine andere Färbung hervor (Cellulose wird nicht angezeigt).

Sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen den Inhalt der Zellen, ohne eine Färbung der rückständigen Membran zu erzeugen; etwas concentrirter angewendet färben sich die Häute beim Kochen röthlich-violett.

Salpetersäure löst, wenn sie nicht sehr concentrirt angewendet wird, nur den Inhalt der Mutter- und Tochter-Zellen, ohne in Gröfse und Färbung erkennbare Veränderungen hervorzubringen; setzt man jetzt concentrirte Kali- oder Ammoniak-Lösung hinzu, so werden die Krystalloïde gelb gefärbt, welche Färbung durch Waschen mit Wasser entfernt werden kann.

Essigsäure löst gleichfalls den Inhalt der Zellen ohne die Häute selbst zu zerstören; die Membran der Tochterzelle wird hierbei zuweilen kugelig ausgedehnt und ist dann von der abgeplatteten Mutterzelle ringförmig umgeben, (man sehe Taf. II, Fig. 16).

In *Zucker* und *englische Schwefelsäure* macerirt nehmen die Krystalloïde dieselbe röthliche Farbe an, die das Coagulum des Saftes selbst durch diese Reagentien erhält; behandelt man dieselben vorher mit kochendem Alkohol, so werden diejenigen, in denen man die in einander geschachtelten Zellen am deutlichsten wahrnimmt, deren Inhalt also aufgelöst ist, nicht mehr hinsichts der Farbe verändert.

In *concentrirter Kalilösung* werden die Zellen aufgelöst und zwar zuerst der Inhalt: beginnt diese Lösung von einer Seite der Mutterzelle, so wird nach dieser Seite hin die Tochterzelle von der etwas quellenden, noch nicht gelösten jetzt halbmondförmigen zweiten Hälfte des Inhaltes

der Mutterzelle gedrängt, bis auch dieser sich löst und die Zellwände endlich corrodirt werden.

Saure salpetersaure Quecksilberoxydsalze lösen die Krystalloïde.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt keine Veränderung hervor.

Durch *Kupferoxydammoniak* werden die Krystalloïde je nach der mehr oder minder unmittelbaren Einwirkung entweder plötzlich zerstört und aufgelöst oder nur durchsichtig gemacht, so dafs die endogenen Zellen deutlich sichtbar werden.

Phosphorsaure Molybdänsäure wirkt nicht auf die Krystalloïde.

Terpentinöl macht die Krystalloïde sehr durchsichtig, fast bis zum Verschwinden, ebenso *Olivenöl*, letzteres besonders nach dem Erwärmen, durch Jod darauf gelb gefärbt, sind sie leicht wieder zu erkennen und man sieht jetzt, dafs das Terpentinöl die zwischen den endogenen Zellen enthaltene Substanz aufgelöst hat. Beim Erwärmen in diesen Substanzen dehnen sich diese Körper bedeutend aus, erscheinen tropfenartig und sind endlich nicht mehr zu unterscheiden; Andere sieht man auch von dem Umkreise aus durch das Terpentinöl angegriffen, wie angefressen ausgezackt, offenbar in der Auflösung begriffen.

So gewagt es auch immer ist, aus mikrochemischen nicht immer mit aller Schärfe zu beobachtenden Reactionen einen Schlufs auf die chemische Zusammensetzung mikroskopischer Organisationen zu ziehen, so geht doch wohl mit Sicherheit aus dem Mitgetheilten hervor, dafs die Zellenhäute dieser Krystalloïde nicht aus Cellulose bestehen, und dafs der Inhalt derselben wahrscheinlich ein fett- oder harz-artiger vielleicht stickstoffhaltiger Stoff ist.

In meiner Abhandlung über die Vegetationen der Palmen habe ich auf die innige Beziehung der Form der Zellen zu der chemischen Zusammensetzung der Ernährungsflüssigkeit aufmerksam gemacht und sprach die Ansicht aus, dafs die veränderte Form auf eine veränderte chemische

Constitution der Zelle schliefsen lasse; die vorliegenden Zellen führen gleichfalls auf die Vermuthung, dafs ihre anorganische Form von einem krystallisirbaren Inhalt veranlafst sey; diesen Stoff rein zu erhalten und aufserhalb der Zellen krystallisirt zu sehen ist mir nicht gelungen. Die mit Wasser und Alkohol möglichst gereinigten, mit Schwefelsäure und Salzsäure gekochten Krystalloïde, hatten an diese Säuren einen Körper abgegeben, der nun sich krystallinisch ausschied, es war jedoch die Menge desselben zu geringe um ihn genauer zu untersuchen, auch bleibt immer noch der Verdacht, dafs derselbe aus dem nicht ganz zu entfernenden *Coagulum* des Zellsaftes stammte.

Dafs sich in den Pflanzenzellen die Krystalle unorganischer Stoffe aus dem Zellsafte innerhalb besonderer Zellen aussondern, habe ich schon früher (S. 72 der erwähnten Abhandlung über die Palmen) angeführt; ganz in der Regel doch nicht ausnahmslos ist ēs der Zellkern, in dem sich die Krystalldrusen und Raphidenbündel aus dem Zellsafte absondern und formen. Die anfangs aus Proteinsubstanz bestehende Wandung dieses Zellkernes wird als Hülle der Krystalldruse nicht selten eine stark verdickte Cellulosemembran. In dem Blatte einer *Geonoma* hatte diese Cellulosemembran ganz die Form der in ihr eingeschlossenen Druse von oxalsaurem Kalk angenommen; die Wandungen der Mutter- und Tochter-Zellen, denen dieser Zellkern angehörte, waren sehr dünne, scheinbar in der Resorption begriffen.

Hier an diesen Krystalloïden liefsen auch die gröfsten, die schon zwei Generationen endogener Zellen umschlossen, keine Zellulose erkennen. Die Auflöslichkeit in Aether und Terpentinöl deuten auf die Caoutchouknatur der Membran.

Etwa vorhandene chemische Verschiedenheit der Membranen in verschiedenen Alterszuständen, analog der Umwandlung der anfangs proteinartigen Cambium-Mutter-Zelle, so wie der Tochter-Zelle des Parenchyms etc. (Prim-

ordialschlauchs) in Zellulose ist hier schwieriger zu erkennen, — nicht sowohl wegen der Gröfse, wie besonders wegen des leicht coagulirenden Saftes, in welchem sie enthalten und von dem sie nicht leicht und gut zu reinigen sind, — obgleich die verschiedenartige Einwirkung desselben Auflösungsmittels auf eine solche Differenz hindeutet.

Dafs hier nicht von einem Niederschlage um einen Zellkern (verfeinert ausgedrückt, von einer Hautschicht des Plasma) von Ab- und Anlagerungen um einen Primordialschlauch etc.[1]) die Rede seyn kann, geht einfach daraus hervor, dafs die kleinsten Krystalloïde schon aus Membran und Inhalt bestehen, dafs sie also eine Zelle sind, die an Ausdehnung und Inhalt zunimmt, dann, wenn sie eine bestimmte Gröfse erreicht hat, einen Kern bekommt, von gleicher Natur wie die anfangs einfache Zelle (die man passend Bläschen nennt, so lange sie keine Tochter-Zelle (Kernzelle) einschliefst).

Anzunehmen, dafs um diesen Kern sich abwechselnde Schichten, des in der Kernzelle enthaltenden Stoffes und der ihn bildenden Zellhaut niederschlagen, ist durchaus ungerechtfertigt, da die Kerne dann, wenn sie ein den Krystallen ähnliches Attractionsvermögen auf die benachbarte aufgelöste Substanz ausübten, nicht von verschiedener Gröfse in derselben Flüssigkeit frei nebeneinander vorkommen könten, sondern sobald sie die zur Attraction eines heterogenen Stoffes nothwendige Gröfse (die Gröfse des kleinsten eingeschlossenen Kernes) erreicht haben, auch die ihnen inwohnende Attraction auf die umgebende Substanz ausüben

1) Die Entstehung einer Gewebezelle durch eine einmalige oder, durch mehrmalige auf einanderfolgende Bildung von Membranen um eine vorhandene Schleimmasse (oder Zellkern Schleiden's) wird von vorurtheilsfreier Beobachtung nie und nirgends erkannt. Häutige Bildungen, die bei der Berührung von Proteinsubstanzen mit verschiedenen Salz- und Säurelösungen entstehen, sogenannte Haptogenmembranen, denen keine der Functionen der organisirten Zellenmembranen zukommt, waren z. Th. die Veranlassung solcher irrthümlicher Anschauungsweisen.

müfsten und eine neue Membran mit ihrem Inhalte sich stets um Kernkörperchen gleicher Gröfse niederschlagen würde.

Die Anhänger der Niederschlagshypothese werden freilich entgegnen, es bilden sich gleich anfangs grofse und kleine Kernzellen, von einem Wachsen sey gar nicht die Rede, welchen Einwurf zu entkräften die einfachen Krystalloïdzellen nicht ausreichen würden, da diese nicht wie andere Organisationen unter den Augen des Beobachters sich entwickeln und mit Hülfe des Mikroskopes in ihrer Entwickelung erkannt werden können. Diese einfachen Krystalloïdzellen haben die gleiche Structur und Entwicklungsgeschichte des Amylum über die ich schon »*de cella vitali* 1843« in gleichem Sinne mich ausgesprochen habe. Es sind Bläschen mit einem schichtig abgesonderten Inhalte, in welchen, wenn sie eine bestimmte Gröfse erreicht haben, ein zweites Bläschen als Kern auftritt; beide wachsen gemeinschaftlich weiter, in ihrem Innern mehr des in ihnen enthaltenen Stoffes ablagernd und bei einer bestimmten Gröfse ein drittes Bläschen in dem Centrum erzeugend. Für das Amylum überzeugt man sich am leichtesten von diesen eingeschlossenen eingeschachtelten Bläschen (Zellen), wenn man die Entstehung desselben innerhalb der Chlorophyllbläschen bei den Fadenalgen verfolgt, wo die Entwickelung des endogenen Amylumbläschen leicht zu beobachten ist.

Die zusammengesetzteren Formen der Zellenkrystalloïde d. h. die Zwillinge und Drillinge werden es noch deutlicher machen, dafs weder solche mechanische Niederschläge noch eine auf Elasticität beruhende Ausdehnung der Zellhäute, (die man leider gleichfalls noch heutigen Tages als Ursache der Vergröfserung von Zellen angegeben findet), das Wachsen dieser Krystalloïde veranlafst.

Was zunächst die häufigste Form der Zellen betrifft, die beim ersten Ansehen an die Dotterplatten der Batrachier- und Fisch-Eier erinnert, welche Radlkofer kürzlich als wirkliche Krystalle erkannt hat: so sind allerdings auch hier oft die Kanten und Ecken so scharf, dafs man deren *Winkel* messen könnte; in anderen Fällen, und zwar in den

meisten, sind jedoch diese Kanten und Ecken abgerundet, ohne die geringste Andeutung von Abstumpfungsflächen erkennen zu lassen. Man kann in den meisten Fällen die quadratischen Plättchen nur für krystallähnliche Formen nicht für eigentliche Krystalle halten, auch wenn man die endogenen Zellen bis dahin nicht erkannte (man vergl. Taf. II, Fig. 15).

Lassen nun schon die einfachen quadratischen Täfelchen der Vermuthung Raum, man habe einen durch *Apposition* entstanden Körper vor sich, so sind die nicht selten vorkommenden Nachahmungen von Zwillings- und Drillings-Krystallen noch mehr geeignet, diesen Glauben entstehen zu lassen, wenn man sich nicht schon von dem Vorhandenseyn der endogenen Zellen und deren aufeinanderfolgendes Entstehen überzeugt hat.

Mit dem Erkennen dieser Letzteren und ihrer für alle Zellen allgemein gültigen Entstehungsweise ist indessen jeder Gedanke an die anorganische Wachsthumsweise abgeschnitten.

Entsprechend nämlich der einen oder den zweien endogenen Zellen, die sich ohne Ausnahme in den gröfsten vollständig ausgewachsenen Tafelzellen finden, wachsen diese letzteren, während sie sich in der ursprünglich vorherrschenden Dimension vergröfsern, auch von dem Mittelpunkte und der der einen ungleichen Axe entsprechenden Mittellinie, parallel einer der beiden gleichen Axen plattenförmig aus (man vergl. Fig. 17 Taf. II). Diefs Auswachsen der Kernzelle über die Oberfläche der Zelle hinaus findet entweder nur an einer der beiden grofsen Flächen der Tafel oder, wie gewöhnlich, correspondirend an den beiden gegenüberliegenden Flächen, symmetrisch statt, so dafs die ursprünglich einfache Tafel endlich von einer zweiten ihr gleichen rechtwinklig, Harmatom ähnlich durchwachsen ist. Auch in einem Winkel von etwa 60° Staurolith ähnlich, kommen Durchwachsungen vor, welchen beiden um 60° divergirenden Platten sich meistens die dritte, Weifsbleierz ähnlich: hinzugesellt, während der dem regulären Systeme entsprechende, auch beim Harmatome beobachtete, Drilling, hex-

vorgebracht durch die plattenförmige Ausdehnung der dritten endogenen Zelle im Zwillingscentrum, parallel der Ebene der einen ungleichen Axe, seltener vorkommt, aber gleichfalls wiederholt beobachtet wurde.

So überraschend und seltsam nun auch diese Pseudomorphosen von Pflanzenzellen im ersten Augenblick erscheinen, so giebt es doch Formen unter den Elementarorganen des Pflanzengewebes, die einigermafsen an dieselben erinnern: ich meine die sternförmigen Plattenzellen, die in den Scheidewänden der gewöhnlich für Lücken, d. h. für grofse Zwischenzellräume, gehaltenen Saftkanäle der Monokotylen, besonders der Juncaceen, so wie der wirklichen Sternzellen, die das Mark mancher Binsen bilden, doch sind bei diesen Zellenformen die Auswüchse nicht plattenförmig, sondern cylindrisch und die fast mathematisch genau abgemessene Stellung der Platten ist in den Armen der Sternzellen nicht vorhanden.

VI. *Notiz über die elektrische Leitungsfähigkeit des Goldes; von Dr. A. Matthiefsen in London.*

Die Werthe für die elektrische Leitungsfähigkeit des reinen Goldes, welche ich in meiner Abhandlung über die Leitungsfähigkeit der Metalle [1]) früher angegeben habe, sind nicht ganz genau, indem das Gold aus irgend einem Grunde nicht vollkommen rein gewesen seyn kann. Obgleich es von Dr. Meyboom mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt worden war, so hat es wahrscheinlich der Drahtzieher in einem Tiegel geschmolzen, welcher zuvor zu einem anderen Zweck gedient hatte, und da nur etwa 3 bis 4 Grm. gereinigt wurden, so konnte auch schon eine geringe Menge von Ver-

1) Diese Ann. Bd. 103, S. 428.

unreinigung den Unterschied hervorrufen, welchen ich jetzt gefunden habe.

Meine früher gefundenen Werthe erschienen damals im Vergleich zu denen anderer Beobachter sehr niedrig, und es wurden die höheren Werthe dem Umstande zugeschrieben, dafs das Gold noch Spuren von Silber enthalten habe. Meine Versuche indessen, die ich mit Legirungen angestellt habe, zeigen, dafs im Gegentheil die meisten der Gold-Silber-Legirungen die Elektricität schlechter leiten, als das reine Gold, und dafs in der That nur die Legirungen, welche weniger als zwei Gewichts-Procent Gold enthalten, eine höhere Leitungsfähigkeit als reines Gold besitzen.

Chemisch reines Gold wurde auf folgende Weise bereitet: das käuflich reine Gold der Affineure wurde in Königswasser gelöst, mit Algarothpulver niedergeschlagen, successive mit Salpetersäure und Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen, in Königswasser wieder aufgelöst, mit schwefliger Säure gefällt, abwechselnd mit kochender Salpetersäure und Salzsäure ausgewaschen, und unter Salpeter in einer Muffel geschmolzen. Das nach diesem Verfahren gereinigte Gold gab, verglichen mit Silber = 100 bei 0° C., eine Leitungsfähigkeit von:

1) 73,57 bei 19°,0. 2) 72,10 bei 19°,1. 3) 72,37 bei 19°,8.
Mittel: 72,68 bei 19°,3.

Eine andere Probe, in derselben Weise gereinigt, gab:

1) 72,80 bei 23°,0. 2) 73,42 bei 23°,8. 3) 73,02 bei 23°,1.
Mittel: 73,08 bei 23°,3.

Eine dritte Probe, dargestellt durch Niederschlagen einer sehr verdünnten Goldlösung mit Eisenvitriol, Auswaschen mit Salzsäure und Schmelzen mit etwas kohlensaurem Natron gab:

1) 73,62 bei 14°,2 2) 72,90 bei 13°,5.
Mittel: 73,26 bei 13°,8.

Mittel der acht Bestimmungen: **72,98** bei **19°,4**.

Das sogenannte *proof-gold* der Affineure ergab folgende Resultate:

1) 65,57 bei 23°,1. 2) 64,25 bei 23°,1. 3) 65,92 bei 23°,1.

Zum Schlufs gebe ich ein Verzeichnifs der Werthe, wie sie von den verschiedenen Beobachtern gefunden worden sind; Silber = 100.

Riefs[1])	Lenz[2])	Edm. Becquerel[3])	H. Davy[2])
59	58,5	64,9	67

Christie[2])	Harris[2])	Matthiefsen.	
73	66,6	55,19	72,98

Betrachtet man diese Werthe, so findet man, dafs sie alle, mit Ausnahme des von Christie, zu niedrig sind; es entsprechen den gefundenen Zahlen folgende Gold-Silber-Legirungen:

Legirung von 99,4 Gewichtstheilen Gold mit 0,6 Theilen Silber leitet 59,

Legirung von 99,7 Gewichtstheilen Gold mit 0,3 Theilen Silber leitet 66.

Das *proof-gold* der Affineure, welches die Zahl 65,25 gab, entspricht also auch einer Legirung, die etwa 0,3 Gewichts-Procent Silber enthält, und in der That mag dasselbe auch gewöhnlich 0,5 bis 0,3 Gewichts-Proc. Silber enthalten.

Es ist selbstverständlich, dafs die in meiner Abhandlung über die thermo-elektrische Reihe (diese Ann. Bd. 103, S. 414) für das reine Gold angegebene Zahl nicht richtig seyn kann, da zu den Versuchen das gleiche Gold, als bei Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit, gedient hatte.

1) Diese Ann. Bd. 45, S. 20.
2) Gmelin, Bd. 1, S. 289.
3) *Ann. de chim. et. phys. T.* 17, *p.* 242.

VII. *Ueber die Ausheilung verstümmelter oder im Wachsen behindert gewesener Krystalle, mit vorzugsweiser Berücksichtigung des Quarzes* [1]; *von Dr. F. Scharff in Frankfurt a. M.*

Im Jahrgang 1856 Bd. 99 dieser geschätzten Zeitschrift befindet sich ein Aufsatz von Hrn. Bergmeister Websky, betitelt: »Ueber einige Flächen am Quarze.« Nachdem der Autor im Eingange und S. 310 hervorgehoben, dafs er besonders Krystalle studirt habe, welche als Bruchstücke gröfserer Individuen, durch eine weitere Fortbildung des Krystalls auf seiner Lagerstätte, die Krystallform herzustellen im Begriff gewesen, (»in das Verhältnifs zur Krystallform eingetreten seyen«) dafs an solchen Krystallen das Vorkommen stumpfer Trapezoëderflächen am häufigsten beobachtet werde, gedenkt er weiter auf S. 300 sqq. der merkwürdigen Quarze von Guttannen, welche zum Theil in ein System runder, konischer Zapfen ausgehen, schimmernd nach gewissen Richtungen. Bei Gelegenheit einer wissenschaftlichen Arbeit über den Quarz untersuchte ich auch einen nicht unbedeutenden Vorrath solcher mifsbildeten Krystalle und griff auf die vortreffliche Abhandlung von Jordan zurück, welche bereits im Jahre 1842 in Müller's Archiv veröffentlicht, den Mineralogen nur wenig bekannt worden ist. Jordan beobachtete, dafs bei verstümmelten Alaunkrystallen, nach dem Wiedereinhängen in die Salzlösung, neben dem äufseren Fortwachsen, eine Wiederherstellung der abgeschnittenen Theile stattfinde. Diese aber sey eine übereilte, unvollständige, weniger durchsichtige; sie sey mit der Weise wie der Bau der Krystalle gewöhnlich gedeutet werde, nicht in Uebereinstimmung zu bringen, ein gestaltendes Princip müsse im Krystalle fortwirken, ein erhaltendes, nährendes und heilendes. Jordan hob auch das Auf-

1) Nach einem Vortrage, welcher am 8. Jan. 1860 im deutschen Hochstifte gehalten worden.

treten von secundären Formen während der Heilung hervor, ohne aber besonderes Gewicht darauf zu legen. Diefs that über ein Jahrzehnt später Dr. H. Marbach, welcher der Pariser Academie durch Biot eine Abhandlung über das Wachsen der Krystalle und die Ursache der Veränderungen ihrer secundären Formen überreichen liefs. Bei dieser Gelegenheit äufserten sich Pasteur und Sénarmont über diefs auffallende Auftreten von Secundärflächen während der Herstellung beschädigter Krystalle. Sie glaubten, dafs die Art und Weise des Wachsens eine andere sey an den abgebrochenen Theilen, eine andere an den gesunden. Sénarmont insbesondere suchte die Lösung des Räthsels, inwiefern eine Abhängigkeit zwischen der Wachsthumsweise der Krystalle, und der Natur ihrer secundären Flächen bestehe, in einem Resultat mehrerer coëxistirenden Kräfte; er denkt an unbekannte Einflüsse z. B. der Zusammensetzung der Mutterlauge. Gesetze und eine gemeinsame Regel seyen aber nicht zu entdecken.

Wenn es gelingen soll, Licht in diefs Räthsel zu bringen, so kann diefs nur auf dem Wege eines gewissenhafteren Studiums des Krystallbaues überhaupt geschehen. Der Weg, den Werner uns gezeigt, ist wieder zu verfolgen als der einzige, der zum Ziele führt. *Die äufseren Kennzeichen* der Krystalle sind zu beachten, an ihnen ist der Bau des Krystalls zu studiren. Mathematik und Optik werden zuletzt die Probe für die Richtigkeit der Lösung aufzustellen haben. So geistreich und schön gedacht auch die Hypothesen der Atomistiker und Dynamiker sind, so stofsen sie doch überall, so namentlich bei der Ausscheidung der Krystalle, auf Unwahrscheinlichkeiten und auf Widersprüche; darum wird es am besten seyn, die Hypothesen ganz zur Seite zu lassen und ohne jede vorgefafste Meinung nur den Thatsachen zu folgen, die sich uns aufdrängen.

Die Alaunkrystalle, welche Dr. Jordan beschrieben hat, zeigen uns nicht blofs auf der Stümmelfläche des Krystalls ein ungewöhnliches Schaffen und ein Auftreten von secundären Flächen an den zur Ausheilung sich erhebenden

Gipfeln: auch auf den äufseren Flächen des Gesammtkrystalls findet sich ein solches. Diese sind vorzugsweise in der Nähe je zweier Kanten (Gipfelkanten, wenn die durchschnittene Axe als Hauptaxe angenommen wird), und zwar von diesen ausgehend, erfüllt und geglättet; der mittlere Flächenraum ist besonders bei der dritten Kante vertieft. Dorthin sind Strahlen gerichtet, lanzenförmige, welche sich von den bauenden Kanten her erreichen, überdecken, durchdringen oder durchweben. Hier sehen wir wie der Krystall baut, weil es in Uebereilung und gleichsam haufenweise geschieht. In der Regel baut der Krystall zwar langsamer und uns unmerklich, aber die Art und Weise des Bauens wird gewifs dieselbe seyn vor und nach einer Störung. Vielleicht können wir, wie an dem Alaun, so auch an dem Quarze weitere bezügliche Thatsachen auffinden; vielleicht gelingt es damit wesentliche Unterscheidungsmerkmale für die verschiedenen Arten des Quarzes festzustellen. Seit Jahren bin ich bemüht eine Sammlung von verkrüppelten und mifsbildeten Krystallen zu schaffen, ein wahres Spital, nicht um zu heilen, — die Krystalle heilen sich selbst, — sondern zum Studiren, um zu lernen, wie der Krystall heilt, und damit zugleich wie er baut.

Wer den Quarz aufmerksam beobachtet, wird, besonders bei der Heilung gestörter Flächen, eine zwiefache Bildungsrichtung oder vortretende Thätigkeit auffinden können: einmal geht eine solche von der Hauptaxe etwa senkrecht auf die Flächen *P*, sie zeigt sich äufserlich in dem Vortreten von kleinen Krystallköpfen auf denselben: dann aber ziehen auch feine Lagen von den Gipfelkanten aus über die Flächen *P* hin; es bildet sich Blatt über Blatt, deutlich manchmal mit dem blofsen Auge zu sehen. Freilich bleibt es dunkel wie diese Blättchen wieder sich bilden, und wie sie untereinander sich verbinden und verwachsen, so dafs der Bruch des Krystalls als muschlich sich zeigt.

Lange habe ich mich bemüht den Unterschied, welchen man gewöhnlich zwischen dem gemeinen Quarz und dem

Bergkrystalle macht, aus und in dem Vorherrschen der einen oder der anderen Bildungsrichtung zu erklären, ohne damit zu einem klaren Abschlusse zu gelangen, bis endlich Dr. Volger mir rieth, diese ganze Unterscheidung zur Seite zu lassen und eine bestimmtere zu suchen. So habe ich es unternommen, aus der Art und Weise wie der Krystall seine Heilung herstellt, auf die verschiedene Art der Quarze selbst einen Schlufs zu ziehen. In dieser Beziehung möchten zu sondern seyn:

1. Die Quarze des Taunus besonders von Usingen und Griedel; sie sind höchst wahrscheinlich zusammenzustellen mit denen von Meissau, welche Haidinger beschreibt. Bei Störungen dieser Krystalle treten kleine Köpfchen $P.\infty P$ vollständig und scharf begränzt aus der lückenhaften, zusammengeknickten Gesammtfläche P, aus dem unregelmäfsig gebauten Prisma aber $\infty P.P$ hervor, ohne weitere Secundärflächen. Die Gipfelkanten $P:P$ sind am sorgfältigsten ausgebildet, die Flächen daselbst geglättet. Bei einem Querschnitt senkrecht auf die Hauptaxe zeigt sich oft eine milchige Streifung, welche von den Kanten eines sechsseitigen Kerns aus, etwa rechtwinklich nach den äufseren Pyramidalflächen des Krystalls, hinzieht, und in welcher unzählige kleine Flächen P geordnet und zusammengereiht erscheinen. Zwischen diesen Faser- oder Stengelbündeln liegen an den sechs Krystallecken dunkel gefärbte Keile oder Zwickel (wie die Ausschnitte von Haidinger bezeichnet worden sind), welche gegen das Licht gehalten durchsichtig und heller als die streifige Bildung sich darstellen. Solche Krystalle sind auffallend leicht zu spalten parallel einer Fläche P, aber die Spaltfläche geht in den Zwickeln oder Ausschnitten in muschligen Bruch über.

Es fehlt mir an hinreichendem Material, um untersuchen zu können, ob hieher auch die Freiberger drusigen Quarze gehören, welche bei Auflagerung von Eisenkies die Nachbarschaft der Pyramidalflächen zwar geglättet haben, den inneren Raum der Flächen aber mosaikartig, theils vortre-

ten, theils zurücksinken lassen. Das Gleiche gilt von den sogenannten »Durchkreuzungszwillingen« von den Faröerinseln und von Oberstein.

2. Die Quarze von Schemnitz, welche besonders durch Auflagerung einer dicken Kruste von Bitterspath, Kalkspath, oder von jetzt malachitischen Resten eine Störung erfuhren. Bei ihnen ist vor Allem der skelettartige Aufbau und das säulige Aufstreben bemerkenswerth. Oft sind nur die Richtungen der Axen und die Kanten körperlich ausgefüllt, dermittlere Theil der Flächen ist leer oder es zeigt sich daselbst ein Aufschichten von Blättern in der Richtung von *P*. Zuweilen zieht sich der leere Raum von *R* durch die Kante $R : \infty R$ nach dem Prisma herab. Die äufsere Gestalt scheint stets $P . \infty P$ zu seyn, allein auf der Pyramide tritt $-R$ oft mikroskopisch klein zurück; die Prismenfläche unterhalb $+R$ steigt in solchen Fällen treppig zu diesem hinauf. Die an dem Prisma anliegenden Winkel der Flächen *P* sind manchmal in deutlicher Blätterbildung abgerundet. Diesen Quarzen ist die Taubenhausform eigen, andererseits aber auch durch das Abstreben säuliger Theile eine Ruthenform, eine Verästelung, in welcher aber die Gesammtgestalt des Quarzes festgehalten wird. Von Einschlüssen gehören hierher die sogenannten Wassertropfen oder Luftbläschen, welche besonders häufig auf Elba, auch im oberen Wallis und in den Tyroler Alpen beim Pfitscher Joche gefunden werden [1]). Hieher dürfte wohl der gestörte Krystall von Pregatten zu rechnen seyn, welcher in den Annalen 1856 Bd. 97 beschrieben, in Fig. 13 Taf. V dargestellt ist. Ob die merkwürdigen Krystalle von Zinnwald hieher gehören, bleibt zweifelhaft. Diese schon von Breithaupt beobachtet, von Innen heraus zersprengt, — wie Söchting wohl mit Recht vermuthet — durch Glimmer, haben auch äufserlich kleinere, säulige Krystalle aufgelagert, aber diese nicht in paralleler Axenstellung oder das Prisma convex wie bei dem Amethyste

1) Vergl die Abhandlung über den Quarz, in d. Abh. der Senkenberg. Ges. Bd. III, S. 9, Fig. 8 und 12.

von Porkura, sondern das Prisma concav, beide Pyramiden nach aufsen abgewendet vom Stammkrystall.

3. Die Quarze des Maderanerthals, bei weitem die reichste Fundstätte zum Studium der Fortbildung der Krystalle. Die Störung war hier hauptsächlich durch Kalkspathtafeln verursacht worden. Nach Wegführung oder nach Umwandlung derselben erfolgte eine Ergänzung des Krystalls, ein Durchwachsen des Sagenitnetzes, ein Umhüllen des Amianthfeldes, ein Ueberkleiden der Helminthaufen. Bei den Krystallen aus dem Dauphiné verursachte eine äufserlich aufgelagerte kieselige Substanz, aus welcher kleine Quarze sich entwickeln, die Störungen. Diese Art zeigt die mannigfachsten secundären Flächen, neben $\pm R$ und ∞R besonders $2P2$, $6P\frac{6}{5}$ oder $4P\frac{4}{3}$, $3R$ oder $4R$. Nie treten scharfkantige Köpfchen aus den Flächen P heraus, nur flach gewölbte, abgerundete Formen von Infuln, oft in gröfserer Anzahl, parquetartig. Die Landkartenbildung auf den fortwachsenden Behinderungsflächen ist bei diesen Krystallen allein zu finden. Sie bieten, so z. B. das Vorkommen von Carrara, die reinsten, durchsichtigsten und festesten Krystalle; die muschelige Form des Bruchs ist bei ihnen am gleichmäfsigsten und tiefsten.

Am beachtenswerthesten mögen hier die Krystalle von Guttannen seyn. Websky hebt mit Recht hervor, dafs hier eine Weiterbildung stattgefunden. Tiefe Löcher zeigten noch Spuren von Strahlstein und Pistazit. Diese Löcher, so sagt er weiter, sind mit konischen Zapfen ausgekleidet, welche eine rauhe Oberfläche haben, jedoch nach gewissen Richtungen hin schimmern. Bei diesen Krystalltheilen hört ein jedes Messen auf, eine zugerundete Fläche geht in eine andere über, kaum sind bestimmte Kanten zu bezeichnen. Statt der Gipfelkanten zieht sich in der Richtung $-\frac{1}{2}R$ eine nach unten breiter werdende Fläche hin; diese scheint wieder in ein $2P2$ überzugehen, oder in ein $6P\frac{6}{5}$, selbst das Einspiegeln giebt hier keine Gewifsheit mehr. In der Richtung der Prismenflächen treten eichelartig hie und da kleine ebene, in die Breite gezogene Stellen ∞P aus den

abgerundeten Formen vor; auch die Pyramidalflächen sind oft fetzenhaft erfüllt, nach dem Gipfel zu ausgefasert, oder wie in Tutenformen zusammengestellt, die Spitzen nach oben, gegen die Hauptaxe gerichtet.

Dreifach finden sich die konischen Gestalten gerichtet, theils in der Hauptaxe parallel der Hauptaxe des Gesammtkrystalls, und zwar den Gipfel entweder oben, oder aber nach unten gestellt; theils auch rechtwinklich auf der Hauptaxe des Stammkrystalls. In diesen drei Richtungen scheinen die Kegel sich öfter förmlich zu durchdringen, oder in einander zu wachsen; Websky beschreibt die Fläche $-\frac{1}{2}R$ als ganz rauh und mit stachligen Zapfen bedeckt, die Oberfläche der konischen Zapfen als rauh, jedoch nach gewissen Richtungen hin schimmernd. Am seltensten ist die dritte, die horizontale Lagerung der Kegel zu beobachten, wenn diese nicht überhaupt nur als Zusammenstellung eines oberen und eines unteren Kegels anzusehen wäre. In dieser Weise aber bilden sie zuweilen eine zahnige Kante des Prisma $\infty P : \infty P$. Die Zähne sind nach der Kante hin gerichtet zugespitzt, die sie bildenden gewölbten Flächen ziehen sich zum Theil weit in die Prismenfläche rinnenartig hinein, in der Richtung der Prismenstreifung.

Es scheint dafs die Färbung der Quarze durch den Bau derselben wesentlich bedingt sey. Die schöne blaue Farbe, so sagt mit Recht Quenstedt, mufs man wohl als das wesentlichste Kennzeichen der Amethyste ansehen. Andere Handbücher der Mineralogie geben für den Quarz alle möglichen Farben an, nur nicht das Violblau, welches allein dem Amethyste vorbehalten bleibt. Sehen wir uns im Bereiche der Quarze um, so finden wir die Amethyste vorzugsweise in der oben beschriebenen zweiten Art, bei den Schemnitzer Quarzen. Die meisten derselben haben einen blafs röthlichen Anflug, die tiefere Färbung ist, gewöhnlich unregelmäfsig vertheilt, in dem Gipfel oder den Gipfelkanten vorherrschend. Die verästelten Krystalle sind zwar bei dem Schemnitzer Vorkommen zum Theil weifs, in Porkura, Siebenbürgen, dagegen tief purpurfarben. Die Tau-

benhausformen von Schemnitz sind meist blafsviolett, diejenigen von Oberwallis, vom Baikalsee, von der Alp Schwarzenstein in Tyrol, und der Ober-Pfalz (Hörlberg), sind fleckig, aber tiefer gefärbt. Vielleicht der schönste Oberwalliser Amethyst befindet sich in der Hessenbergischen Sammlung; er stammt vom Caplan Meyer in Andermatt. Die dreifach nach der einen, doppelt nach der andern Seite gegipfelte Krystallgruppe, sitzt in paralleler Axenrichtung auf graugefärbtem Bergkrystalle; hie und da erkennt man gesonderte Blätterbildung, auf welche auch zwei schöne Wasserblasen hinweisen.

Auffallend ist es, dafs bei dem dritten Vorkommen des Quarzes, unter den Krystallen des Maderanerthales, die Amethystfarbe nicht vorkommt, dagegen sehr häufig die braune und schwarze Farbe der Rauchquarze und der Morione. Die schönsten Krystalle dieser Art finden sich am Crispalt, am Thierberge und auf der Strahleck, meist mit grofsen Flächen $2P2 . 4P\frac{4}{3}$ und $6P\frac{6}{5}$. Wo in anderen Krystallen Reste von Eisen- oder von Kupferkies eingewachsen sind, da zeigt sich die gelbe Ockerfarbe. Auf Krystallen von Oisans hat sie ganze Drusen äufserlich überzogen.

Die erstgenannte Art der Quarze bleibt noch näher zu untersuchen, ihre Gränze festzustellen. Es fragt sich ob hierher alles, was man gewöhnlich als gemeinen Quarz bezeichnet, zu rechnen sey, namentlich also die Quarzdrusen der Erzgänge und der Melaphyre. Die Krystalle des Taunus selbst haben, besonders in den Eisengruben von Griedel, eine rauhgraue Färbung; in Königstein sind sie nicht selten schmutzig röthlich grau. Die gleiche Farbe haben meist die Drusen von Oberstein, daselbst findet sich aber auch sehr schöner blasser und tief gefärbter Amethyst, oft in Eisenkiesel oder in Rauchquarz übergehend. Das schöne dunkle Schwarz zeigt sich gewöhnlich wo Zinnober ein- und überwachsen ist.

Bei zweien gröfseren violettgefärbten Pyramiden von Oberstein habe ich eine schmale langgestreifte Fläche ge-

funden, welche $2P2$ seyn könnte (?), im Uebrigen aber stets nur P und ∞P. Die Infulbildung tritt an gröfseren Krystallen oft in überraschender Schärfe auf, zuweilen auch in abgerundeten Formen, als Zitzenbildung. Der Bruch ist ein muschlicher, aber er scheint flacher zu seyn als bei den Maderaner Krystallen. Auch die Amethyste von Brasilien, welche meist nur in abgebrochenen Köpfen zu uns herüberkommen, wären noch mit dem Obersteiner Vorkommen zu vergleichen, und die gestörte Bildung der grünen Krystalle von Traversella zu untersuchen; zuletzt auch die Veranlassung des nicht selten vorwiegenden Auftretens der steileren Rhomboëder von Airolo, von Oberwallis und vom Simplon.

So zeigt sich auch hier wie bei den künstlich hergestellten Krystallen, welche verstümmelt, in der Mutterlauge mit übereilter Ergänzung die Weise des Bauens offen legen, dafs die Secundärflächen, insbesondere beim Quarze, die sogenannte Fläche $-\frac{1}{2}R$, blofs einen unvollendeten Zustand darstellen, einen Uebergangsbau, und dieser wieder scheint uns eine Andeutung zu geben über die Art, wie der Krystall überhaupt baut, nicht in oberflächlicher Auflagerung, durch irgend welche Kraft, angezogener herbeigeführte Atome oder Molecüle, sondern in weit kunstvollerer Vertheilung, Verschränkung und Verwebung der den Krystall bildenden Theile. Mit ziemlicher Sicherheit kann wohl aus der Art wie die Krystalle von Guttannen sich ausheilen, geschlossen werden, dafs die Krystallbildung nicht nothwendig in geradliniger Richtung erfolgen müsse, wenn auch das Resultat schliefslich stets gerade Kanten und Flächen darstelle, dafs die abgerundeten Flächen und geschwungenen Formen der Krystalle mit der Vollendung des Krystallbaus verschwinden müssen, und dafs eine Figur wie sie unter No. 24 von Websky ideell reconstruirt ist, in der Wirklichkeit schwerlich vorkommen wird.

VIII. *Ueber unipolare Reizung;*
von Julius Budge, Professor in Greifswald.

Nachdem ich vor einiger Zeit Versuche über Reizungserscheinungen an offenen Inductionskreisen gemacht hatte (s. diese Annalen 1859, S. 482), war es mir interessant, zu erfahren, ob auch durch den constanten Strom ähnliche Phänomene sich darbieten, wenn man bedeutende Stärke anwenden kann. Bekanntlich wurde schon von J. Gassiot (diese Ann. Bd. 65, S. 476) eine Batterie von 3520 Plattenpaaren, welche mittelst Regenwassers geladen waren, zu diesem Zwecke gebraucht und bei offener Säule zeigten sich galvanische Wirkungen. Kürzlich war eine vortreffliche Gelegenheit zu solchen Beobachtungen geboten, indem auf der Universität Kharkoff in Rufsland eine Batterie zon 1000 Grove'schen Elementen aufgestellt war und zu Versuchen benutzt werden sollte. Ich bat Hrn. Prof. Lapchine, einige Fragen, welche ich vorlegte, zu prüfen, welches er bereitwillig zu thun die Güte hatte. Er theilte mir mit, dafs wenn *ein* Pol auf die Haut des Gesichts, der Lippe, der Finger oder auf die Zunge gebracht wurde, ein schwach stechendes Gefühl entstand. Der Geschmack des Kupferstreifens war etwas säuerlich. Diese Wirkungen traten aber nur dann ein, wenn der andere Pol zur Erde abgeleitet war, nicht wenn er auf der Porcellanplatte des Tisches isolirt lag. Gebrauchte er unipolar eine runde metallische Bürste, so brachte dieselbe ein schmerzhaftes Gefühl und rothe Flecken hervor, welche mehrere Tage zu sehen waren.

Auf feuchte Haut war die Wirkung stärker, als auf trockne, also umgekehrt, als wenn man den inducirten Strom gebraucht, wie ich an dem angeführten Orte gezeigt habe. Auch war die Wirkung an dem *einen* Pole der *Batterie* schwächer bei einiger Entfernung des Drahtes von

der Haut, wie bei gröfster Nähe. Auf den Schenkelnerven des Frosches angewendet, entstanden durch die unipolare Reizung bedeutende Zuckungen.

IX. *Ueber eine fluorescirende Flüssigkeit aus der Wurzelrinde von Rhamnus frangula; vom Fürsten Salm-Horstmar.*

Bei der Untersuchung der in der Wurzelrinde von Rhamnus frangula enthaltenen verschiedenen Farbestoffe, erhielt ich zufällig eine ätherische Lösung mit schön grünlich blauer Fluorescenz auf folgende Weise.

Die Wurzelrinde wurde mit Alkohol von 85 Proc. extrasirt, das Extract im Platintiegel im Wasserbade eingetrocknet, auf ein Sandbad gestellt, der Tiegel mit einem Blättchen Filtrirpapier bedeckt, darauf eine Glasscheibe gelegt, die einen Becher mit Eiswasser trug und das Sandbad eine Stunde auf 150° C. erhitzt, wodurch sich eine Menge Krystalle von Rhamnoxanthin an dem Papier sublimirt hatten. Die Krystalle wurden abgenommen vom Papier und das, was das Papier jetzt noch gelb färbte, durch Aether ausgezogen. Die dadurch erhaltene gelbe Flüssigkeit zeigte direct keine Fluorescenz, nur im Kegel des Brennglases war die Fluorescenz sichtbar. Als aber zufällig bei einer zweiten Darstellung feines weifses *Schreibpapier* anstatt des Filtrirpapiers genommen wurde, gab das von den Krystallen befreite, fast chromgelb gefärbte Papier einen Auszug mit Aether, der stark *grünlichgelb* fluorescirte, sowohl im Tageslicht als im Lampenlichte und am lebhaftesten in den violetten Strahlen des Sonnenspectrums. Als dagegen die von dem Schreibpapier abgenommenen Rhamnoxanthin-Krystalle in Aether gelöst wurden, zeigte die Lösung *keine* Spur Fluorescenz, selbst nicht im Lichtkegel der Linse.

Um den Grund zu finden, warum das leimhaltige Schreibpapier obige Fluorescenz so sehr verstärkt hatte, zog ich Filtrirpapier durch eine Lösung von reiner *frischer* Gelatine, trocknete und stellte damit den obigen Versuch an; aber es zeigte der Aetherauszug ebensowenig Fluorescenz wie beim Versuch mit reinem Filtrirpapier. Ebensowenig gelang es mit einem Filtrirpapier das mit einer gekochten Mischung von Gelatina und Alaun planirt war. Nachdem ich aber diese zum Planiren angewandte Mischung vorher durch sehr wenig faulen Käse in den Zustand anfangender Fäulnifs versetzt, und das Filtrirpapier damit planirt hatte, so leistete es bei obigem Sublimationsversuch denselben Dienst wie jenes Schreibpapier, indem der betreffende Aetherauszug dieselbe Fluorescenz entschieden verstärkt zeigte *ohne* Brennglas.

Der Grund liegt also wohl in einer katalytischen Einwirkung jener anfangenden Fäulnifs des Leims auf Rhamnoxantin oder auf einen sich mit demselben verflüchtigenden besonderen Stoff.

Zieht man die Wurzelrinde direct mit Aether aus, so zeigt die orangegelbe Lösung nur kaum eine Spur von bläulicher Fluorescenz im Lichtkegel des Brennglases. Legt man aber einen Streifen Schreibpapier so hinein, dafs er zwei Zoll aus der Flüssigkeit heraussteht und giebt dem Probirglas eine geneigte Lage, so erscheint nach 24 Stunden eine ziemlich verstärkte Fluorescenz. Das Schreibpapier für sich giebt mit Aether *keine* Spur von Fluorescenz.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs sich das obige gelbe Sublimat, *vorzugsweise* weit stärker an das Schreibpapier ansetzt, als an Filtrirpapier, auch wenn Letzteres mit *frischer* reiner Gelatina planirt ist. Befestigt man nämlich ein Stückchen Schreibpapier auf die innere Fläche des andern Papiers, so zeigt sich dieses Resultat bei gleichen Umständen.

Wird das durch die Sublimation gelb gefärbte Schreibpapier mit Alkohol ausgezogen, so zeigt die gelbe Lösung *keine deutliche* Fluorescenz. Setzt man nun etwas Aether

zu, so erscheint die blaue Fluorescenz im Sonnenlicht deutlich.

Der Aetherauszug aus dem durch obige Sublimation gelb gefärbten reinen *Filtrirpapier*, der wie oben bemerkt nur Spuren von Fluorescenz zeigt, wird durch einen in die Lösung gestellten Streifen Schreibpapier sehr bald lebhaft fluorescirend.

Im Januar 1860.

X. *Ueber das specifische Gewicht des Bleies; von F. Reich.*

(Aus einem vom Hrn. Verf. übersandten Aufsatz im Jahrb. für d. Berg- und Hüttenmann 1860.)

Die abweichenden Angaben von Brisson [1]), Guyton-Morveau [2]), Kupffer [3]), Karsten [4]) und Berzelius [5]) über das specifische Gewicht des Bleies, veranlafsten den Verf. eine neue Bestimmung desselben vorzunehmen.

Ein aus reinem essigsaurem Bleioxyd dargestelltes Blei, in welchem bei Auflösung von mehr als 30 Grm. nur 0,007 Proc. Eisen aufgefunden werden konnte, gab ihm, reducirt auf 0° C., auf die gröfste Dichtigkeit des Wassers und den luftleeren Raum, das spec. Gewicht:

11,3695 und 11,3683

und zwischen Papier breit geschlagen, nach sorgfältig wieder blank gemachter Oberfläche

11,3675.

1) Die spec. Gewichte der Körper; übersetzt von Bleemhof, 8° Leipzig 1795.

2) Gilb. Ann. Bd. 34, S. 214.

3) *Ann. de chim. et phys. T.* 40, *p.* 340.

4) Schweigg. Journ. Bd. 65, S. 413.

5) Lehrbuch; wahrscheinlich aus Musschenbroek's *Introduct. ad phil. nat. T. II. p.* 540 entlehnt.

Wenn man daher das spec. Gewicht des reinen Bleies bei 0° C. gegen Wasser von der gröfsten Dichtigkeit zu

11,370

annimmt, wird man sicherlich nicht viel fehlen.

Zur Reduction der beobachteten specifischen Gewichte diente die Formel:

$$a = R^3 [\gamma q - (q - 1)\alpha]$$

worin: a das wahre spec. Gewicht bei 0° C.; R^3 das Volumen des Körpers bei t° C., wenn das bei 0° C. = 1 gesetzt wird, so dafs, angenommen die lineare Ausdehnung des Bleis von 0° bis 100° C. sey 0,00285, für Blei $R^3 = 1 + \frac{3 . 0{,}00285 . t}{100}$ ist: γ das spec. Gewicht des Wassers bei t° C., dasselbe bei der gröfsten Dichtigkeit = 1 gesetzt; α das spec. Gewicht der Luft gegen Wasser; q das rohe spec. Gewicht des Körpers, gefunden durch Division seines absoluten Gewichts durch seinen Gewichtsverlust in Wasser. Es ist dann auch

$$e = \gamma q - (q - 1)\alpha.$$

Das wahre spec. Gewicht des Körpers bei der Temperatur t° C., vorausgesetzt, dafs die Temperatur bei beiden Wägungen und die des Wassers gleich gewesen sey. α ändert sich bekanntlich mit dem Barometerstande und der Temperatur: man kann es aber, wenn nicht ganz abnorme Verhältnisse obwalten, ohne merklichen Fehler zu 0,0012 annehmen.

Schon Musschenbroek beobachtete, dafs das Blei durch Druck an seiner Dichtigkeit abnehme. Brisson sagt, dafs das Blei durch Hämmern nicht dichter werde, und dafs, wenn er ein Mal dadurch eine Vermehrung von $\frac{1}{718}$ erhalten habe, dieses einigen zurückgebliebenen Höhlungen zuzuschreiben seyn möchte. Specieller beschäftigte sich Guyton-Morveau mit diesem Gegenstande [1]). Er findet, dafs das Blei durch Zusammenpressen, Hämmern, Drahtziehen und Walzen deshalb scheinbar an Dichtigkeit abnehme, weil es wegen seiner Weichheit leicht ausweicht

1) *Gilb. Ann.* Bd. 34, S. 214.

und dabei Risse bekommt. Durch vorsichtiges Pressen in einem Ringe, wobei jedes Ausweichen vermieden wurde, beobachtete er jedoch eine Vermehrung des spec. Gewichts von 11,358 auf 11,388.

Der Verf untersuchte das spec. Gew. eines und desselben unter Walzen ausgestreckten Bleistücks und fand dasselbe bei einem rohen gegossenen Blocke, von welchem die Probe, um Druck zu vermeiden, nicht abgehauen, sondern abgesägt worden,

11,372 bei 24° C., corr. 11,352

von dem mehrfach durch die Walzen gegangenen, doch noch wenig gestreckten Stück

11,376 bei 24°,1 C., corr. 11,358.

Nach dem Auswalzen bis auf $\frac{1}{7}$ Zoll Dicke und vor der Theilung zum Behufe dünneren Auswalzens zu Blech

11,372 bei 24° C., corr. 11,354

von dem $\frac{1}{8}$ Zoll dicken Bleche

11,383 bei 24° C., corr. 11,365.

Es ist daher nur bei dem letzten Auswalzen zu ziemlich dünnem Blech eine geringe, jedoch unzweifelhafte Verdichtung eingetreten.

XI. *Tafel zur Zurückführung der Eigenschwere fester Körper auf 17½° C., nach Stampfer berechnet vom Grafen F. G. Schaffgotsch.*

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	1,04	1,03	1,02	1,01	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
11	0,94	0,93	0,92	0,91	0,90	0,89	0,88	0,87	0,86	0,84
12	0,83	0,82	0,81	0,80	0,78	0,77	0,76	0,75	0,74	0,72
13	0,71	0,70	0,68	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59
14	0,57	0,56	0,54	0,53	0,51	0,50	0,48	0,47	0,45	0,44
15	0,42	0,41	0,39	0,38	0,36	0,34	0,33	0,31	0,30	0,28
16	0,26	0,25	0,23	0,21	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13	0,11
17	0,09	0,07	0,05	0,04	0,02		0,02	0,04	0,05	0,07
18	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
19	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,39	0,41	0,43	0,45	0,47
20	0,49	0,51	0,53	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,67	0,69
21	0,71	0,73	0,75	0,78	0,80	0,82	0,84	0,87	0,89	0,91
22	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03	1,05	1,08	1,10	1,12	1,15
23	1,17	1,20	1,22	1,25	1,27	1,30	1,32	1,34	1,37	1,39
24	1,42	1,44	1,47	1,50	1,52	1,55	1,57	1,60	1,62	1,65
25	1,67									

Erklärung. — Die Zahlen neben den wagrechten Reihen bezeichnen Grade nach Celsius und die Zahlen über den senkrechten Reihen Zehntel eines Grades. Die in Reihen geordneten Zahlen geben an, um wie viele Tausendtheile ihrer selbst eine zwischen 17½° und 25° gefundene Eigenschwere zu erniedrigen und eine zwischen 10° und 17½° gefundene zu erhöhen ist, damit sie für 17½° gelte.

Es sey z. B. für Magnesium bei 10°,1 gefunden 1,735, so giebt die Tafel $1,735 + 0,0017 \times 1,03 = 1,735 + 0,002 = 1,737$ bei 17½°. Aus 21,432, gefunden für Platin bei 24°,9, wird $21,432 - 0,0214 \times 1,65 = 21,432 - 0,035 = 21,397$ bei 17½°.

Die Tafel taugt auch zur Berechnung auf jede andere Temperatur innerhalb 10° und 25°.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstraße 18.

1860. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CIX.

I. *Ueber die Prüfungsmittel des Stromes der leydener Batterie; von P. Riefs.*

(Aus den Monatsber. d. Akad. Januar 1860.)

Im elektrischen Strome unterscheidet man die Elektricitätsmenge, Dichtigkeit, Entladungsdauer, Art der Entladung und Richtung des Stromes. Der Strom der leydener Batterie, vorzugsweise Entladungsstrom genannt, hat vor anderen elektrischen Strömen voraus, dafs zwei dieser Factoren des Stromes einer, von seinen Wirkungen unabhängigen, numerischen Bestimmung fähig sind. Die Elektricitätsmenge wird durch die Anzahl gleichwerthiger Erregungsakte gemessen, welche die Batterie, die Dichtigkeit durch die Anzahl, welche die Flächeneinheit derselben in den elektrischen Zustand versetzt hat. Die Entladung der Batterie geschieht durch ihre Verbindung mit dem Schliefsungsbogen, in welchem der Entladungsstrom durch vielfache Wirkungen merklich wird. Aber die Stärke dieser Wirkungen ist im Allgemeinen nicht gegeben durch die Kenntnifs der Elektricitätsmenge und Dichtigkeit der Batterie, man mufs noch die Dauer und Art der Entladung, in einigen Fällen auch die Richtung des Stromes kennen. Zeit und Art der Entladung sind, bei constanter Elektricitätsmenge und Dichtigkeit, veränderlich mit der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens; sie werden indirect bestimmt durch Beobachtung der Wirkungen des Stromes.

Die hauptsächlichsten Prüfungsmittel des Entladungsstromes bezwecken die Kenntnifs dieser unbekannten Factoren des Stromes und dürfen daher nur solchen Wirkungen entnommen seyn, welche von der Zeit und Art der

Entladung abhangen. Wie selbstverständlich diese Bedingung bei der Wahl solcher Prüfungsmittel auch ist, so ist doch dagegen gefehlt worden, und wir begegnen den wunderlichsten Vorstellungen über die Eigenschaften des Stromes, die nur durch Fehler dieser Art erklärlich werden [1]. Sind Elektricitätsmenge, Dichtigkeit, Dauer und Art der Entladung bekannt geworden, so herrscht über die Wirksamkeit des untersuchten Stromes kein Zweifel, wir können angeben, dafs er eine Magnetnadel ablenken, einen Draht erwärmen, eine Erschütterung verursachen u. s. w. in höherem oder geringerem Grade werde, als ein anderer bekannter Strom. Die verschiedene Abhängigkeit jeder einzelnen Wirkung des Stromes von seinen Factoren läfst aber die Bezeichnung eines stärkeren, schwächeren, unveränderten Stromes so lange ohne bestimmten Sinn, als nicht die Wirkung angegeben wird, die der Strom äufsern soll. Zur Vermeidung der Weitläufigkeit des Ausdruckes ist man übereingekommen, bei den elektrischen Strömen eine bestimmte Wirkung stillschweigend vorauszusetzen. Welche Wirkung vorzugsweise dem Strome zugeschrieben wird; ist an sich völlig gleichgültig, wenn nur die Wirkung von allen Factoren des Stromes abhängig und die Abhängigkeit bekannt ist.

Diese Bedingungen haben genöthigt, bei den verschiedenen Strömen verschiedene Wirkungen vorauszusetzen. Bei dem voltaischen Strome ist diese vorausgesetzte Wirkung die Ablenkung einer dem Schliefsdrahte nahestehenden Magnetnadel, bei dem Strome der leydener Batterie

1) Eins der neuesten Beispiele davon giebt folgende Stelle: »Ein Leitungswiderstand, wie er bei Apparaten vorkommt, welche auf Berührungselektricität gegründet sind, ist (bei der leydener Flasche) nicht vorhanden und jeder Schliefsungsbogen, wenn er nur Leiter der Elektricität und gehörig isolirt ist, wird im Stande seyn, die Entladung zu vermitteln« (Hr. v. Ebner im Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1856. Bd. 21, S. 93). Diese Vorstellung kann nur dadurch entstanden seyn, dafs der Verf. seit lange vorliegende Erfahrungen nicht gekannt, und sich eines Prüfungsmittels des Stromes bedient hat, das vom Leitungswiderstande der leydener Flasche unabhängig ist.

die Erwärmung eines zum Schliefsungsbogen gehörigen unveränderlichen Drahtstückes. Die Bezeichnung eines stärkeren, schwächeren, gleichen voltaischen Stromes (oder Entladungsstromes) hat damit die bestimmte Bedeutung erhalten, dafs eine bestimmte Zusammenstellung der einzelnen Factoren des Stromes, welcher die magnetische Ablenkung (oder Erwärmung) proportional ist, einen gröfseren, kleineren, gleichen Werth gebe. Nur mufs man dieser Bedeutung eingedenk seyn, und nicht auf den Strom Eigenschaften übertragen wollen, die nur seiner Wirkung zugehören.

Gleiche Entladungsströme an und für sich betrachtet, denn von stärkeren und schwächeren kann nicht, nach der obigen Bemerkung die Rede seyn, verlangen eine gleiche Elektricitätsmenge, die mit gleicher Dichtigkeit in derselben Zeit und in derselben Art entladen wird. Die durch Wärmeuntersuchung gewonnene Formel, die das Maafs des Stromes abgiebt, enthält die Elektricitätsmenge, die Dichtigkeit und die Entladungsdauer, insofern sie von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens abhängt, und es wird vorausgesetzt, dafs die Art der Entladung sich nicht ändere. Die Aenderung der Entladungsart, wenn sie nicht durch äufsere Merkmale gegeben wird, kann indirect durch jene Formel angezeigt werden, durch die Abweichung der beobachteten Werthe des Stromes von den berechneten. Diese Abweichung, bei geringer Aenderung der Entladungsart nur durch quantitative Unterschiede gegeben, kann so grofs werden, dafs die Beobachtung eine Abnahme des Stromes zeigt, wo die Formel eine Zunahme fordert, und umgekehrt. Ich habe in einer länger fortgesetzten Untersuchung gezeigt, welch geringe, bisher gänzlich übersehene Umstände die Aenderung der Entladungsart veranlassen, und welche Fehlschlüsse die Nichtbeachtung dieser Aenderung herbeiführen würde, und will eins der vielen Beispiele herausgreifen, das am einfachsten und anschaulichsten diese Fehler aufzeigt. Es wurde eine Batterie entladen durch einen Metalldraht, der an einer Stelle durch Kochsalzlösung un-

terbrochen war; die Batterie wurde in aufeinander folgenden Versuchen immer stärker geladen, so dafs bei jeder folgenden Entladung ihre Elektricitätsmenge und Dichtigkeit gröfser war, als bei der vorangehenden. Die Erwärmung einer Stelle des Schliefsungsdrahts, bei jeder Entladung beobachtet, stieg mit der Verstärkung der Ladung, wie es die Formel verlangt; aber nur bis zur Elektricitätsmenge 16. Bei der nächsten Verstärkung sank die Erwärmung auf ein Drittel ihres Werthes und stieg wiederum in den folgenden Versuchen. So kam es, dafs die Erwärmung fast dieselbe war, die Batterie mochte mit der Elektricitätsmenge 10 oder 18, mit 12 oder 22 geladen worden seyn. Bei Nichtbeachtung des Ganges der Erwärmung und der darin angezeigten Aenderung der Entladungsart, würde man also nach der Beobachtung die Elektricitätsmenge bei zwei Strömen für gleich erklärt haben, bei welchen sie sehr verschieden war. In complicirteren Versuchen ist der Unterschied der Erwärmung je nach der verschiedenen Entladungsart des Stromes noch viel gröfser, und er findet sich auch bei andern Wirkungen des Stromes, namentlich bei der Ablenkung einer Magnetnadel und der chemischen Zersetzung. Diefs ist besonders wichtig in Rücksicht auf die öfter versuchte Vergleichung der Elektricitätsmenge im Strome der voltaischen und der leydener Batterie, eine Vergleichung, die nur als hypothetisch gelten kann, da sie stillschweigend voraussetzt, dafs im voltaischen Strome die Entladungsart genau dieselbe sey, wie im Strome der leydener Batterie, der durch feuchte Leiter verzögert worden ist.

Bei den meisten Versuchen an der leydener Batterie sind Elektricitätsmenge, Dichtigkeit und Richtung des Stromes vor seinem Eintritte bekannt, und das Prüfungsmittel ist auf Zeit und Art der Entladung gerichtet. Da hierbei Fehlgriffe geschehen sind, so werde ich alle benutzten Prüfungsmittel durchgehen und die am ausführlichsten, welche von Zeit und Art der Entladung unabhängig sind. Ueberdiefs ist es nicht überflüssig sich auch während der Dauer

des Stromes über seine Elektricitätsmenge Dichtigkeit und Richtung zu unterrichten. Auch solche Prüfungsmittel sind der Beachtung werth, die kein genaues Maafs, sondern nur eine bestimmte Aenderung eines Factors des Stromes erkennen lassen. Bei dem Dunkel, in das der elektrische Strom gehüllt ist, sind alle vorhandenen Hülfsmittel nützlich, damit eine Prüfung durch eine andere controlirt werden kann. Diesem Zwecke eignet sich jedes Mittel, das von dem Factor des Stromes abhängig ist, den man zu kennen wünscht, und dessen Abhängigkeit genügend bekannt ist. Hiernach dürfte nur ein einziges, aber leider oft benutztes Prüfungsmittel durchaus verwerflich seyn, die Magnetisirung von Eisen- oder Stahl-Nadeln. Wir vernehmen zwar die Sprache dieses Mittels, aber wir verstehen sie nicht.

§. 1. Elongation der Magnetnadel.

Die Magnetnadel erhält durch einen ihr parallel fliefsenden Entladungsstrom keine dauernde Ablenkung, sondern nur eine bestimmte Geschwindigkeit, vermöge welcher sie zu einer momentanen Elongation fortgetrieben wird. Diese Geschwindigkeit, durch die Sehne des Elongationswinkels (Sinus des halben Winkels) gemessen, ist proportional dem Producte der magnetischen Kraft, die dem Schliefsungsdrahte durch die Entladung ertheilt wird, in die Dauer dieser Kraft. Weder der Magnetismus des Schliefsungsdrahtes, noch die Zeit seines Bestehens ist direct bestimmt worden; es konnte aber aus den Versuchen über die Ablenkung selbst geschlossen werden, dafs der Magnetismus proportional der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie ist, dividirt durch den Verzögerungswerth des Schliefsungsbogens (Elektricitätslehre §. 515). Multiplicirt man diesen Bruch mit dem Ausdrucke, der aus Wärmeversuchen für die Zeit der Entladung gefunden worden, so fallen aus dem Producte alle Factoren des Stromes heraus, bis auf die Elektricitätsmenge, wenn man die Art der Entladung constant annimmt. Bei gleicher Art der Entladung mifst die Elongation der Magnetnadel die in dem Strome entladene Elektricitätsmenge, und

giebt durch die Seite, nach der sie stattfindet, die Richtung des Stromes an.

Die Unabhängigkeit der magnetischen Elongation von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens bildet keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem Strome der leydener Batterie und dem der voltaischen Kette, obgleich der letztere, bei gleichbleibender kurzer Dauer der Schliefsung, die Nadel zu einer desto gröfseren Elongation forttreibt, je besser leitend der Schliefsungsbogen ist. Diefs ist eine Folge davon, dafs bei der leydener Batterie die Zeit der Einwirkung des Schliefsungsbogens auf die Magnetnadel nicht in unserm Belieben steht, wie bei der voltaischen Kette. Wird z. B. die magnetische Kraft des Schliefsungsbogens der leydener Batterie durch Verlängerung des Bogens auf die Hälfte gebracht, so wird nothwendig die Zeit der Einwirkung auf die Nadel verdoppelt. Man denke sich die Batterie nach jeder Entladung sogleich wieder geladen, und lasse sie eine bestimmte kurze Zeit geschlossen, so wird die Elongation der Nadel von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens abhängig seyn, weil jetzt die Zeit der Einwirkung auf die Nadel constant, und die magnetische Kraft des Bogens seinem Verzögerungswerthe umgekehrt proportional ist. Diefs ist der Fall der voltaischen Kette, die hiernach als eine nach jeder Entladung sich wieder ladende leydener Batterie betrachtet werden kann, ein Fall der, theoretisch genommen, keinen Unterschied zwischen den Strömen beider Apparate begründet [1]).

1) Es bezeichne q die Elektricitätsmenge, mit der eine Batterie geladen ist, z ihre Entladungszeit, so ist, wenn z' die Schliefsungsdauer der Batterie bedeutet, die Sehne der magnetischen Elongation, nach dem oben angeführten Gesetze, proportional $\frac{q}{z} z'$. Dieser Ausdruck bestimmt die im Texte angegebene Abhängigkeit der magnetischen Elongation von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens, sowohl für den Strom der leydener Batterie, wie für den der voltaischen Kette. Bei der Batterie ist $z' = z$, weil jene nur Einmal geladen ist, und deshalb ist die Elongation vom Schliefsungsbogen unabhängig; bei der Kette, die beliebig oft entladen werden kann, ist die Zeit z' willkührlich, wenn sie nur ver-

Die Benutzung der magnetischen Elongation als Prüfungsmittel für die Elektricitätsmenge des Entladungsstromes verlangt grofse Vorsicht. Der Strom darf nicht so lange dauern, dafs während seines Verlaufes die Nadel sich merklich vom Meridian entfernt hat, weil sonst die Elongation zu grofs wird, und darf dagegen nicht zu kurze Zeit dauern, weil sonst die Nadel zu wenig oder gar nicht abgelenkt wird. Ist daher der Schliefsungsbogen des Stromes metallisch, so darf der Strom nur eine sehr geringe Dichtigkeit besitzen; ist seine Dichtigkeit gröfser, so mufs er durch Einschaltung von feuchten Leitern in die Schliefsung verzögert werden. Dieselbe Ladung der Batterie durch einen unveränderten Schliefsungsbogen entladen, kann je nach der Art der Entladung in einem Theile des Bogens, sehr verschiedene Elongationen der Magnetnadel hervorbringen. Die der Elektricitätsmenge des Stromes nicht entsprechende zu geringe Elongation rührt nicht allein, wie häufig angegeben wird, von dem zufälligen Umstande her, dafs bei den gebräuchlichen Multiplicatoren der Strom einen Theil der Windungen überspringt; sie findet gleichfalls statt, wenn jede Windung von der folgenden durch eine dicke Lage von Guttapercha getrennt, und damit das Ueberspringen der Elektricität verhindert ist. Trotz der beschränkten Anwendbarkeit des betrachteten Prüfungsmittels würde es grofse Dienste leisten können bei den Nebenströmen der Batterie, aber da ist es nicht sicher. Matteucci, Buff und Masson haben Untersuchungen veröffentlicht, nach welchen die Elongation der Nadel bei den Nebenströmen mit Erfolg zu benutzen wäre; mir selbst ist es nicht gelungen, constante unzweideutige Anzeigen zu erhalten.

flossen ist, ehe die Nadel den Meridian verlassen hat. Wird z' constant gesetzt, so ändert sich die Elongation mit dem Schliefsungsbogen. Man sieht ferner, dafs die Gröfse $\frac{g}{z} z'$ die im Batteriestrome entladene Elektricitätsmenge ausdrückt, die im Strome der voltaischen Kette entladene aber nur unter der Voraussetzung, dafs die zu den wiederholten Ladungen der Kette verbrauchte Zeit verschwindend klein sey.

§. 2. Magnetisirung von Eisennadeln.

Eine Eisennadel, sie sey mit mehr oder weniger Kohle verbunden, wird magnetisch durch den Entladungsstrom, mit dessen Bahn sie einen Winkel bildet, und zwar ist ihr Magnetismus desto stärker, je mehr sich dieser Winkel einem rechten nähert, und ein je gröfserer Theil des Schliefsungsdrahtes in die Nähe der Nadel gebracht ist. Umwindet man daher eine Eisen- oder Stahl-Nadel mit einem Drahte in engen Windungen, so hat man ein Mittel, dessen Empfindlichkeit sich beliebig steigern läfst, welches das Daseyn eines elektrischen Stromes anzeigt. Aber mehr nicht. Durch Untersuchung des Magnetismus der Nadel, sey es, dafs man sie schwingen oder eine bewegliche Magnetnadel ablenken läfst, erfährt man Nichts über den Strom, der sie magnetisirt hat. Die Empfindlichkeit des Mittels und die Leichtigkeit seiner Anwendung hat häufig verleitet, es zur Prüfung von elektrischen Strömen anzuwenden, und Marianini hat dazu ein eigenes Instrument unter dem Namen *Rhe-Elektrometer* angegeben [1]), das aus einer mit Draht spiralförmig umwundenen Eisen- oder Stahl-Nadel besteht, die im Kreuz über einer Bussol-Nadel befestigt ist. Ein durch den Draht geschickter elektrischer Strom magnetisirt die Stahlnadel und bringt die Bussol-Nadel zu einer dauernden Ablenkung, die ein Maafs des Stroms abgeben soll. Eine schon damals seit 10 Jahren vorliegende Abhandlung Savary's lehrt aber, dafs diese Ablenkung, weit entfernt, den Strom zu messen, über keinen einzigen seiner Factoren mit Sicherheit entscheiden läfst. Savary's Versuche nämlich, von welchen ein kleiner Theil von mir, ein gröfserer von Hankel mit gleichem Erfolge wiederholt worden ist, haben gelehrt, dafs Ströme, die successiv in einem bestimmten Sinne verändert werden, eine Stahlnadel periodisch stärker und schwächer magnetisiren. Benutzt man z. B. Ströme, deren Elektricitätsmenge und Dichtigkeit fortwährend wächst, oder Ströme, deren Entladungszeit durch Verlängerung ihrer Schliefsung fortwährend zunimmt, so zeigt der Magnetismus der durch sie

1) *Memorie di fisica sperimentale* Modena 1838 *an primo p.* 21.

magnetisirten Nadeln für eine Anzahl auf einander folgender Ströme, theils eine Zunahme, theils eine Abnahme. Häufig tritt dazu noch eine Aenderung der Richtung des Magnetismus, so dafs ein an bestimmter Stelle der Drahtschraube liegendes Ende der Nadel durch einen Strom ein Nordpol, durch den zunächst folgenden ein Südpol wird. Die Ausdehnung dieser Magnetisirungsperioden ist veränderlich mit den Dimensionen und der Beschaffenheit der zu magnetisirenden Nadel, mit den Dimensionen der Batterie und mit der absoluten Elektricitätsmenge ihrer Ladung. Der Einflufs der Beschaffenheit der Nadel läfst sich zum Theil vermeiden, wenn man sich stets derselben Nadel bedient, die nach jedem Versuche durch Glühen unmagnetisch gemacht wird; doch ist damit wenig gewonnen. Magnetisirt man nämlich diese Eine Nadel durch einen unbekannten Strom, so läfst sich aus ihrem Magnetismus nicht bestimmen, ob der Strom eine gröfsere oder geringere Elektricitätsmenge oder Dichtigkeit besessen habe, als ein bekannter Strom, ob er längere oder kürzere Zeit gedauert habe, ob er mit ihm gleichgerichtet oder ihm entgegengerichtet sey. Es ist dagegen bemerkt worden, dafs die Versuche Savary's und seiner Nachfolger, aus welchen diese Unbestimmtheit der Anzeige folgt, mit Nadeln von geringen Dimensionen angestellt worden sind. Ich habe mich aber überzeugt, dafs gröfsere Nadeln, wie sie zum *Rhe-Elektrometer* gebraucht werden, keine bestimmtere Sprache reden in Bezug auf Elektricitätsmenge, Dichtigkeit und Entladungsdauer des Stromes; nur in Rücksicht auf die Richtung des Stromes sind solche Nadeln weniger unzuverlässig. Aber sicher sind sie auch darin nicht. Masson hat vor Kurzem behauptet, dafs bei der Anzeige der Richtung von Nebenströmen das *Rhe-Elektrometer* vollkommen sicher sey (*Ann. de phys. et chim. avril* 1858), wogegen der folgende Versuch entschieden spricht.

Ich habe vor langer Zeit angegeben, dafs die Magnetisirung durch den secundären Strom stets ihre Richtung ändert, wenn in den Hauptschliefsungsbogen ein langer schlecht-

leitender Draht eingeschaltet wird. Die Versuche waren an feinen kurzen Nähnadeln angestellt worden (Pogg. Ann. Bd. 47, S. 64); sie sind jetzt mit Nadeln aus weichem englischem Gufsstahl wiederholt worden, die fast 3 Zoll ($34\frac{1}{6}$ par. Linie) lang, $\frac{7}{12}$ Linie dick waren. Es wurden vier solche Nadeln gebraucht, die in eine Glasröhre und mit derselben in eine Drahtschraube gebracht wurden, welche $6\frac{1}{6}$ Zoll lang, $2\frac{1}{6}$ Linie weit, aus einem mit Seide besponnenen, 100 Zoll langen, $\frac{3}{8}$ Linie dicken Kupferdraht, schraubenrecht gewunden war. Diese Drahtschraube wurde nebst einem elektrischen Thermometer in die, ganz aus Kupferdraht bestehende, Nebenschliefsung einer Batterie eingeschaltet, deren Hauptschliefsung aus gutleitenden Stücken zusammengesetzt war. Die durch den secundären Strom magnetisirte Nadel wurde an einer Bussole geprüft, die Richtung ihres Magnetismus als positiv bezeichnet, wenn ein Nordpol dem Ende der Drahtschraube entsprach, an dem der Nebenstrom bei gleicher Richtung mit dem Hauptstrom, austrat. Ich erhielt bei gleicher Ladung der Batterie die folgenden Erwärmungen des Thermometers und Ablenkungen der Bussole durch die magnetisirte Nadel.

In der Hauptschliefsung		In der Nebenschliefsung	
		Erwärmung	Ablenkung d. Bussole
keine Einschaltung		40,0	+ 10°
		40,3	+ 8,3
Platindraht 0‴,80554 dick	4,9 Fufs lang	2,0	— 11,5
	103,6	1,0	— 15,5

Die Verlängerungen des Hauptdrahtes durch Platindrähte, welche die Erwärmung durch den Nebenstrom so bedeutend verminderten, verstärkten nicht nur den, durch denselben Strom erregten Magnetismus von Stahlnadeln, sondern kehrten auch ihre magnetische Richtung um. Diese Erfolge, wenn auch natürlich nicht in den absoluten Werthen der Ablenkung, sind vollkommen sicher. Da hier kein Grund vorhanden ist für eine veränderte Richtung des Nebenstromes selbst, so kann hierin nur eins der Räthsel der Magne-

tisirung erkannt werden, wie sie bei Anwendung von Haupt- und Neben-Strömen so häufig vorgekommen sind. Ehe diese Räthsel nicht ihre Lösung erhalten haben, wird die Anwendung der Magnetisirung zur Prüfung elektrischer Ströme nicht gestattet seyn.

§. 3. Schlagweite.

Die gröfste Entfernnng, welche in freier Luft der Funke überspringt, der die Entladung der Batterie herbeiführt, ist der mittleren Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie proportional, die gröfste Entfernung in Luft, durch welche der Strom im Schliefsungsbogen übergeht, dem Quadrate dieser Dichtigkeit. Oder, wie man diese Erfahrungen kurz ausdrückt, die Schlagweite der ruhenden Elektricität ist proportional der Dichtigkeit, die der bewegten Elektricität dem Quadrate der Dichtigkeit in der Batterie (Elektricitätslehre §. 805). Ich habe vor langer Zeit gezeigt, dafs die Schlagweite der ruhenden Elektricität unabhängig von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens ist, und es war nicht zu zweifeln, dafs diese Unabhängigkeit auch für die Schlagweite bewegter Elektricität statt habe. Die folgenden Versuche bestätigen diefs vollkommen.

Es wurde an einer Batterie von 3 Flaschen, jede von 2,6 Quadratfufs Belegung, ein Schliefsungsbogen angebracht, in welchem sich neben einem elektrischen Thermometer das Funkenmikrometer befand, dessen Kugeln von $6\frac{1}{4}$ Linien Durchmesser, eine Linie von einander entfernt standen. Die Batterie wurde, wie gewöhnlich, durch einen fallenden Metallarm entladen, aber darauf gesehen, dafs sowohl an diesem, wie in der Lücke des Schliefsungsbogens ein Funke erschien. Dieser erschien nicht, als die Batterie mit der Elektricitätsmenge 10, zu deren Messung die Kugeln der Maafsflasche $\frac{1}{2}$ Linie von einander entfernt waren, wohl aber als sie mit der Menge 11 geladen war. Das Thermometer zeigte dabei (in 2 Versuchen) eine Erwärmung von 46,3 und 45 Linien. Es wurde darauf der Schliefsungsbogen zwischen dem Innern der Batterie und dem Funken-

mikrometer durch einen 103,6 Fuſs langen, 0,0554 Linien dicken Platindraht verlängert. Der Funke erschien wiederum bei Ladung der Batterie mit der Elektricitätsmenge 11, das Thermometer wurde aber nur bis 1,5 und 1,5 Linie erwärmt. Als endlich an die Stelle des Platindrahtes eine 1 Fuſs lange mit Wasser befeuchtete Hanfschnur gesetzt war, übersprang zwar der Funke die Lücke im Schlieſsungsbogen, das Thermometer blieb aber unbewegt. Es gehen also die verschiedensten Entladungsströme durch dieselbe Luftstrecke über, wenn sie nur von gleich dichter Elektricität herrühren. Die Verschiedenheit der Ströme war nicht nur durch die Thermometerbeobachtung gegeben, sondern wurde durch den Funken selbst angezeigt, der durch die Einschaltung auſserordentlich an Glanz verlor, was Heller schon vor langer Zeit beobachtet hat.

Die hinzukommende Schlagweite im Schlieſsungsbogen ändert die Gesetze nicht, die an den Entladungsströmen gefunden wurden, als nur der nothwendige Entladungsfunke dicht an der geladenen Batterie stattfand. Es wurden bei derselben Unterbrechung im Schlieſsungsbogen von einer Linie vier Beobachtungsreihen der Erwärmung angestellt, jede mit den Elektricitätsmengen 11, 13, 15, aber mit Einschaltung einer verschiedenen Länge eines 0,0554 Linie dicken Platindrahtes in den Schlieſsungsbogen.

Länge des eingeschalt. Drahtes	0,978	1,955	5,865	9,775	Fuſs.
Erwärmung für Einheit d. Ladung	0,70	0,55	0,28	0,19	Fuſs.

Die aus drei Beobachtungen berechneten Erwärmungen schlieſsen sich den Werthen 0,70, 0,54, 0,28, 0,19 vollkommen an, die nach dem für den vollen Bogen geltenden Gesetze gefunden werden. Nicht weniger merklich, wenn auch weniger genau in den Zahlenwerthen, erscheint der Einfluſs des Schlieſsungsbogens auf die Erwärmung, wenn der Bogen durch eine tropfbare Flüssigkeit unterbrochen ist, die der Entladungsstrom mit einem Funken durchbricht. Ich wähle das folgende Beispiel seines anderweitigen Interesse wegen.

Der Schliefsungsbogen war durch eine Kochsalzlösung unterbrochen, in welche die in einer früheren Abhandlung von mir benutzten Elektroden tauchten: ein $\frac{1}{6}$ Linie dicker in Glas eingeschmelzter Platindraht und eine $4\frac{1}{2}$ Linien dicke Messingkugel, welche 0,8 Linie von dem Drahtende entfernt blieb. Je nach der Verbindung dieser Elektroden mit dem Schliefsungsbogen wurde der Platindraht positive Elektrode, und dann trat in der Flüssigkeit die starke Funkenentladung ein, oder negative Elektrode, was die schwache Funkenentladung zur Folge hatte. Es wurde aus drei Flaschen die Elektricitätsmenge 14 entladen, um nicht zu kleine Erwärmungen zu erhalten. Die Einschaltungen in den Schliefsungsbogen geschahen mit einem isolirten 0,0554 Linie dicken Platindraht, von dem eine Länge 1,955 par. Fufs mafs. Es wurden folgende Erwärmungen des Thermometers Einmal beobachtet.

Einschaltung	0	1	3	5	9 Längen
			Erwärmung		
bei starker Funken-Entlad.	40,4	30	13,3	11,5	6,6
schwacher	7,8	6,7	5,5	4,0	3,7

Sowohl bei starker, wie bei schwacher Funkenentladung nimmt der Strom bedeutend ab mit Verlängerung des Schliefsungsbogens, aber in gröfserem Verhältnisse bei der starken Funkenentladung. Während hier, durch Einschaltung von 9 Längen Platindraht in die Schliefsung, der Strom von 1 auf $\frac{1}{6}$ gebracht wird, sinkt er bei der schwachen Entladung nur im Verhältnisse von 1 zu $\frac{1}{2}$. Hierdurch erhält meine Vermuthung eine neue Bestätigung, dafs bei der schwachen Funkenentladung eine gröfsere Verzögerung der Entladung bei ihrem Uebergange von den Elektroden in die Flüssigkeit stattfindet, als bei starker Entladung (Berichte 1858, S. 566) [1]). Die Schlagweite läfst sich in einer Flüssigkeit nicht genau bestimmen, weil die Entladung der Batterie auch dann vollständig ist, wenn kein durch die ganze Flüssigkeitsschicht schlagender Funke bemerkt wird, und ehe dieser erscheint, an jeder Elektrode ein gesonder-

1) Diese Annal. Bd. 106, S. 71.

ter Funke auftritt. Doch habe ich beobachtet, daſs der erste scheinbar die ganze Schicht der Salzlösung durchsetzende Funke bei derselben Dichtigkeit der Batterie eintrat, der Schlieſsungsbogen mochte keine oder eine Einschaltung von 53 Längen Platindraht enthalten.

Die Schlagweite giebt ein sicheres Prüfungsmittel für die Dichtigkeit der Elektricität eines Entladungsstromes. Bei dem Strome des Magnet-elektrischen Inductionsapparates, der sich dem Entladungsstrome anschlieſst, kann die Schlagweite auch als Prüfungsmittel der Richtung des Stromes dienen. Sucht man nämlich an diesem Apparate die Schlagweite in freier Luft zwischen einer Metallspitze und Fläche, so findet man die Weite bedeutend gröſser, wenn die Spitze positive Elektrode ist, also der Strom von der Spitze zur Fläche geht, als im andern Falle. Es wurde eine Gabel aus einem $\frac{2}{3}$ Linie dicken Messingdraht gefertigt, deren zwei Zinken $\frac{1}{2}$ Zoll lang waren und 7 Lin. von einander standen. Das Ende der einen Zinke wurde scharf zugefeilt, das der andern abgeflächt; die Gabel wurde am Mikrometer angebracht und ihr gegenüberstehend eine ganz gleiche Gabel, so aber, daſs der spitzen Zinke der einen Gabel die flache der andern zugekehrt war und von ihr entfernt werden konnte. Bringt man die Stiele dieser Gabeln in die Schlieſsung des Inductionsapparates und in die gröſste Entfernung, in der ein anhaltender Funkenstrom übergeht, so wählt dieser stets das Zinkenpaar zum Uebergang, an welchem die spitze Zinke positive Elektrode ist. Bei dem nur momentan übergehenden Strome der leydener Batterie und ihrer Nebenströme ist dieſs nicht der Fall, und der Funke geht gleichgültig an dem einen oder andern Zinkenpaare über. Hier fehlt nämlich die dauernde Luftverdünnung, welche das Prüfungsmittel verlangt und der Funkenstrom zu Stande bringt. Am Inductionsapparate gewährt die Doppelgabel eine sichere Entscheidung über die Richtung des Stromes. Die spitze Zinke, an der die Funken erscheinen, ist mit dem Ende der Inductionsrolle verbunden, das bei Oeffnung der Kette *positiv* wird.

Die Schlagweite selbst giebt zwar keine Anzeige der Entladungsdauer des Stromes, wohl aber kann diese nach dem Glanze und Schalle des dabei auftretenden Funkens beurtheilt werden. Eine bedeutende Verzögerung des Stromes vermindert Glanz und Schall des Funkens in hohem Grade, und eine Einschaltung eines feuchten Leiters in den Schliefsungsbogen ändert seine Farbe ins Rothe. Aber selbst geringe Aenderungen der Entladungsdauer können, bei einiger Aufmerksamkeit des Beobachters, nicht unbemerkt vorübergehen. Es ist diefs bei allen Strömen der Fall, sowohl dem Batteriestrome und seinen Nebenströmen, wie dem Strome des Inductionsapparats, und wird besonders wichtig in Fällen, wo die Aenderung der Entladungsdauer nicht durch Aenderung der Strombahn, sondern durch Einwirkung von Nebenströmen verursacht wird, die zuweilen sich dadurch zuerst bemerklich machen.

Die Richtung des Stromes ist an dem momentanen Funken in freier Luft nicht zu erkennen, aber leicht an dem dauernden Funken des Inductionsapparates. Ist dieser Funkenstrom so dicht, dafs er merklich ein Stück der Elektroden deckt, so erscheint an Einer Elektrode eine charakteristische blaue Färbung des Funkens, die, Einmal gesehen, in späteren Fällen nicht zu übersehen ist. Diese Färbung bezeichnet stets die negative Elektrode (welche durch den Oeffnungsstrom negativ wird). In sehr verdünnter Luft wird die blaue Färbung auch an einem Funkenstrome von kurzer Dauer merklich. In dieser Weise hat Poggendorff die entgegengesetzte Richtung der beiden Ströme augenfällig gemacht, welche bei dem Aufsetzen und Abheben des Elektrophorschildes entstehen (Pogg. Ann. Bd. 99, S. 176).

§. 4. Erwärmung.

Die Erwärmung eines Stückes des Schliefsungsdrahts giebt das wichtigste Mittel zur Prüfung des Entladungsstromes, da jene, mit Ausnahme der Richtung, von allen Factoren des Stromes abhängt, diese Abhängigkeit genau bekannt und ihre Beobachtung leicht und sicher auszuführen

ist. Bei dazu besonders eingerichtetem Schliefsungsbogen wird auch die Richtung durch die Erwärmung indirect bestimmt, und dann in sehr auffälliger Weise. Ist nämlich der Schliefsungsbogen an einer Stelle durch eine Flüssigkeit mittleren Leitungsvermögens unterbrochen, und besitzen die darein tauchenden Enden des Bogens eine verschiedene Ausdehnung, so erhält man eine verschiedene Erwärmung im übrigen Schliefsungsbogen, je nachdem der Strom von der kleinen zur grofsen Elektrode oder umgekehrt, durch die Flüssigkeit geht. Wo es erlaubt ist, eine solche Unterbrechung im Schliefsungsbogen anzubringen, ist es daher leicht, die Richtung des Stromes im ganzen Bogen durch die Erwärmung zu bestimmen. Bei den von mir bisher benutzten Flüssigkeiten (Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz-, Kali-Lösung in verschiedenen Verdünnungen) trat stets die gröfsere Erwärmung ein, wenn der Strom von der kleinen zur grofsen Elektrode durch die Flüssigkeit ging. Doch würde es nicht auffallen, wenn sich eine Flüssigkeit fände, bei der es sich umgekehrt verhielte, da der Fall vorliegt, wo die stärkere Erwärmung beobachtet wird bei dem Uebergange des Stromes von der grofsen zur kleinen Elektrode. Diefs geschieht, wenn die Elektroden, statt in einer tropfbaren Flüssigkeit, sich in stark verdünnter Luft befinden.

§. 5. Elektrodynamische Abstofsung.

Die Abstofsung eines beweglichen Theiles des Schliefsungsbogens durch einen festen Theil hängt ab, nach W. Weber's Versuchen zu urtheilen, von der Elektricitätsmenge, der Dichtigkeit und der Entladungsdauer des Stromes, und die Winkelgeschwindigkeit des abgestofsenen Stückes kann durch dieselbe Formel bestimmt werden, welche die durch den Strom, in einem constanten Stücke des Schliefsungsbogens, erregte Wärme mifst. Die Abstofsung wird demnach ein Prüfungsmittel für den Entladungsstrom abgeben, und da es bei schwachen Strömen anwendbar ist, wo die Erwärmung nicht mehr genau zu messen ist, diese er-

setzen können. Diefs Prüfungsmittel bei stärkeren Strömen anzuwenden, verbietet die jetzige Einrichtung des dazu construirten Instrumentes, das eine grofse Drahtlänge in den Schliefsungsbogen bringt, deren Isolation nicht genügend ist, das Ueberspringen von Funken zu verhindern. Diese Mängel zu beseitigen, ist vor einigen Jahren der Versuch gemacht worden, der jedoch, da er bis jetzt nicht veröffentlicht ist, mifslungen zu seyn scheint.

§. 6. Mechanische Wirkung. Glühen von Metalldrähten.

Die mechanische Wirkung des Entladungsstromes nimmt zu, bei gleicher Art der Entladung, mit der Elektricitätsmenge und Dichtigkeit in der Batterie, und ist abhängig von der durch die Beschaffenheit des Schliefsungsbogens bestimmten Entladungsdauer. Je länger diese Dauer, desto schwächer ist die Wirkung. Es wurde ein dicker Prefsspan (eine sehr dichte geglättete Pappe) zwischen zwei Spitzen im Schliefsungsbogen geklemmt, und dadurch die Elektricitätsmenge 20 aus drei Flaschen entladen. Der Prefsspan wurde mit starkem Licht und Knall durchbohrt; das Loch war völlig frei, seine Ränder, nach beiden Seiten wulstig und zerrissen, traten bedeutend über die Flächen hervor. Als zum Schliefsungsbogen ein 103,6 Fufs langer, 0,0554 Linie dicker Platindraht hinzugesetzt war, durchbohrte dieselbe Ladung den Prefsspan mit schwachem Licht und Schall; das Loch war nicht durchsichtlich und seine wenig erhabenen Ränder hatten den Glanz behalten. Bei Einschaltung einer $8\frac{1}{4}$ Zoll langen, $3\frac{1}{2}$ Linien dicken Säule von destillirtem Wasser, waren die Entladungszeichen kaum merklich; der Prefsspan wurde in einem äufserst zarten Loche durchbohrt, dessen Ränder weder dem Gefühle noch dem Gesichte über der glänzenden Fläche erhaben erschienen.

Auch in tropfbaren Flüssigkeiten ist die mechanische Wirkung nach der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens in gleicher Weise verschieden. Es wurde in schwacher Kochsalzlösung eine Messingkugel einem in Glas eingeschmelzten Platindrahte in 0,8 Linie Entfernung gegenüber gestellt und

mit einer Röhre von gefirnifstem Seidenpapier umgeben. Der Draht war positive Elektrode. Als die Elektricitätsmenge 14 aus 3 Flaschen durch die Flüssigkeit entladen wurde, und im Schliefsungsbogen aufser einem elektrischen Thermometer, ein 17,6 Fufs langer Platindraht sich befand, blieb die Röhre ganz, das Thermometer zeigte 8 Linien Erwärmung. Der Platindraht wurde bis 9,8 Fufs verkürzt, das Thermometer wurde zu 13,6 Linien erwärmt, die Röhre blieb unverletzt. Nachdem aber der Platindraht entfernt worden, wurde das Thermometer zu 54 Linien erwärmt und die Röhre in einer Länge von 9 Linien aufgeschlitzt.

Wie die mechanische Wirkung verhält sich das Glühen von Metalldrähten, das ein bequemeres und genaueres Prüfungsmittel des Stromes abgiebt. In früheren Versuchen hatte sich gezeigt, dafs ein Draht von beliebiger Länge, dessen Metall und Dicke unverändert bleibt, durch einen Entladungsstrom ins Glühen kommt, der ein in der Schliefsung befindliches Thermometer zu einem bestimmten Grade erwärmt. Diese Unabhängigkeit des Glühens von der Länge des Drahtes zeigte, dafs das Glühen, obgleich durch eine verschiedene Entladungsart hervorgebracht, in derselben Abhängigkeit von Elektricitätsmenge, Dichtigkeit und Entladungsdauer steht, wie die Erwärmung. Der folgende Versuch läfst diefs leichter erkennen. Ein Platindraht 1 Zoll lang, 0,037 Linie dick, war in den Schliefsungsbogen neben einem elektrischen Thermometer eingeschaltet, dessen Draht 0,0819 Linie dick war. Die Elektricitätsmenge 15 aus drei Flaschen entladen, brachte den Platindraht zum Glühen, das Thermometer zur Erwärmung von 24,4 Linien. Es wurden zum Schliefsungsbogen 5,8 Zoll eines 0,0554 Linie dicken Platindrahts hinzugesetzt. Das Glühen des Zolllangen Drahtes erfolgte erst mit der Elektricitätsmenge 18, die das Thermometer zu 24,2 Linien erwärmte. Die Verlängerung des zugesetzten Drahtes bis 23½ Zoll machte die Anwendung der Elektricitätsmenge 26 nöthig, die den Draht zum Glühen und das Thermometer zur Erwärmung 23,7 brachte. Man sieht, dafs das Glühen bei jeder Länge des

Schliefsungsbogens mit derselben Stromstärke eintritt, und daher das Glühen eines Drahtes, dessen Stoff und Dicke gegeben ist, ein Prüfungsmittel abgiebt auf einen Entladungsström von bestimmter Stärke.

Hieraus folgt ferner, dafs wenn man den glühenden Draht zur Zündung eines Stoffes benutzt, wie es bei Anwendung der voltaischen Säule geschieht, man ganz dieselbe Unbequemlichkeit erfährt, wie dort. Die Zündung ist durch eine kleine leydener Batterie oder voltaische Säule zu bewirken, wenn sie in einem kurzen gutleitenden Schliefsungsbogen geschehen soll, und erfordert grofse Apparate und starke Ladung, wenn der Schliefsungsbogen sehr lang ist. Aber eine solche Zündung kann nur uneigentlich eine elektrische genannt werden; es ist eine Zündung durch einen heifsen Draht, der durch einen elektrischen Strom erhitzt worden ist, und die daher den Bedingungen unterliegt, von welchen die Erhitzung abhängt. Ganz anders verhält es sich mit der eigentlich elektrischen Zündung, von der im folgenden Paragraphe die Rede ist.

§. 7. Chemische Wirkung. Zündung.

Die Zersetzung einer Flüssigkeit, zu der vorzugsweise die Jodkaliumlösung gewählt wird, liefert ein sicheres Prüfungsmittel für die Richtung des Entladungstromes, wenn die Dauer desselben nicht zu klein ist. Der leicht kenntliche Jodfleck bezeichnet die positive Elektrode, die Stelle an welcher der Strom in das mit der Lösung befeuchtete Papier eingetreten ist. Weniger geeignet ist der Jodfleck, wozu er zuweilen gebraucht worden, über die im Strome entladene Elektricitätsmenge zu entscheiden. Die Menge der zersetzten Substanz hängt nämlich nicht nur von der Elektricitätsmenge des Stromes ab, sondern auch von seiner Dichtigkeit und von der Entladungsdauer, die durch die Beschaffenheit des Schliefsungsbogens bestimmt wird. Entladet man eine gegebene Elektricitätsmenge aus einer kleinen Batterie durch einen gutleitenden Schliefsungsbogen, so ist der Jodfleck kleiner und weniger intensiv, als wenn man

eine grofse Batterie dazu gebraucht, oder in den Schliefsungsbogen einen langen schlechtleitenden Draht oder eine Wassersäule einschaltet. Gleiche Jodflecke lassen deshalb nur dann auf gleiche Ströme schliefsen, wenn man überzeugt ist, dafs Dichtigkeit und Entladungsdauer der verglichenen Ströme dieselben sind.

Zur elektrischen Zündung trägt die chemische, die mechanische und die erwärmende Wirkung des Stromes bei. Nehmen wir Elektricitätsmenge und Dichtigkeit des Stromes unverändert an, so wird mit zunehmender Entladungsdauer die chemische Wirkung verstärkt, die mechanische und erwärmende Wirkung vermindert. Je nach der Natur des Zündstoffes ist es die eine oder andere Wirkung, welche die Zündung hauptsächlich bedingt. Nimmt man dazu, dafs der Stoff selbst, der in einer Lücke des Schliefsungsbogens angebracht wird, die Entladungsdauer verändert, so wird es begreiflich, dafs bei verschiedenem Zündstoffe eine verschiedene Abhängigkeit der Zündung von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens bemerkt wird. Bei einigen Substanzen ist die gute Leitung des Bogens der Zündung günstig, bei andern gleichgültig, bei noch andern entschieden hinderlich. Zum Beispiel: mit Harz bestreute Baumwolle und Alkohol wird leichter entzündet, wenn der Schliefsungsbogen gut leitet, Schiefswolle leichter, wenn in ihn ein langer Draht oder eine Flüssigkeitssäule eingeschaltet ist. Phosphor, Schiefspulver und Feuerschwamm werden nur bei hinlänglich grofser Verzögerung des Stromes entzündet, so dafs diese Stoffe als Prüfungsmittel für die Dauer des Entladungsstromes dienen, in der Art, dafs ihre Zündung anzeigt, diese Dauer übersteige eine gewisse Zeit. Pfaff hat mit Schiefspulver die gleiche Entladungsdauer zweier Ströme zu bestimmen gesucht, indem er, in verschiedenen Versuchen, eine Säule von einer und einer andern Flüssigkeit in den Schliefsungsbogen einschaltete von solcher Länge, dafs im Bogen befindliches Schiefspulver nicht entzündet wurde. Er vergröfserte darauf behutsam die Entladungsdauer der Ströme durch Verlängerung jeder Flüssigkeits-

säule, bis eine Zündung des Pulvers erfolgte. Da die Flüssigkeitssäulen in gleichen Röhren eingeschlossen waren, also gleiche Dicke hatten, so gab das Verhältnifs ihrer Längen eine Schätzung des Leitungsvermögens der angewandten Flüssigkeiten. Der Feuerschwamm würde, nach meinen Versuchen, als bequemeres Prüfungsmittel zu demselben Zwecke dienen können.

Bei der Zündung läfst sich am schlagendsten zeigen, zu wie grofsen Irrthümern die Anwendung von Prüfungsmitteln des Stromes führt, deren Eigenschaften man nicht kennt. Durch die Wahl des Zündstoffes kann nach Belieben die Meinung scheinbar unterstützt werden, dafs der Strom der leydener Flasche durch zunehmenden Leitungswiderstand geschwächt werde, oder von diesem Widerstande unabhängig sey, oder gar durch ihn verstärkt werde.

§. 8. Polarisirung von Metallplatten. Bildung von Staubfiguren. Durchbohrung von Papier.

Die Polarisirung von Metallplatten in Flüssigkeiten ist als Prüfungsmittel der chemischen Wirksamkeit und indirect der Elektricitätsmenge von Entladungsströmen benutzt worden. Dafs sie hierzu nur bei Kenntnifs der Dichtigkeit und Entladungsdauer dienen könnte, folgt aus dem oben bei der chemischen Wirkung Bemerkten, aber auch dann bleibt sie zweideutig, da die Polarisation keineswegs eine schon hinlänglich aufgeklärte Erscheinung ist. Sicherer scheint ihre Benutzung als Prüfungsmittel der Richtung eines Stromes, doch wird sie auch da mit Vorsicht anzuwenden seyn, da neuere Versuche gezeigt haben, dafs Elektroden besonderer Beschaffenheit durch denselben Strom in verschiedenem Sinne polarisirt werden.

Die Bildung von Staubfiguren auf einer isolirenden Platte, die in einer Lücke des Schliefsungsbogens angebracht ist, kann zur Erkennung der Stromesrichtung dienen, in Fällen wo die Platte geladen bleibt, wie bei dem Batteriestrom. Man erhält auf einer Fläche der Platte die charakteristische positive oder negative Staubfigur, je nachdem sie ihre Elek-

tricität von der positiven oder negativen Elektrode erhalten hat. Wird aber die Platte gleich nach der Ladung wieder entladen, wie bei den Nebenströmen, so wird von jedem Ende des Schliefsungsbogens eine eigenthümliche Figur gebildet, welche aus der positiven und negativen Form zusammengesetzt ist. Auch in diesem Falle ist die Figur an der einen Elektrode von der an der andern verschieden, und kann daher dienen, die Aenderung der Stromesrichtung anzugeben, nicht aber, diese Richtung sicher zu bestimmen.

Die Durchbohrung von Papier in freier Luft ist ein bequemes, in vielen Fällen sicheres Prüfungsmittel der Stromesrichtung. Man bringt hierzu zwei spitz zugeschnittene federnde Metallstreifen im Schliefsungsbogen an, stellt die Spitzen einander gegenüber in eine der Stärke des Stromes entsprechende Entfernung. Zwischen die Spitzen wird ein langer Papierstreifen geklemmt und nach jedem Versuche weiter gerückt. Der Entladungsstrom geht mit Funken auf einer der beiden Papierflächen eine viel gröfsere Strecke fort, als auf der andern, und durchbohrt das Papier in der Nähe einer Spitze. Die Papierfläche, über welche der Funke geht, bezeichnet die sie berührende Spitze als die positive Elektrode, so dafs die Durchbohrung in der Nähe der negativen Elektrode stattfindet. Man hat demnach die Richtung während des Stromes angegeben und nach dem Versuche erkennbar. Bei schwachen Strömen ist die Verletzung des Papiers so gering, dafs dieselbe Stelle zu mehren Versuchen dienen kann. Ich habe diefs Mittel bei dem Strome der Batterie, des Elektrophors und des Inductionsapparates als sicher erprobt. Leider aber versagt es seine Dienste bei den Nebenströmen, aus dem nachweisbaren Grunde, weil diese stets von zwei Strömen der Seitenentladung begleitet sind, welche mit verschiedener Stärke und entgegengesetzter Richtung an die Spitzen treten.

II. *Ueber die chemische Zusammensetzung einiger seltneren Mineralien des Vesuvs;* *von C. Rammelsberg.*

Der Güte des Hrn. Prof. A. Scacchi in Neapel verdanke ich einige jener seltneren Mineralien der M. Somma, welche in chemischer Beziehung bisher nicht vollständig bekannt waren, und deren Untersuchung das Folgende enthält.

1. Chrysolith (Peridot. Olivin.)

Walmstedt [1]) hat vor längerer Zeit schon den gewöhnlichen gelbgrünen Chrysolith vom Vesuv analysirt, welcher enthält:

Kieselsäure	40,12
Thonerde	0,14
Magnesia	44,54
Eisenoxydul	15,32
Manganoxydul	0,29
	100,41.

Er enthält 1 At. Eisenoxydul gegen 5 At. Magnesia und ist eine isomorphe Mischung

$$\dot{F}e^2\,\ddot{S}i + 5\,\dot{M}g^2\,\ddot{S}i.$$

Er stimmt genau überein mit dem Olivin aus Grönland, aus dem Talkschiefer des Urals, die in älteren Gesteinen vorkommen, so wie mit dem vom Vulkan Antuco in Chile, von der capverdischen Insel Fogo, aus dem Basalt von Langeac und von Engelhaus bei Karlsbad, gleichwie dem aus dem Meteoreisen von Atacama, während die meisten basaltischen und meteorischen Olivine 1 At. Eisenoxydul gegen 9 At. Magnesia enthalten.

Dafs auch eine eisenärmere Mischung am Vesuv vorkommt, zeigt die Analyse kleiner grüner Olivinkörner, wel-

1) *K. Vet. Acad. Handl.* 1824. Schwgg. Journ. 44, 257.

che aus dem vulkanischen Sande am Meeresufer ausgelesen waren, und worin, einer Untersuchung in meinem Laboratorium zufolge, enthalten sind:

Kieselsäure	40,35
Magnesia	46,70
Eisenoxydul	12,34
	99,39.

Diefs entspricht der Formel

$$\dot{F}e^2\,\ddot{S}i + 7\dot{M}g^2\,\ddot{S}i,$$

welche erfordert:

8 At.	Kieselsäure	= 3080	= 41,18
14 »	Magnesia	= 3500	= 46,79
2 »	Eisenoxydul	= 900	= 12,03
		7480	100.

Diese Abänderung stimmt mit dem Olivin der Pallasmasse sehr nahe überein.

Der *weifse Olivin* (*Peridoto bianco*), welchen ich untersucht habe, ist krystallisirt, und hat ein spec. Gewicht = 3,243. Sein Pulver bildet, obgleich etwas schwer, mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte. Er enthält:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	42,41		22,02
Magnesia	53,30	21,32	21,84
Eisenoxydul	2,33	0,52	
	98,04.		

Es ist fast reine $\dot{M}g^2\,\ddot{S}i$, denn gegen 41 At. Magnesia ist nur 1 At. Eisenoxydul vorhanden. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie der Ch. von Bolton, Massachusets, den Smith [1]) untersucht, und den Shepard *Boltonit* genannt hat.

Der weifse Olivin vom Vesuv ist von Levy [2]) als *Forsterit* bezeichnet worden, und neuerlich hat Hessenberg einen flächenreichen Krystall beschrieben [3]).

1) *Sillim. Am. J. of Sc. II. Ser. XVIII*, 372.
2) *Ann. of Phil. XXVII*, 61. Haidinger in Pogg. Ann. 5, 167.
3) Mineralog. Notizen in den Abh. d. Senkenberg. naturf. Ges. zu Frankfurt a. M.

II. Monticellit.

Brooke gab diesen Namen einem Mineral vom Vesuv, welches im Aeufseren zuerst an Quarz erinnert [1]). Er bestimmte die Form der Krystalle, welche dem rhombischen System angehören. Später lehrte Scacchi [2]) den Monticellit, dessen Krystalle die Winkel des Chrysoliths zeigen, von den hellen Abänderungen dieses letzteren durch geringere Härte und leichte Auflöslichkeit in Säuren unterscheiden. Auch eine vorläufige Analyse führte ihn schon auf die richtige Zusammensetzung des Minerals.

Die Proben, welche ich zur Untersuchung benutzt habe, sind Bruchstücke von Krystallen, besitzen gelblich graue Farbe, und haben ein spec. Gew. = 3,119. Vor dem Löthrohr runden sie sich nur an den Kanten.

Das weifse Pulver löst sich in Chlorwasserstoffsäure scheinbar vollständig auf; aber beim Erhitzen gesteht das Ganze zu einer Gallerte. Die Zusammensetzung ist:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	37,89		19,67
Kalk	34,92	9,98	20,04
Magnesia	22,04	8,82	
Eisenoxydul	5,61	1,24	
	100,46.		

Der M. ist folglich eine isomorphe Mischung von Singulosilikaten, und läfst sich durch

$$\dot{C}a^2 \ddot{S}i + \left.\begin{matrix} \frac{7}{8}\dot{M}g \\ \frac{1}{8}\dot{F}e \end{matrix}\right\}^2 \ddot{S}i$$

bezeichnen. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung ist:

2 At.	Kieselsäure	= 770,0	= 38,13
2 »	Kalk	= 700,0	= 34,65
$\frac{7}{4}$ »	Magnesia	= 437,5	= 21,65
$\frac{1}{4}$ »	Eisenoxydul	= 112,5	= 5,57
		2020,0	100.

1) *Phil. Mag. X*, 265. Pogg. Ann. 23, 369.
2) *Ann. Mines IV. Sér. III.* 380.

Das zweite Glied der Formel ist Chrysolith, mit welchem der Monticellit isomorph ist, wie auch eine Vergleichung ihrer Krystallform beweist.

Chrysolith (Bezeichnung Miller's.)		Monticellit (Bezeichnung Brooke's.)	
$n : n'$	= 130° 2'	$M : M'$	= 132° 54'
$k : k'$	= 99 7	$c : c$	= 97 34
$e : e$	= 108 30	$e : e$	= 110 0
	= 139 54		= 141 48
	= 85 16		= 82 40

Hieraus folgt das Axenverhältnifs $a : b : c$

für Chrysolith = 0,464 : 1 : 1,173
» Monticellit = 0,436 : 1 : 1,141

Die Spaltbarkeit des Chrysoliths nach der Fläche, welche den Winkel des Prismas von 130° halbirt, fehlt dem Monticellit.

Der *Batrachit* Breithaupt's aus dem Fassathal hat nach meiner Analyse [1]) (37,69 Kieselsäure, 35,45 Kalk, 21,79 Magnesia, 2,99 Eisenoxydul, 1,27 Wasser) ganz die Zusammensetzung des Monticellits, und ist wohl identisch mit ihm.

III. Sarkolith.

Dieser Name ist zwei ganz verschiedenen Mineralien gegeben worden. Das, welches Vauquelin so bezeichnete, ist der Gmelinit, ein dem Chabasit nahestehendes wasserhaltiges Silikat. Der Sarkolith vom Vesuv wurde von Thomson zuerst erwähnt, und seiner röthlichen Farbe wegen benannt. Hauy, welcher ihn für regulär hielt, betrachtete ihn als Analcim, jedoch Brooke hat die Form richtig beschrieben, welche sehr interessant ist [2]).

1) Pogg. Ann. 51, 446.
2) Auch Fonseca gab eine Beschreibung (*Bull. géol. II. Sér. IV.* 14), und Kokscharow mafs einige Winkel (Mat. z. Min. Rufslands II. 109).

Das Krystallsystem des Sarkoliths ist *viergliedrig* mit pyramidaler Hemiëdrie (wie der Scheelit). Die Krystalle sind Combinationen des Hauptoktaëders o, des dreifach stumpferen $\frac{o}{3}$ und des dreifach schärferen ^3o [1]), mit dem ersten Prisma p, dem zweiten a, der Endfläche c, so wie dem ersten stumpferen Oktaëder d. Aufser einen vierkantigen Prisma p^2 kommen zwei Vierkantner aus der Endkantenzone des Hauptoktaëders vor; der eine, $v\frac{1}{3}$, liegt zwischen dem Hauptoktaëder und dem zweiten Prisma, und schärft zugleich die Endkanten des dreifach schärferen Oktaëders zu. Der andere, v^3, dagegen schärft die Endkanten des Hauptoktaëders selbst zu, oder stumpft die Kanten zwischen diesem und dem ersten stumpferen ab; aufserdem fällt er mit dem vorigen und der Endfläche in eine Zone, und bildet überdiefs eine solche mit dem zweiten Prisma und dem dreifach stumpferen Oktaëder. Allein er ist nur mit der halben Flächenzahl, d. h. auf der einen Seite des ersten stumpferen Oktaëders vorhanden, so dafs er ein Quadratoktaëder der Mittelstellung (dritter Ordnung nach Naumann) bildet.

Ich füge die von mir gemessenen Winkel denen von Brooke, Kokscharow und Hessenberg bei.

Flächen:

$o = a : a : c$	$d = a : c : \infty a$	$a = a : \infty a : c$
$\frac{o}{3} = a : a : \frac{1}{3} c$	$p = a : a : \infty c$	$c = c : \infty a : \infty a$
$^3o = a : a : 3c$	$p^2 = a : 2a : \infty c$	
$v^3 = a : 3a : c$		
$v\frac{1}{3} = \frac{1}{3} a : a : c$		

$$a : c = 1 : 0{,}8868 = 1{,}1276 : 1.$$

Berechnet

$$o \left\{ \begin{array}{l} 2A = 112^\circ\ 52' \\ 2C = 102\ \ 54 \\ \alpha = \ \ 48\ \ 26 \end{array} \right.$$

1) Neuerlich erst von Hessenberg beobachtet. Min. Notizen S. 14.

	Berechnet	Beobachtet Brooke	Beobachtet Rammelsberg
$\frac{o}{3}$	$2A = 148° 22'$		
	$2C = 45\ 20$		
	$a = 73\ 32$		
^3o	$2A = 107\ 46$		
	$2C = 150\ 18$		
	$a = 20\ 36$		
d	$2A = 124\ 2$		
	$2C = 83\ 8$		
	$a = 57\ 54$		
$o : a$	$= 123\ 34$		
$: o$	$=$	*128° 33'	128° 45' [1])
$: p$	$= 141\ 27$		141 21
$\frac{o}{3} : a$	$= 105\ 49$		
$: c$	$= 157\ 19$	157 20	
$: p$	$= 112\ 40$		
$: o$	$= 151\ 13$		
$^3o : a$	$= 133\ 7$		
$: c$	$= 104\ 51$		105 0 [2])
$: p$	$= 165\ 9$		
$: o$	$= 156\ 18$		
$d : a$	$= 131\ 34$		131 36
$: c$	$= 138\ 26$	138 25	138 27 [3])
$: p$	$= 117\ 58$		117 38
$: o$	$= 146\ 26$		146 20
$p^2 : p^2$	$= 126\ 52$ an a		
	$= 143\ 8$ » s		
$p^2 : p$	$= 161\ 34$		
$: a$	$= 153\ 26$	153 26	

Der von mir untersuchte durchsichtige S. von röthlicher Farbe hat ein spec. Gew. = 2,932. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet er eine vollständige Gallerte.

1) 128° 38' Kokscharow.
2) Hessenberg.
3) 138° 29',5 Kokscharow.

	1.	2.	3.	Mittel		Sauerstoff
Kieselsäure	39,79	40,78	40,97	40,51		21,03
Thonerde	22,15	21,07	21,39	22,15		10,34
Kalk	31,59		33,14	32,36	9,24	10,28
Natron	3,30			3,30	0,84	
Kali	1,20			1,20	0,20	
	98,03			99,52.		

Der Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{Al} : \ddot{Si}$ ist $= 1 : 1 : 2$. Der Sarkolith besteht folglich aus Singulosilikaten

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ 3\,\dot{Na}\\ \dot{K}\end{matrix}\right\}^{2} \ddot{Si} + \dddot{Al}^{2}\,\ddot{Si}^{3},$$

hat mithin den allgemeinen Ausdruck des Granats. Rechnet man das Kali zum Natron, so ist 1 At. desselben gegen 9 At. Kalk vorhanden.

	6	At. Kieselsäure	= 2310	=	40,41
	2	» Thonerde	= 1284	=	22,45
6	5,4	» Kalk	= 1890	=	33,05
	0,6	» Natron	= 234	=	4,09
			5718		100.

Der S. scheint überdiefs eine Spur *Fluor* zu enthalten.

Meine Analysen sind in Uebereinstimmung mit einer vorläufigen Untersuchung Scacchi's [1]), welcher 42,11 Kieselsäure, 24,50 Thonerde, 32,43 Kalk und 2,93 Natron gefunden hatte.

Der S. ist verschieden vom *Humboldtilith* (Mellilith, Sommervillit), welcher Magnesia enthält, allein beide Mineralien stehen doch in naher Beziehung zu einander. Ihr Krystallsystem ist dasselbe, und das bei jenem beobachtete Quadratoktaëder läfst sich als das zweifach stumpfere des Sarkoliths, $a : a : \frac{1}{2} c$, betrachten. Denn es ist für dasselbe $\left(\frac{o}{2}\right)$

	Berechnet	Beobachtet
$\frac{o}{2} : p =$	122° 6′	
$: c =$	147 54	147° 9′

1) *Memorie mineralogiche e geologiche. Napoli* 1841—43.

Das Sauerstoffverhältnifs von $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si}$ ist im Humboldtilith $= 2 : 1 : 3$; er besteht also gleichfalls aus Singulosilikaten,

$$6\dot{R}^2\ddot{Si} + \dddot{R}^2\ddot{Si}^3,$$

und enthält doppelt so viel $\dot{R}^2\ddot{Si}$ als der Sarkolith.

IV. Sodalith.

Der Sodalith vom Vesuv, über dessen Vorkommen und Krystallform Scacchi ausführliche Beobachtungen mitgetheilt hat [1]), ist zwar schon längst vom Grafen Dunin Borkowsky, und später von Arfvedson analysirt worden, allein ihre Analysen stimmen weder unter sich, noch mit denen der Sodalithe vom Ural, aus Norwegen, Grönland und Nordamerika überein.

	Dunin	Arfvedson	
		a	*b*
Kieselsäure	44,87	33,75	35,99
Thonerde	23,75	35,50	32,59
Natron	27,50	26,23	26,55
Chlor			5,30
Eisenoxyd	0,12		
			100,43

Arfvedson verwarf merkwürdigerweise die Zahlen von *b*, und bezog den Chlorgehalt auf *a*, obgleich, wie wir sehen werden, gerade *b* ein viel richtigeres Resultat gegeben hatte, weil ohne Zweifel dazu das Material reiner war.

Ich habe durch A. Scacchi's Güte Gelegenheit gehabt, zwei Abänderungen des Sodaliths vom Vesuv zu untersuchen.

A. Farbloser Sodalith. Einzelne Granatoëder und Bruchstücke von durchsichtigen, ganz reinen Krystallen, aus einem aus Augit und Glimmer bestehenden Gestein ausgelesen. Das spec. Gew. ist $= 2,136$.

B. Grüner Sodalith, eine sehr seltene Varietät, Granatoëder mit Würfelflächen. Aus einem Kalkstein, worin zugleich Vesuvian und Nephelin vorkommen.

1) *Ann. des Mines, IV. Sér., XII., p.* 385.

		A		Sauerstoff
Kieselsäure	38,12	oder	38,12	19,79
Thonerde	31,68		31,68	14,79
Natron	24,37		18,49	4,74
Chlor	6,69		6,69	
	100,86	Natrium	4,37	1,51
			99,35	

		B		Sauerstoff
Kieselsäure	38,76	oder	38,76	20,12
Thonerde	34,62		34,62	16,17
Natron	23,43		21,18	5,43
Chlor	2,55		2,55	
	99,36	Natrium	1,67	0,58
			98,78	

Der Sauerstoff von Natron, Thonerde und Kieselsäure ist also $= 1:3:4$; das Natron in *A* ist das dreifache, in *B* das neunfache von dem, welches dem Natrium des Chlornatriums entspricht. Der Sodalith vom Vesuv ist daher

$$(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a} + \dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l})\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}^2,$$

verbunden mit Chlornatrium in verschiedenen Verhältnissen, insofern

$$A = \mathrm{Na\,Cl} + 3(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i})$$
$$B = \mathrm{Na\,Cl} + 9(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}).$$

Werden beide Glieder des Silikats als Singulosilikate genommen, so muſs man schreiben:

$$A = 2\,\mathrm{Na\,Cl} + 3(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^2\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}^2\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}^3)$$
$$B = 2\,\mathrm{Na\,Cl} + 9(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^2\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} + \dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}^2\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}^3).$$

Es muſs wohl das Doppelsilikat, welches wir auch im Hauyn finden werden, isomorph mit dem Chlornatrium seyn, da beide, in verschiedenen Verhältnissen verbunden, dieselbe Form besitzen.

Berechnet

A

6 $\ddot{Si}$	= 2310,0	= 37,69		
3 $\dddot{Al}$	= 1926,0	= 31,42		
3 $\dot{Na}$	= 1162,5	= 18,97	$\dot{Na}$	
Na	= 287,5	= 4,69	25,3	
Cl	= 443,3	= 7,23		
	6129,3	100.	101,64	

B.

18 $\ddot{Si}$	= 6930,0	= 40,94		
9 $\dddot{Al}$	= 5778,0	= 34,14		
9 $\dot{Na}$	= 3487,5	= 20,60	$\dot{Na}$	
Na	= 287,5	= 1,70	22,9	
Cl	= 443,3	= 2,62		
	16926,3	100.	100,6	

Der weifse Sodalith vom Vesuv hat folglich dieselbe Zusammensetzung wie der grüne aus Grönland nach Ekeberg, und der blaue vom Ilmengebirge, von Brevig und von Lichfield, nach Hofmann, G. Rose, Bork und Whitney.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs Trolle Wachtmeister braunrothen Granat vom Vesuv mit einem weifsen körnigen Mineral verwachsen fand, welches im Verhalten viel Aehnlichkeit mit Sodalith zeigte, und sich dem oben beschriebenen grünen Sodalith auch in Betreff des Chlor- und Natrongehalts nähert, aber ein weit gröfseres Verhältnifs der Kieselsäure zur Thonerde zeigt.

Zersetzter Sodalith. Ich will bei dieser Gelegenheit die Analyse von kleinen undurchsichtigen jedoch ziemlich harten Granatoëdern eines verwitterten Sodaliths aus Grönland anführen, die mit schwarzer Hornblende (Arfvedsonit?) verwachsen und mir von Dr. Krantz mitgetheilt sind. Ihre geringe Menge gestattete nur *einen* Versuch. Von Säuren wird das Pulver zersetzt.

			Sauerstoff.
Kieselsäure	43,20		22,43
Thonerde	32,54		15,19
Natron	11,42	2,92	3,78
Kalk	3,00	0,86	
Chlor	Spur		
Wasser (Verl.)	9,84		8,75
	100.		

Die Sauerstoffmengen bilden ziemlich scharf die Proportion 6 : 4 : 1 : 2. Ist das Ganze wirklich eine bestimmte Verbindung, so läfst sich dieselbe durch

$$(3\dot{R}\ddot{S}i + 2\dddot{Al}^2\ddot{S}i^3) + 6aq.$$

bezeichnen.

V. Hauyn.

Zu den seltenen Mineralien der M. Somma gehört der schön blaue, durchsichtige Hauyn, der kleine Krystalle und Körner bildet, von einem hellen Augit und von Glimmer begleitet. Er ist noch niemals analysirt worden, während wir von dem Hauyn vom Albanergebirge bei Rom Analysen von L. Gmelin und Whitney besitzen. Ich fand sein spec. Gew. = 2,464. Sein Verhalten ist gleich dem der übrigen Varietäten. Zwei Analysen haben gegeben:

	1.	2.	Mittel.		Sauerstoff.
Schwefelsäure	11,25		11,25		6,75
Kieselsäure	34,04	34,08	34,06		17,68
Thonerde [1])		27,64	27,64		12,91
Kalk	10,89	10,30	10,60	2,89	6,75
Natron	11,47	12,11	11,79	3,02	
Kali	5,21	4,71	4,96	0,84	
			100,30		

Zieht man $\frac{6,75}{3} = 2,25$ vom Sauerstoff der Monoxyde ab, so bleiben 4,5, und es ist das Verhältnifs $\dot{R} : \dddot{Al} : \ddot{S}i = 1 : 3 : 4$,

1) Mit Spuren von Eisenoxyd.

während 2,25 : 4,5 = 1 : 2 ist. Demnach ist der Hauyn vom Vesuv zusammengesetzt aus einem Sulfat und einem Silikat, in welchem Basen und Säure gleichviel Sauerstoff enthalten. Man kann ihn folglich mit

$$\dot{R}\dddot{S} + 2(\dot{R}\ddot{S}i + \dddot{Al}\ddot{S}i),$$

oder, wenn man Singulosilikate annimmt, mit

$$\dot{R}\dddot{S} + (\dot{R}^2\ddot{S}i + \dddot{Al}^2\ddot{S}i^3)$$

bezeichnen.

		Berechnet.	
1 At.	Schwefelsäure	= 500	= 11,10
4 »	Kieselsäure	= 1540	= 34,19
2 »	Thonerde	= 1284	= 28,51
$\frac{4}{3}$ »	Kalk	= 467	= 10,37
$\frac{4}{3}$ »	Natron	= 517	= 11,48
$\frac{1}{3}$ »	Kali	= 196	= 4,35
		4504	100.

Ganz dasselbe Resultat ergiebt sich für den Hauyn von Albano und vom Laacher See, und wenn Whitney in jenem das Verhältnifs der Basen $\dot{R}$ im Sulfat und Silikat = 2 : 3 setzt, so ist diefs vielleicht nicht ganz richtig [1]). Der Hauyn vom Laacher See enthält kein Kali; auch bei ihm ist jenes Verhältnifs wohl = 1 : 2 [2]). Endlich der *Nosean* ist nach Whitney's Analyse

$$\left.\begin{matrix}\frac{10}{11}\dot{R}\dddot{S}\\ \frac{1}{11}\,Na\,Cl\end{matrix}\right\} + (\dot{R}\ddot{S}i + \dddot{Al}\ddot{S}i),$$

d. h. eine isomorphe Mischung von 1 At. Sodalith und 10 At. eines Sulfat-Silikats, welches fast nur Natron und nur $\frac{2}{3}$ soviel $\dot{R}\dddot{S}$ enthält als der Hauyn.

G. Rose macht darauf aufmerksam, dafs Sodalith, Hauyn und Nosean isomorphe Körper sind. Gleich dem letzteren enthält auch wohl mancher Hauyn Chlor, und also eine gewisse Menge Sodalith [3]). In der That ist diesen Mine-

1) Die Sauerstoffmengen von $\dot{R}$ verhalten sich = 2,59 : 4,29 = 3 : 5.
2) Nach der Analyse = 2,41 : 4,53.
3) S. Varrentrapp's Analyse des Hauyn's vom Laacher See.

ralien das Silikat $\dot{R}\dddot{Al}\ddot{Si}^2$ gemeinschaftlich, und ihre Zusammensetzung ist ganz allgemein

$$A.\ \text{Sodalith} = NaCl + n(\dot{R}\dddot{Al}\ddot{Si}^2)$$
$$B.\ \text{Hauyn} = \dot{R}\dddot{S} + n(\dot{R}\dddot{Al}\ddot{Si}^2)$$
$$C.\ \text{Nosean} = A + nB.$$

VI. Davyn.

Der Davyn ist zuerst von Monticelli und Covelli in ihrem Prodromo als ein besonderes Mineral aufgestellt worden. Später gab Haidinger eine Beschreibung der Krystalle [1]), und Mitscherlich und G. Rose wiesen die Uebereinstimmung derselben mit denen des Nephelins nach.

Während der Nephelin Spaltbarkeit nach der Endfläche und dem ersten Prisma zeigt, giebt Haidinger nur die letztere an, wobei ich jedoch bemerken mufs, dafs ich auch die erstere ganz vollkommen gefunden habe.

Das spec. Gewicht des Nephelins ist nach Breithaupt = 2,633 bis 2,637, nach Haidinger = 2,592, nach Scheerer = 2,56, während das des Davyns nach Monticelli und Covelli = 2,25, nach Haidinger = 2,40, nach Breithaupt = 2,429, also in jedem Fall viel niedriger ist. Allein diefs rührt von der chemischen Beschaffenheit des Minerals her.

Nach Plattner schmilzt der Davyn vor dem Löthrohr unter Aufwallen leicht zu einem klaren etwas blasigen Glase, wobei er die Flamme gelb färbt; der Nephelin schmilzt dagegen viel schwerer.

Schon Monticelli und Covelli fanden, dafs sich der Davyn in Salpetersäure mit Brausen auflöst, und nahmen an, er enthalte eine Beimengung von kohlensaurem Kalk. Bei der Analyse des Minerals bestimmten sie jedoch diese Kohlensäure nicht, sondern glühten es, wodurch sie freilich das Wasser und vielleicht nur einen Theil der Kohlensäure austrieben, so dafs die Analyse unvollständig blieb, die

1) Diese Ann. Bd. 11, S. 470.

überdiefs des Natrons nicht erwähnt, und überhaupt unrichtig ist.

Nach Mitscherlich [1]) hat der Davyn dieselbe Bestandtheile wie der Nephelin, aufserdem aber auch etwas Kalk und Chlor [2]), jedoch kein Wasser.

Hiernach mufste die Beziehung beider Mineralien zu einander zweifelhaft bleiben, weshalb ich gern die Gelegenheit benutzte, mehre Proben von gröfseren und kleineren Davynkrystallen, welche Hr. Scacchi mir übergab, näher zu untersuchen. Sie zeigten beim Behandeln mit Säuren an allen Stellen ein Brausen, auch im Innern, wo die Masse durchsichtig war. In verdünnten Säuren lösen sie sich vollständig auf, aber beim Kochen oder Eindampfen bildet sich eine farblose Gallerte.

Bei der Analyse *a* wurde der Wassergehalt durch Glühen der Probe in einer kleinen Retorte mit Chlorcalciumvorlage bestimmt, in *b* war diefs aus Mangel an Material nicht möglich, *c* ist eine unvollständige Analyse [3]).

	a	Sauerstoff	*b*	Sauerstoff	*c*
Kohlensäure	5,63	4,10	6,01	4,37	6,04
Kieselsäure	38,76	20,11	36,81	19,10	36,96
Thonerde	28,10	13,12	28,66	13,38	28,31
Kalk	9,32	2,66	10,33	2,95	9,39
Natron	15,72	4,01	15,85	4,04	
Kali	1,10	0,19	1,21	0,20	
Wasser	1,96				
	99,59				

Es fragt sich nun, ist diefs eine ursprüngliche und feste Verbindung eines Carbonats mit einem Doppelsilikat, oder ist der Davyn nichts anderes als Nephelin, dessen Masse kohlensauren Kalk in feiner Zertheilung enthält?

Nimmt man $\dot{C}a\,\ddot{C}$ an, so ist der Sauerstoff der Basis desselben in $a = 2{,}05$, in $b = 2{,}18$. Es bleibt mithin ein Silikat von folgender procentischer Zusammensetzung:

1) G. Rose Elem. d. Kryst. S. 160.

2) Beide kommen indessen nach Scheerer auch im reinsten Nephelin vor.

3) Von Chlor habe ich nur Spuren im Davyn gefunden.

	a	b	Nephelin nach Scheerer[1])
Kieselsäure	45,41	43,20	44,04
Thonerde	32,92	33,63	34,06
Kalk	1,97	3,15	2,01
Natron	18,41	18,60	15,91
Kali	1,29	1,42	4,52
	100.	100.	100,54

Die Uebereinstimmung ist dann offenbar, besonders wenn man bedenkt, dafs die Trennung der beiden Alkalien wohl niemals ganz genau ist.

Man könnte demnach den Davyn als eine Verbindung von kohlensaurem Kalk mit Nephelin betrachten, gerade so wie der *Cancrinit* nach G. Rose eine solche darstellt, dessen Analysen folgende Resultate gegeben haben:

1) Vom Ilmengebirge. Rosenroth, spec. Gew. = 2,453. Mittel zweier Analysen von G. Rose[2]).
2) Von der Grube Marienskoy im Tunkinskischen Gebirge in Sibirien. Gelb, spec. Gew. = 2,449. Struve[3]).
3) Von Lichfield, Maine. *a*) Gelb, spec. Gew. = 2,448. *b*) Grünlich, spec. Gew. = 2,461. Whitney[4]).

	1	2	3 a	3 b
Wasser	—	8,51	2,82	3,28
Kohlensäure	6,38		5,95	5,92
Kieselsäure	40,42	38,33	37,72	37,20
Thonerde	28,27	28,55	27,56	27,59
Eisenoxyd	—	—	0,59	0,27
Kalk	6,71	4,24	3,87	5,26
Natron	17,52	20,37	20,72	20,46
Kali	0,70	—	0,59	0,50
	100.	100.	99,82	100,48

1) Mit Weglassung des Eisenoxydes (0,44) und des Wassers (0,21).
2) Diese Ann. Bd. 47, S. 380.
3) Ebendas. Bd. 90, S 613.
4) Ebendas. Bd. 70, S. 431.

Berechnet man aus der Kohlensäure die zur Bildung von kohlensaurem Kalk erforderliche Menge Kalk, so ist dieselbe in

1	3a	3b
8,12 Proc.,	7,57 Proc.,	7,53 Proc.

Der Cancrinit unterscheidet sich daher vom Davyn, mit welchem Breithaupt ihn vereinigt [1]), durch den für die Kohlensäure unzureichenden Kalkgehalt. Bei Annahme von $\dot{R}\ddot{C}$ mufs er also auch kohlensaures Natron enthalten, und zwar in folgenden Verhältnissen:

	1	Sauerst.	3a	Sauerst.	3b	Sauerst.
Kohlensäure	6,38	4,64	5,95	4,33	5,92	4,30
Kalk	6,71	1,92	3,87	1,10	5,26	1,50
Natron	1,56	0,40	4,14	1,06	2,54	0,65
Kieselsäure	40,42	20,98	37,72	19,57	37,20	19,30
Thonerde	28,27	13,20	27,56	12,87	27,59	12,88
Eisenoxyd	—		0,59	0,18	0,27	0,08
Natron	15,96	4,09	16,58	4,25	17,92	4,60
Kali	0,70	0,12	0,59	0,10	0,50	0,09
Wasser	—		2,82	2,50	3,28	2,91

In dem Silikat wäre dann der Sauerstoff

	$\dot{R}$:	$\dddot{Al}$:	$\dddot{Si}$:	$\dot{H}$	
in 1 =	1 :	3,1 :	5,0 :	?	entsprechend im Ganzen dem Nephelin
3a =	1 :	3,0 :	4,5 :	0,6	
3b =	1 :	2,8 :	4,1 :	0,6	

Wäre in diesen Mineralien nur kohlensaurer Kalk enthalten, und zwar in constanter Menge, so könnte man vermuthen, dafs jener und der Nephelin, als in demselben System krystallisirend, möglicherweise eine isomorphe Mischung eingegangen wären. Da aber der Kalkgehalt schwankend ist [2]), da der Davyn und der Cancrinit überdiefs variable

1) Diese Ann. Bd. 53, S. 145.

2) Zieht man die neueren Analysen Pusirewsky's von dem Cancrinit vom Ilmen- und vom Tunkinsker-Gebirge hinzu, so schwankt der Kalk zwischen 3,1 und 6,7 Proc. (Kokscharow Beitr. z. Min. Rufsl. Bd. III, S. 76.

Mengen Wasser [1]) enthalten, so erscheint es wohl angemessener, beide für Nephelin zu halten, der kohlensauren Kalk in seine Masse aufgenommen hat. Uebrigens ist der erstere selten durchsichtig und fast immer so mürbe, dafs er sich leicht zu Pulver reiben läfst; sein Ansehen spricht also auch für den veränderten Zustand einer ursprünglich harten durchsichtigen Substanz.

Wer aber in diesen Mineralien wirkliche Verbindungen eines Carbonats mit einem Doppelsilikat erblickt, mufs zugeben, dafs jenes beim Davyn lediglich kohlensaurer *Kalk*, beim Cancrinit aber ein Carbonat von *Kalk* und *Natron*, beide jedoch in verschiedenen relativen Mengen sey, wobei der sehr ungleiche Wassergehalt der Bildung einer Formel sehr ungünstig ist. Dieselbe Vorstellung sollte dann aber auch für die kohlensäurehaltigen *Wernerite* (Skapolithe), für den sogenannten Stroganowit und Nuttalith gelten, bei denen die meisten Mineralogen jedoch eine Zersetzung der ursprünglichen Substanz annehmen.

Bei dieser Gelegenheit möge die Bemerkung gestattet seyn, dafs die Constitution des Nephelins, wenn in ihm nach Scheerer der Sauerstoff von $\dot{R}:\dddot{Al}:\ddot{Si} = 1:3:4\frac{1}{2}$ ist, durch die Formel

$$\dot{R}^4\ddot{Si}^3 + 2\dddot{Al}^2\ddot{Si}^3$$

ausgedrückt werden mufs, deren erstes Glied eine ungewöhnliche Sättigungsstufe ist. Denkt man sich ihn als eine Verbindung

$$(2\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}^2\ddot{Si}^3) + (\dot{R}^2\ddot{Si} + \dddot{Al}^2\ddot{Si}^3),$$

so enthält er nur Bi- und Singulosilikate.

1) Bis 4 Proc.

III. *Ueber Isomorphie und Heteromorphie bei den Singulosilikaten von Monoxyden und Sesquioxyden; von C. Rammelsberg.*

Bekanntlich existirt im Mineralreich eine grofse und wichtige Reihe von wasserfreien Silikaten von Monoxyden und Sesquioxyden (von denen letzteren Thonerde am häufigsten). Vergleicht man bei ihnen den Sauerstoff der Basen mit dem der Säure, so ergiebt sich in den meisten Fällen ein ganz einfaches Verhältnifs, wie folgende Uebersicht lehrt:

$\dot{R}, \dddot{R} : \ddot{Si}$

1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
Granat	Leucit	Orthoklas	Petalit
Helvin	Spodumen	Albit	
Sodalith	Andesin		
Hauyn	Hyalophan		
Nosean			
Mejonit			
Sarkolith			
Humboldtilith			
Vesuvian			
Lievrit (?)			
Epidot und Zoisit			
Orthit			
Axinit (?)			
Anorthit			
$1 : 1\frac{1}{8}$	$1 : 1\frac{1}{5}$	$1 : 1\frac{1}{2}$	$1 : 2\frac{1}{4}$
(8 : 9)	(5 : 6)	(2 : 3)	(4 : 9)
Nephelin	Cordierit	Labrador	Oligoklas
	Barsowit		

Einige wichtige Glieder: Glimmer, Turmalin und Wernerit sind aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht mit aufgezählt.

Am zahlreichsten erscheint die Abtheilung der *Singulosilikate* vertreten, deren Glieder zu einigen interessanten

Betrachtungen über Isomorphie und Heteromorphie Anlafs geben. Vergleicht man nämlich ihre Krystallform, so findet man, dafs sie eine Anzahl von isomorphen Gruppen bilden, theils solche, deren Glieder im engeren Sinne isomorph und stöchiometrisch gleich zusammengesetzt sind, theils aber auch solche, innerhalb deren nur im weiteren Sinne Isomorphie herrscht, und die zwar stöchiometrisch ähnlich (Singulosilikate) aber nicht gleich sind. Stellt man andererseits diejenigen Glieder zusammen, welche stöchiometrische Gleichheit zeigen, so findet man, dafs sie verschiedenen Krystallsystemen zugehören, woraus eine Heteromorphie der Grundmischungen folgt.

Im *regulären System* krystallisiren die fünf ersten Glieder, und zwar herrscht bei allen mit Ausnahme des Helvins das *Granatoëder* vor; ihre Spaltbarkeit, obgleich oft unvollkommen, entspricht den Flächen desselben. Ihrer Zusammensetzung nach gehören sie zwei Gruppen an:

$$\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si}$$

A. Gruppe des Granats $= 1 : 1 : 2 = 3\dot{R} + \dddot{R} + 3\ddot{Si}$

B. Gruppe des Sodaliths $= 1 : 3 : 4 = \dot{R} + \dddot{R} + 2\ddot{Si}$

A. Gruppe des Granats. Die Grundverbindung ist hier $3\dot{R} + \dddot{R} + 3\ddot{Si}$. Die Constitution einer solchen Verbindung ist entweder

$$\dot{R}^3\,\ddot{Si}^2 + \dddot{R}\ddot{Si}, \quad \text{(I)}$$

oder

$$3\dot{R}^2\,\ddot{Si} + \dddot{R}^2\,\ddot{Si}^3 \quad \text{(II)}.$$

Für Formel II spricht die Gleichheit der Sättigungsstufen. Im *Granat*, als dem Inbegriff einer kleinen Anzahl von Grundverbindungen und einer sehr grofsen von isomorphen Mischungen, ist das Silikat rein enthalten.

Ein accessorisches Glied der Granatgruppe ist der *Helvin*, mit hemiëdrischer Ausbildung der regulären Form. In ihm ist das Silikat des Granats mit dem gleichfalls regulär krystallisirenden *Mangansulfuret* verbunden, so dafs er

$$\dot{M}n + (\dot{R}^2 \ddot{Si}^2 + \dddot{Be} \ddot{Si}) \quad (I)$$

oder

$$2\dot{M}n + (3\dot{R}^2 \ddot{Si} + \dddot{Be}^2 \ddot{Si}^3) \quad (II)$$

ist.

Sollte die Verschiedenheit in der Form und Structur beider vielleicht darin liegen, dafs das eine Mineral die Constitution = I, das andere die = II besitzt?

B. Gruppe des Sodaliths. Die Grundverbindung ist hier $\dot{R} + \dddot{Al} + 2\ddot{Si}$, und die Constitution derselben läfst sich entweder als

$$\dot{R} \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si} \quad (I)$$

oder als

$$\dot{R}^2 \ddot{Si} + \dddot{Al}^2 \ddot{Si}^3 \quad (II)$$

auffassen, wobei derselbe Grund wie vorher geltend gemacht werden kann.

Allein die bekannten Glieder der Gruppe zeigen diese Grundverbindung nicht für sich, sondern stets in Verbindung mit einem Haloïd- oder Sauerstoffsalz.

Der *Sodalith* umfafst die isomorphen Mischungen des für sich gleichfalls regulär krystallisirenden Chlornatriums mit der Grundverbindung,

$$Na\,Cl + n(\dot{R} \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si}) \quad (I)$$

oder

$$2\,Na\,Cl + n(\dot{R}^2 \ddot{Si} + \dddot{Al}^2 \ddot{Si}^3) \quad (II)$$

wo n in der Regel = 3, im grünen Sodalith vom Vesuv aber = 9 ist.

Im *Hauyn* finden wir die Grundverbindung mit dem Sulfat $\dot{R}\dddot{S}$ verbunden, welches $\dot{Na}\dddot{S}$ oder $\dot{Ca}\dddot{S}$ oder beides ist, obwohl wir dieselben für sich nicht in regulärer Form kennen. Die Formeln sind

$$\dot{R}\dddot{S} + n(\dot{R} \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si}) \quad (I)$$

oder

$$2\dot{R}\dddot{S} + n(\dot{R}^2 \ddot{Si} + \dddot{Al}^2 \ddot{Si}^3) \quad (II).$$

n ist = 2 beim Hauyn vom Vesuv und vom Laacher See, vielleicht = $1\frac{1}{2}$ bei dem von Albano.

Der *Nosean* aber ist eine isomorphe Mischung von Sodalith und Hauyn, und zwar, Whitney's Analyse gemäfs,

$$\begin{aligned} &\mathrm{Na\,Cl} + 3\,(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}}\,\ddot{\mathrm{Si}}) \\ &+ 10\,[\dot{\mathrm{R}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 3\,(\dot{\mathrm{R}}\,\ddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}}\,\ddot{\mathrm{Si}})] \end{aligned} \quad (\mathrm{I})$$

oder

$$\begin{aligned} &2\,\mathrm{Na\,Cl} + 3\,(\dot{\mathrm{Na}}^2\,\ddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}}^2\,\ddot{\mathrm{Si}}^3) \\ &+ 10\,[2\,\dot{\mathrm{R}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 3\,(\dot{\mathrm{R}}^2\,\ddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}}^2\,\ddot{\mathrm{Si}}^3)] \end{aligned} \quad (\mathrm{II}).$$

Das hierin enthaltene Sulfat-Silikat enthält mithin doppelt, resp. anderthalbmal so viel des Silikats als die bisher untersuchten Abänderungen von Hauyn, und die Basen $\dot{\mathrm{R}}$ sind auch vorzugsweise Natron, wenig Kalk.

Der *Ittnerit* vom Kaiserstuhl, von gleicher Form mit den vorigen, ist im Wesentlichen ein Nosean, worin nur 3 At. Hauyn enthalten sind. Allein das Mineral enthält *Wasser*, und ist vielleicht eine Pseudomorphose von Nosean.

Im viergliedrigen System treffen wir auf eine Anzahl von Singulosilikaten von nicht geringerem Interesse, die folgendes Sauerstoffverhältnifs zeigen.

	$\dot{\mathrm{R}} : \dddot{\mathrm{R}} : \ddot{\mathrm{Si}}$	
Sarkolith	$= 1 : 1 : 2$	$= 3\,\dot{\mathrm{R}} + \dddot{\mathrm{R}} + 3\,\ddot{\mathrm{Si}}$
Mejonit	$= 1 : 2 : 3$	$= 6\,\dot{\mathrm{R}} + 4\,\dddot{\mathrm{R}} + 9\,\ddot{\mathrm{Si}}$
Vesuvian	$= 1\frac{1}{7} : 1 : 2\frac{1}{7}$	$= 18\,\dot{\mathrm{R}} + 4\,\dddot{\mathrm{R}} + 15\,\ddot{\mathrm{Si}}$
Humboldtilith	$= 2 : 1 : 3$	$= 12\,\dot{\mathrm{R}} + 2\,\dddot{\mathrm{R}} + 9\,\ddot{\mathrm{Si}}$

Der *Sarkolith*, welcher in der Hauptsache ein Kalk-Thonerdesilikat ist, kann entweder als

$$\dot{\mathrm{Ca}}^3\,\ddot{\mathrm{Si}}^2 + \dddot{\mathrm{Al}}\,\ddot{\mathrm{Si}} \quad (\mathrm{I})$$

oder als

$$3\,\dot{\mathrm{Ca}}^2\,\ddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}}^2\,\ddot{\mathrm{Si}}^3 \quad (\mathrm{II})$$

gedacht werden. Er hat also die Zusammensetzung eines Kalk-Thonerde-Granats, mit dem Unterschiede jedoch, dafs 9 At. dieser Verbindung mit 1 At. eines entsprechenden Natron- (Kali-) Thonerdesilikats in isomorpher Mischung vereinigt sind.

Der *Mejonit*, welcher ebenfalls ein Kalk-Thonerdesilikat

darstellt, und noch viel weniger Alkali enthält, läfst sich wohl nur als eine Verbindung zweier Singulosilikate auffassen,

$$3\,\dot{Ca}^2\,\ddot{Si} + 2\,\dddot{Al}^2\,\ddot{Si}^3.$$

Er enthält also doppelt so viel Thonerdesilikat als der Sarkolith, mit dem er im weiteren Sinne isomorph ist. Denn das Axenverhältnifs $a:c$ ist

beim Mejonit $= 1:0{,}4392$ 1
» Sarkolith $= 1:0{,}8868$ 2.

Vom *Wernerit* (Skapolith) steht bekanntlich trotz zahlreicher Untersuchungen noch immer nicht fest, ob er ursprünglich die Zusammensetzung des Mejonits hat, oder ob die zu ihm gerechneten Substanzen eine oder mehrere davon verschiedene Mischungen haben.

Vesuvian bezeichnet isomorphe Mischungen von Kalk-Thonerdesilikat mit der entsprechenden Magnesia- (vielleicht auch zuweilen Eisenoxydul-) Verbindung, so wie mit den gleichfalls entsprechenden Kalk- (u. s. w.) Eisenoxydsilikaten. Alle diese Grundverbindungen bestehen aus $18\,\dot{R} + 4\,\dddot{R} + 15\,\ddot{Si}$, so dafs man ihre Constitution wohl als

$$9\,\dot{R}^2\,\ddot{Si} + 2\,\dddot{R}^2\,\ddot{Si}^3$$

auffassen mufs. Wenn das Axenverhältnifs $a:c$ des Vesuvians $= 1:0{,}5372$ angenommen wird, so stehen die Hauptaxen beim Mejonit und bei ihm in dem Verhältnifs $5:6$, und er ist mit jenem und dem Sarkolith im weiteren Sinne isomorph.

Mehre Analysen von Vesuvianen führen auf das Sauerstoffverhältnifs $1\frac{1}{3}:1:2\frac{1}{3} = 4:3:7$ (statt $3:2:5$), so dafs ihre Grundverbindungen $= 8\,\dot{R} + 2\,\dddot{R} + 7\,\ddot{Si}$, und deren Constitution

$$4\,\dot{R}^2\,\ddot{Si} + \dddot{R}^2\,\ddot{Si}^3$$

seyn würde. Allein es würde sehr gewagt seyn, hierauf die Annahme verschiedener Grundverbindungen beim Vesuvian zu gründen, denn dazu genügen die vorhandenen Analysen keinesweges. Wohl aber mag bei dieser Gele-

genheit erwähnt werden, dafs die einfache Zusammensetzung des Vesuvians als eines Singulosilikats von Mehreren auf Grund hypothetischer Ansichten verkannt worden ist. So noch neuerlich von Scheerer, welcher den Sauerstoff der Basen und der Säure = 15 : 14 statt 1 : 1 angenommen hat [1]). Obwohl solche Annahmen für Jeden, der an einfachen Verbindungsverhältnissen bei chemischen Verbindungen festhält, keiner Widerlegung bedürfen, und für den Vesuvian insbesondere durch meine Analysen [2]) die Mischung festgestellt schien, so mag hier das gefundene Sauerstoffverhältnifs der Basen und der Säure übersichtlich folgen, wobei der Sauerstoff jener = 1 gesetzt ist:

	Rammelsberg.	Scheerer	Hermann
Wilui	0,98	0,94	0,95
Ala	0,95	0,96	
	1,02		
Eger	0,96	0,98	
Vesuv *A.*	0,91	0,96	
B.	0,99		
Monzoni *A.*	0,99		
B.	0,97		
Dognazka	0,90		
Egg	1,04		
Haslau	1,06		
Sandford	1,01		
Tunaberg	0,98		
Achmatowsk			0,96
Poljakowsk			0,97
Mittel	0,98	0,96	0,96

Und doch hält Scheerer die Proportion 1 : 0,93 = 15:14 für richtig.

Der *Humboldtilith* (Mellilith) ist nach den Analysen von Damour eine isomorphe Mischung von Kalk-Thonerdesilikat mit analog zusammengesetzten Doppelsilikaten, in denen Magnesia, Natron und Kali einerseits, so wie Eisen-

1) Diese Ann. Bd. 95, S. 520.
2) Ebendas. Bd. 94, S. 92.

oxyd andererseits die Basen sind. Diese Grundverbindungen sind $= 12\dot{R} + 2\dddot{R} + 9\ddot{Si}$, wofür wohl keine bessere rationelle Formel als

$$6\dot{R}^2\ddot{Si} + \dddot{R}^2\ddot{Si}^3$$

gefunden werden kann. Nun ist der Humboldtilith im weiteren Sinne isomorph mit dem Sarkolith und dem Mejonit [1]), welche dieselben einfachen Silikate, jedoch in anderen Proportionen enthalten.

Im *zweigliedrigen System* finden wir zunächst den *Lievrit*, dessen Zusammensetzung indessen nicht ganz zweifellos dasteht, da die Analysen meist etwas mehr Basis geben, als einer Singulosilikatmischung entspricht, so dafs das Verhältnifs $1\frac{1}{7} : 1$ bis $1\frac{1}{4} : 1$ herauskommt. Nimmt man aber den Sauerstoff von $\dot{R} : \dddot{Fe} : \ddot{Si}$ mit Berzelius $= 1\frac{1}{2} : 1 : 2\frac{1}{2}$ an, so stimmen die Grundverbindungen mit denen des Vesuvians überein.

Auch die *Magnesiaglimmer* scheinen Singulosilikate zu seyn, doch ist es jetzt noch nicht möglich, über ihre Zusammensetzung ein bestimmtes Urtheil abzugeben.

Im *zwei- und eingliedrigen System* dagegen finden wir eine Gruppe isomorpher Singulosilikate mit folgendem Sauerstoffverhältnifs:

$$\begin{array}{lcl} & \dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} & \\ \text{Zoisit} & = 1 : 2 : 3 = & 6\dot{R} + 4\dddot{R} + 9\ddot{Si} \\ \text{Epidot} & = 1 : 2 : 3 = & 6\dot{R} + 4\dddot{R} + 9\ddot{Si} \\ \text{Orthit} & = 1 : 1 : 2 = & 3\dot{R} + \dddot{R} + 3\ddot{Si}. \end{array}$$

Für den *Zoisit* hat sich aus meinen neueren Analysen [2]) jene Zusammensetzung mit Bestimmtheit ergeben. Wesentlich ist das Kalk-Thonerdesilikat, dem etwas Kalk-Eisensilikat isomorph beigemischt ist. Gleich dem Mejonit ist er also

$$3\dot{Ca}^2\ddot{Si} + 2\dddot{R}^2\ddot{Si}^3.$$

Auch der *Epidot* hat diese Zusammensetzung, die Menge

1) Vergl. S. 573.
2) Diese Ann. Bd. 100, S. 133.

der Eisenoxydverbindung ist jedoch gröfser, und es kommt vielleicht auch oft etwas Eisenoxydulsilikat vor.

Hermann hat aus seinen Untersuchungen den Schlufs gezogen, dafs die beiden Singulosilikate der Grundmischung in *verschiedenen* Verhältnissen in den Epidoten vorkommen, und dafs aufser dem Sauerstoffverhältnifs 1 : 2 : 3 auch

$$1 : 1\tfrac{7}{8} : 2\tfrac{7}{8} = 8 : 15 : 23 = 8\dot{R}^2\ddot{Si} + 5\dddot{R}^2\ddot{Si}^3$$
$$1 : 1\tfrac{3}{4} : 2\tfrac{3}{4} = 4 : 7 : 11 = 12\dot{R}^2\ddot{Si} + 7\dddot{R}^2\ddot{Si}^3$$
$$1 : 1\tfrac{1}{2} : 2\tfrac{1}{2} = 2 : 3 : 5 = 2\dot{R}^2\ddot{Si} + \dddot{R}^2\ddot{Si}^3$$

auftreten. Wiewohl ich aber selbst, bei vielfachen Analysen von Epidot, einigemal auf ein anderes Verhältnifs der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ als 3 : 2 At. gestofsen bin, so halte ich doch den Gegenstand für zu wenig begründet, um dem Epidot mehr als eine Formel zu geben.

Scheerer hingegen suchte zu beweisen [1]), dafs die Basen des Epidots etwas mehr Sauerstoff enthalten als die Säure, und nahm das Verhältnifs 13 : 12 an, wiewohl das Mittel seiner und Stockar-Escher's Analysen mehr für 10 : 9 spricht. Es ist allerdings bei älteren und neueren Epidotanalysen gewöhnlich etwas weniger Säure gefunden worden, als für Singulosilikate nöthig wäre, aber man möge hier wie beim Vesuvian bedenken, dafs keine noch so sorgfältige Silikatanalyse eine ganz scharfe Trennung der Basen von der Kieselsäure erlaubt, von welcher ein wenig bei jenen bleibt, dafs ferner, wenn *Eisenoxydul* in Epidoten vorkommt, der Sauerstoff der Basen eine Verminderung erfährt, vor allem aber möge man sich erinnern, dafs chemische Verbindungen nach *einfachen* Verhältnissen zusammengesetzt sind. In der That kommt aber Eisenoxydul im Epidot vor, und dafs es von Anderen wie von mir früher nicht gefunden wurde, lag an den unvollkommenen Mitteln zu seiner Bestimmung. Ich habe ferner bei Gelegenheit einer diesen Gegenstand betreffenden Wiederholung der Analysen in den Epidoten von Ala und Achmatowsk

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 378 und Bd. 95, S. 501.

das Sauerstoffverhältnifs der Basen und der Säure genau = 1 : 1 gefunden.

Im *Orthit* stellen sich isomorphe Mischungen dar, deren Monoxyde aufser Kalk (Mg) und Eisenoxydul auch die Oxyde von Cer und Lanthan sind, während Eisenoxyd neben Thonerde auftritt. Die Grundverbindung ist dieselbe wie die des Granats, und daher entweder als

$$\dot{R}^2 \ddot{Si}^3 + \dddot{R} \ddot{Si} \quad (I)$$

oder als

$$3\dot{R}^2 \ddot{Si} + \dddot{R}^2 \ddot{Si}^3 \quad (II)$$

zu denken. Einige Orthite sind aber wasserfrei, andere wasserhaltig, doch ist die Menge des Wassers sehr verschieden, und steht zu den übrigen Bestandtheilen in keinem bestimmten Verhältnifs. Auerbach und Hermann haben gezeigt, dafs der Orthit mit dem Epidot isomorph ist, und mit ihm in regelmäfsiger Verwachsung vorkommt. Der Epidot aber enthält halb so viel vom ersten Gliede oder doppelt soviel vom zweiten Gliede der Formel.

Im *eingliedrigen System* finden wir den *Anorthit* als Glied der Feldspathgruppe mit dem Sauerstoffverhältnifs 1 : 3 : 4 des Silikats im Sodalith, Hauyn und Nosean. Aber das Natron tritt in ihm gegen den Kalk ganz zurück, so dafs er

$$\dot{Ca} \ddot{Si} + \dddot{Al} \ddot{Si} \quad (I)$$

oder

$$\dot{Ca}^2 \ddot{Si} + \dddot{Al}^2 \ddot{Si}^3 \quad (II)$$

ist.

Sehr zweifelhaft bleibt es, ob auch der *Axinit* den Singulosilikaten beizuzählen sey. Denn nur wenn man die Borsäure den Sesquioxyden $\dddot{R}$ hinzurechnet, geben die Analysen das Sauerstoffverhältnifs $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} = 1 : 2 : 3$ wie beim Mejonit, Zoisit und Epidot. Es ist aber wohl besser, den Axinit gleich dem Turmalin als eine isomorphe Mischung von Bisilikat und Singulosilikat mit einem entsprechenden Borat zu betrachten, die vielleicht

$$(\dot{Ca}^3 \dddot{B}^2 + 2 \dddot{R} \dddot{B})$$
$$+ 7 (3 \dot{Ca} \ddot{Si} + \dddot{R}^2 \ddot{Si}^3)$$

ist.

Ob im *sechsgliedrigen* System krystallisirte Singulosilikate vorkommen, ist zweifelhaft, seitdem im *Nephelin*, den Analysen Scheerer's gemäfs, das Sauerstoffverhältnifs der Basen und der Säure = 8 : 9 angenommen wird, obwohl ein solches die Vorstellung einer einfachen Constitution nicht zuläfst, wie schon oben [1]) angeführt wurde. Die frühere, auch noch von C. Bromeis vertheidigte Annahme ist dagegen die von Singulosilikaten, und zwar mit dem Verhältnifs 1 : 3 : 4, was den Nephelin mit dem Silikat des Sodaliths etc. identificirte, und ihn dem Anorthit an die Seite stellte.

Stellt man nun diejenigen Singulosilikate zusammen, welche stöchiometrisch gleich zusammengesetzt sind, so erhält man nach dem Sauerstoffverhältnifs folgende Gruppen:

I. $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} = 1 : 1 : 2 = \dot{R}^3 \dddot{R} \ddot{Si}^3$.

			$\dot{R}$	$\dddot{R}$
1.	Granat (Helvin)	Regulär	$\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$,	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}, \dddot{Mn}\ \dddot{Cr}$
2.	Sarkolith.	Viergliedrig	$\dot{Ca}\ (\dot{Na})$	$\dddot{Al}$
3.	Orthit.	Zwei- u. eingl.	$\dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Ce}\ (\dot{Mg})$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$

II. $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} = 1 : 2 : 3 = \dot{R}^6 \dddot{R}^4 \ddot{Si}^9$

1.	Mejonit.	Viergliedrig.	$\dot{Ca}$	$\dddot{Al}$
2.	Zoisit	Zwei- und eingl.	$\dot{Ca}$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$
3.	Epidot	Desgl.	$\dot{Ca}\ (\dot{Fe})$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$

III. $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} = 2 : 1 : 3 = \dot{R}^{12} \dddot{R}^2 \ddot{Si}^9$

1.	Humboldtilith.	Viergl.	$\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Na}$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$

1) S. 583.

IV. $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} = 3 : 2 : 5 = \dot{R}^{15} \dddot{R}^{4} \ddot{Si}^{15}$.

1.	Vesuvian.	Viergliedrig	$\dot{Ca}, \dot{Mg}$	$\dddot{Al}, \dddot{Fe}$
2.	Lievrit (?)	Zweigliedrig	$\dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$	$\dddot{Fe}$

V. $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} = 1 : 3 : 4 = \dot{R}\,\dddot{R}\,\ddot{Si}^{2}$.

1.	Sodalith.	Regulär	$\dot{Na}$	$\dddot{Al}$ (Mit Na Cl)
2.	Hauyn.	desgl.	$\dot{Na}, \dot{Ca}$	$\dddot{Al}$ (Mit $\dot{R}\,\ddot{S}$)
3.	Nosean. (Ittnerit)	desgl.	$\dot{Na}, \dot{Ca}$	$\dddot{Al}$ (Mit NaCl u. $\dot{R}\,\ddot{S}$)
4.	Anorthit.	Eingliedrig	$\dot{Ca}$, ($\dot{Na}$)	$\dddot{Al}$.

Es existiren also wenigstens drei Gruppen von Singulosilikaten, in welchen die einzelnen Glieder stöchiometrisch gleich, geometrisch ungleich sind, und es ist theoretisch überhaupt die Möglichkeit gegeben, dafs jede dieser Gruppen Repräsentanten aus jedem Krystallsystem enthalte, wie denn A. Nordenskiöld neuerlich aus einem Vergleich aller isomorphen Gruppen den Schlufs gezogen hat, dafs eine jede stöchiometrisch bestimmte Combination von Elementen in *jedem* System krystallisiren könne [1]).

1) *Bidrag till läran om den kristallografiska Isomorfin och Dimorfin. Till K. Vet. Acad. inlemnad d.* 1. *Mars* 1858.

IV. *Ueber die von verschiedenen Körpern reflectirten Wärmestrahlen; von H. Knoblauch.*

Frühere, von mir angestellte, Untersuchungen [1]) haben erwiesen, dafs die *Wärmestrahlen, sobald sie von rauhen Oberflächen zurückgeworfen werden, eine Veränderung in ihren Eigenschaften erleiden* können. Bei einer speciellen Ermittelung desjenigen Einflusses, welchen metallische Flächen bei diesem Vorgange ausüben, zeigten sich *die Wärmestrahlen der Sonne* als besonders für diese Prüfung geeignet [2]). Diefs hat mich veranlafst, mit Benutzung eben dieser Strahlen eine Erweiterung der früheren Untersuchungen vorzunehmen.

I.

Als diffus reflectirende Körper wurden zunächst solche ausgewählt, welche bei anderen Wärmequellen das charakteristischste Verhalten gezeigt hatten: Platin, Gyps, Carmin, Kupferoxyd, rother Tafft, weifser Sammt, schwarzer Sammt, schwarzes Papier, weifse Wolle, Holz und grünes Wachstuch. Um ihre Erwärmung bei der Bestrahlung möglichst zu verhüten, waren sie auf metallene Hohlwürfel aufgetragen, welche Wasser von der Temperatur der Umgebung enthielten. Die zu vergleichenden Flächen befanden sich auf verschiedenen Würfeln, um einen und denselben nicht zu lange den Wärmestrahlen auszusetzen. Ueberdiefs wurde die Beobachtung, so viel als thunlich, beschleunigt und bei Wiederholungen (die überhaupt nur nach hinreichenden Zwischenzeiten vorgenommen wurden) immer andere als die zuvor bestrahlten Stellen der nämlichen Fläche benutzt.

1) Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones experimentis quibusdam novis illustratas scripsit Carolus Hermannus Knoblauch. Berolini MDCCCXLVI, p.* 54 *sqq.* Pogg. Annal. 1845, Bd. 65, S. 581 ff.; 1847, Bd. 71, S. 1 ff.; 1857, Bd. 101, S. 179 ff.

2) Pogg. Annal. *Bd. 101, S.* 181 ff., besonders S. 195.

Wie vollständig diese (keineswegs unnöthigen) Vorsichtsmafsregeln ihren Zweck erfüllten, ist bei einer anderen Gelegenheit nachgewiesen worden [1]).

Die von den verschiedenen Körpern bei rauher Oberfläche zurückgeworfenen Wärmestrahlen wurden in ihren Eigenschaften (wie früher [2]) dadurch geprüft, dafs man sie durch diathermane Substanzen hindurchgehen liefs und die Verhältnisse, in welchen sie diese durchdrangen, vor und nach der diffusen Reflexion mit einander verglich. Die diathermanen Platten, welche zu diesem feinsten Unterscheidungsmittel dienten, waren: dunkel- und hellrothes, gelbes, blaues, grünes, farbloses Glas, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps.

Als Mefsinstrument wurde eine, mit einem Multiplicator verbundene, quadratische Thermosäule angewandt.

Um die verschiedenen Beobachtungen am übersichtlichsten mit einander vergleichen zu können, wurde die auf die Vorderfläche der diathermanen Körper auffallende Wärmemenge jedesmal mit 100 bezeichnet und auf diese Zahl der durch sie hindurchgehende Antheil bezogen. In der folgenden Tabelle sind die letzteren Werthe zusammengestellt, wie sie sich ergeben haben, je nachdem die Sonnenstrahlen unreflectirt oder von den genannten Flächen diffus reflectirt waren.

1) Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 57—59. Pogg. Annal. Bd. 65, S. 583—584; Bd. 71, S. 6—8.

2) Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 57 *sqq.* Pogg. Annal. Bd. 65, S. 581 ff.; Bd. 71, S. 4 ff.; Bd. 101, S. 181 ff.

Diathermane Körper.	Verhältnifs der Wärmemenge, welche auf die diathermanen Körper auffällt, und derjenigen, welche durch dieselben hindurchgeht, nach der Reflexion von:											
	bei unreflectirter Wärme.	Platin.	Gyps.	Carmin.	Kupferoxyd.	rothem Taffet.	weifsem Sammt.	schwarzem Sammt.	schwarzem Papier.	weifser Wolle.	Holz.	grünem Wachstuch.
dunkelrothes Glas. (1mm,7)	100 : 38	36 *	48	56 *	48	53	48	44	36 *	48	46	44
hellrothes Glas. (1mm,5)	100 : 50	48 *	64	74 *	64	71	64	52	48 *	64	61	58
gelbes Glas. (1mm,6)	100 : 49	48 *	62	76 *	62	62	62	55	48 *	62	62	55
blaues Glas. (1mm,4)	100 : 28	31	39	45 *	39	39	39	27	24 *	39	39	34
grünes Glas. (1mm,6)	100 : 11	12 *	20 *	14	14	14	20	12 *	12 *	20	20	20
farbloses Glas. (1mm,9)	100 : 62	61	89 *	89	72	83	89	53 *	61	83	83	72
Alaun. (1mm,4)	100 : 54	51	69 *	69	51	69	69	38 *	44	69	63	51
Steinsalz. (4mm,4)	100 : 62	65 *	85	90 *	81	85	85	75	65 *	85	85	75
Kalkspath. (3mm,7)	100 : 62	60 *	89 *	89	74	89	89	60 *	60 *	89	89	74
Gyps. (1mm,4)	100 : 62	59	86 *	82	63	82	86	47 *	55	86	82	63

Aus diesen Zahlen sind aufs Deutlichste die grofsen Unterschiede ersichtlich, welche die Sonnenstrahlen vor und nach der Zurückwerfung in ihrem Verhalten darbieten. So geht von einer, gleich 100 gesetzten, auf das dunkelrothe Glas auffallenden Menge ein Antheil gleich 38 hindurch, ehe sie der Reflexion unterworfen, dagegen ein Antheil 56, nachdem sie vom Carmin reflectirt sind. Bei der Gypsplatte wird die Durchstrahlung der Wärme vor der Reflexion durch die Zahl 62; nach der Reflexion von Gyps durch 86; nach der von schwarzem Sammt durch 47 von 100 dargestellt. In eigenthümlicher Weise wird also durch die Zurückwerfung von gewissen rauhen Flächen die Durchgangsfähigkeit der Wärme gesteigert, durch die von anderen verringert. Unverändert (in den Zahlen nur innerhalb der Beobachtungsfehler differirend) bleibt sie für alle diathermanen Körper nur nach der Reflexion vom Platin. Um die gröfsten Unterschiede besonders hervorzuheben, sind das Maximum und Minimum für jede diathermane Substanz mit einem Stern bezeichnet. Sie betragen beim grünen Glase, wo der Unterschied am geringsten ist, 8; beim Gyps, wo er am gröfsten, 39 Proc. der auffallenden Wärmemenge.

Keineswegs hat, wie leicht erklärlich, die nämliche reflectirende Fläche die Durchstrahlung für alle diathermanen Körper in gleicher Weise verbessert oder verschlechtert, wie recht deutlich aus der nachfolgenden Uebersicht hervorgeht, in der jene Flächen nach der Reichlichkeit des Durchganges geordnet sind, den sie für jede einzelne diathermane Platte bedingen.

dunkelrothes Glas.	hellrothes Glas.	gelbes Glas.	blaues Glas.	grünes Glas.	farbloses Glas.	Alaun.	Steinsalz.	Kalkspath.	Gyps.
Carmin 56	Carmin 74	Carmin 76	Carmin 45	Gyps weiſser Sammt weiſse Wolle Holz grünes Wachstuch 20	Gyps Carmin weiſser Sammt 89	Gyps Carmin rother Tafft weiſser Sammt weiſse Wolle 69	Carmin 90	Gys Carmin rother Tafft weiſser Sammt weiſse Wolle Holz 89	Gyps weiſser Sammt weiſse Wolle 86
rother Tafft 53	rother Tafft 71	Gyps Kupferoxyd rother Tafft weiſser Sammt weiſse Wolle Holz 62	Gyps Kupferoxyd rother Tafft weiſser Sammt weiſse Wolle Holz 39	Carmin Kupferoxyd rother Tafft 14	rother Tafft weiſse Wolle Holz 83	Holz 63	Gyps rother Tafft weiſser Sammt weiſse Wolle Holz 85	Kupferoxyd grünes Wachstuch 74	Carmin rother Tafft Holz 82
Gyps Kupferoxyd weiſser Sammt weiſse Wolle 48	Gyps Kupferoxyd weiſser Sammt weiſse Wolle 64	grünes Wachstuch schwarzer Sammt 55	grünes Wachstuch 34	Platin schwarzer Sammt schwarzes Papier 12	Kupferoxyd grünes Wachstuch 72	Platin Kupferoxyd grünes Wachstuch 51	Kupferoxyd 81	Platin schwarzer Sammt schwarzes Papier 60	Kupferoxyd grünes Wachstuch 63
Holz 46	Holz 61	Platin schwarzes Papier 48	Platin 31		Platin schwarzes Papier 61	schwarzes Papier 44	schwarzer Sammt grünes Wachstuch 75		Platin 59
grünes Wachstuch schwarzer Sammt 44	grünes Wachstuch 58		schwarzer Sammt 27		schwarzer Sammt 53	schwarzer Sammt 38	Platin schwarzes Papier 65		schwarzes Papier 55
Platin schwarzes Papier 36	schwarzer Sammt 52		schwarzes Papier 24						schwarzer Sammt 47
	Platin schwarzes Papier 48								

Es sind hier die, für die unreflectirte Wärme direct beobachteten, Zahlen fortgelassen, einerseits, weil sie mit den der Platinreflexion angehörigen identisch seyn sollen [1]), andererseits diese für den Vergleich mit den Ergebnissen der übrigen Reflexionen genauer sind, indem alle bei unveränderter Anordnung der Apparate bestimmt werden konnten, während die Experimente mit den directen Strahlen eine völlige Umstellung der Instrumente bedingten. Die oftmalige Wiederholung der Versuche und specielle Nachprüfung einzelner zweifelhafter Fälle läfst die auf die reflectirte Wärme bezüglichen Werthe bis auf 1 genau erscheinen, während der Beobachtungsfehler beim Vergleich der unreflectirten und reflectirten Strahlen sich bis auf 3 belaufen kann.

Für dunkel- und hellrothes Glas stellt sich dieselbe Reihenfolge dar, nur sind durch das letztere grünes Wachstuch und schwarzer Sammt noch zu unterscheiden, während sie bei ersterem in eine Gruppe zusammenfallen. Aufserdem sind natürlich die absoluten Werthe bei dem helleren und auch diathermaneren rothen Glase durchgehends gröfser als bei dem dunkeln. Während bei ihnen wie bei gelbem, blauem Glase und Steinsalz z. B. Carmin oben an steht, treten beim grünen Glase und der Gypsplatte: Gyps, weifser Sammt und weifse Wolle an dessen Stelle; auch Platin und schwarzer Sammt wechseln in den Reihen ihren Ort auf die mannigfaltigste Weise.

Es hängt damit zusammen, dafs auch die Reihe, welche die angewandten diathermanen Substanzen bilden würden, wenn man sie nach dem Wärmedurchlafs der directen oder von verschiedenen Körpern zurückgeworfenen Strahlen anordnete, eine mannigfach wechselnde seyn würde.

Aus allem Diesem ergiebt sich, *wie beträchtlich und wie verschiedenartig die Veränderungen sind, welche die Wärmestrahlen der Sonne bei ihrer Reflexion von rauhen Flächen erleiden.*

Die Untersuchung gerade dieser Strahlen bot ein erhöh-

1) Vergl. Pogg. Annal. Bd. 101, S. 181 ff., besonders 183.

tes Interesse, weil sie der reichsten und mannigfaltigsten aller Wärmequellen angehören [1]).

II.

Der Parallelismus der Sonnenstrahlen machte sie überdiefs für den zweiten Theil dieser Untersuchung geeignet, dessen Aufgabe es war, den Einflufs der Neigung der Wärmestrahlen gegen die reflectirende Fläche zu ermitteln [2]).

Zu diesem Zweck wurden auf die Seitenwände langer Blechkasten, welche während des Versuchs mit kaltem Wasser gefüllt waren, Carmin, Chromgelb, Ultramarin und weifses Papier aufgetragen und die *Eigenschaften* der von ihnen unter verschiedenen Winkeln reflectirten Wärmestrahlen mit denen der nicht reflectirten verglichen. Die Extreme, welche die Einstellung zuliefs, waren eine Neigung von 80 Graden und von 2 Graden der einfallenden Strahlen gegen die zurückwerfende Fläche [3]). Das Verfahren war

1) Pogg. Annal. Bd. 101, S. 181, 195.

2) Vergl. Pogg. Annal. Bd. 101, S. 201 ff. Die bei einer anderen Gelegenheit und zu anderem Zweck bei verschiedener Neigung der reflectirenden Fläche gegen die Wärmequelle von mir angestellten Versuche (Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 59 — 60. Pogg. Annal. Bd. 65, S. 584; Bd. 71, S. 9 — 11) können als hieher gehörig nicht betrachtet werden, weil sie mit nach allen Seiten divergirenden Strahlen ausgeführt worden sind, bei denen von einer bestimmten Richtung nicht die Rede seyn konnte, überdiefs auch für eine Untersuchung wie die vorliegende die Neigungsänderung in zu enge Gränzen eingeschlossen gewesen wäre.

3) Da bei der letzteren Aufstellung die Thermosäule der Eintrittsstelle der Strahlen in der Fensterlade fast gerade gegenüber zu stehen kam und dadurch jedem Luftzug in dem Grade aufgesetzt wurde, dafs ihre Temperaturschwankungen oftmals die Galvanometernadel beunruhigten, so schaltete ich in der Oeffnung der Fensterlade ein 0,015 Millim. dickes Glimmerblättchen ein, wodurch ich meinen Zweck auch so vollständig erreichte, dafs selbst beim heftigsten Sturm die feinsten Messungen ohne Störung ausgeführt werden konnten, und womit überdiefs der Vortheil verbunden war, diese Eintrittsstelle der Strahlen ohne Gefahr vergröfsern zu können.

Es war mir wichtig zu wissen, ob das Glimmerblättchen, wie es natürlich die Intensität der Strahlen etwas (ungefähr um 2 Grade des

im Uebrigen das vorher angewandte. Die Angaben des Thermomultiplicators vor und nach dem Einschalten der diathermanen Körper wurden wieder in der Weise auf einander bezogen, dafs die erstere jedesmal gleich 100 gesetzt wurde. An Stelle der directen Sonnenstrahlen wurden die von Platin reflectirten aus dem oben (S. 600) angeführten Grunde mit den von den genannten Flächen zurückgeworfenen Strahlen verglichen. Die Beobachtung hat zu den in der nachstehenden Tafel enthaltenen Werthen geführt.

Thermomultiplicators) verminderte, auch die Mannigfaltigkeit derselben auf eine merkliche Weise beeinträchtigte. Ich verglich zu dem Ende die Durchgangsfähigkeit der Strahlen durch die diathermanen Körper, je nachdem sie direct zu denselben gelangten, oder zuvor das Glimmerblatt durchdrungen hatten. Die nachfolgenden Zahlen stellen die hindurchgehenden Wärmeantheile dar, wenn die auf die diathermanen Körper auffallende Menge wie bisher mit 100 bezeichnet wird.

Wärmestrahlen	Diathermane Körper.	rothes Glas.	gelbes Glas.	blaues Glas.	grünes Glas.	farbloses Glas.	Steinsalz.	Kalkspath.	Gyps.
vor dem Durchgange	Wärmemenge, welche von einer, gleich 100 gesetzten, auffallenden durch die diathermanen Körper hindurchgeht.	40	53	32	13	71	66	71	69
nach dem Durchgange durch das Glimmerblatt.		40	53	31	13	71	66	71	69

Die vollständige Uebereinstimmung dieser Werthe läfst keinen Zweifel darüber, dafs *das Einschalten des Glimmerblatts bei seiner Feinheit keinen Einflufs auf die hier in Betracht kommenden Durchstrahlungsverhältnisse ausgeübt hat, die unter seinem Schutze angestellten weiteren Versuche also in keiner Weise durch dasselbe beschränkt worden sind.*

Diathermane Körper.	Wärmemenge, welche von einer, gleich 100 gesetzten, auffallenden durch die diathermanen Körper hindurchgeht, nach der Reflexion von:															
	Platin oder unreflectirt.	Carmin unter 80°.	Platin oder unreflectirt.	Carmin unter 2°.	Platin oder unreflectirt.	Chromgelb unter 80°.	Platin oder unreflectirt.	Chromgelb unter 2°.	Platin oder unreflectirt.	Ultramarin unter 80°.	Platin oder unreflectirt.	Ultramarin unter 2°.	Platin oder unreflectirt.	weifses Papier unter 80°.	Platin oder unreflectirt.	weifses Papier unter 2°.
rothes Glas.	40	59	40	41	40	46	40	41	39 *	59 *	40	42	40	47	40	41
gelbes Glas.	53 *	75 *	53	52	53 *	68 *	53	53	53	66	53	54	53	60	53	53
blaues Glas.	32	46	32	34	31	38	31	31	29	35	29	29	29	40	29	28
grünes Glas.	13	16	13	13	13	20	13	13	13	14	13	13	13	17	13	12
farbloses Glas.	70	82	70	71	70	82	70	71	68	75	70	71	70	82	70	70
Steinsalz.	66	85	66	66	66	74	66	65	66	85	66	66	66	77	66	66
Kalkspath.	71	84	71	70	71	81	71	71	72	83	72	72	71	84	71	71
Gyps.	69	87	70	70	70 *	85 *	70	69	70	81	70	70	69 *	89 *	70	71 [1]

1) Innerhalb dieser Tafel sind nur die zwei unmittelbar zusammen gehörigen Reihen als gleichzeitig beobachtet und daher streng genommen vergleichbar zu betrachten. Mit der Tabelle des ersten Abschnitts kann die letztere nicht verglichen werden. Die Ursache, weshalb die in verschiedenen Tabellen enthaltenen, einander entsprechenden Zahlen nicht identisch sind, ist eines Theils darin zu suchen, dafs die Ablesungen am Multiplicator, denen die Wärmewirkungen proportional gesetzt wurden,

Aus dem Anblick dieser Zahlen erhellt, dafs die unter 80° auffallenden Wärmestrahlen bei allen vier diffus reflectirenden Flächen in ihrem Verhalten gegen die diathermanen Körper die gröfsten Verschiedenheiten im Vergleich mit den directen Strahlen darbieten, dafs diese Unterschiede aber bis zur Unwahrnehmbarkeit herabsinken, sobald jener Winkel auf 2° verkleinert wird. So durchstrahlt die unreflectirte oder vom Platin zurückgeworfene Wärme z. B. das gelbe Glas in dem Verhältnifs 53 von 100, während die vom Carmin unter 80° reflectirte in dem Antheil 75; die vom Chromgelb zurückgeworfene in einem Antheil 68 hindurchgeht. Durch das dunkelrothe Glas dringt vor der Reflexion eine Menge gleich 39, nach der Reflexion vom Ultramarin 59; durch die Gypsplatte im ersteren Falle ein Antheil 69, nach der Zurückwerfung vom weifsen Papier 89 hindurch. Bei den unter 2° gegen die reflectirende Fläche gerichteten Strahlen dagegen sind die Durchstrahlungsverhältnisse der directen und der zurückgeworfenen Strahlen völlig gleich, von jenen bedeutenden Unterschieden beim Carmin 22, beim Chromgelb 15, bei Ultramarin und weifsem Papier 20 Proc. also nichts mehr erkennbar.

Wie beträchtlich und verschiedenartig die Veränderungen demnach auch seyen, welche die Wärmestrahlen bei ihrer

(was unbeschadet der Sache geschehen konnte, da es sich überhaupt nur um ein Mehr oder Minder oder um eine Abwesenheit jeglichen Unterschiedes handelte) nicht innerhalb desselben Bereiches der Theilung vorgenommen worden sind, die einzelnen Grade derselben aber bei verschiedener Höhe einen ungleichen Werth haben. Anderen Theils sind auch bei den Jahre lang aus einander liegenden Versuchen, welche alle sonnenhellen Tage von fast drei Sommern in Anspruch nahmen, zu verschiedenen Zeiten nicht immer dieselben Stellen der diathermanen Körper durchstrahlt worden, was bei denen, welche wie z. B. die Krystalle nicht durchweg gleichmäfsig klar sind, in Betracht kommt. Eben deshalb ist aber innerhalb jeder in sich zu vergleichenden Beobachtungsreihe die Gleichheit der jedesmal möglichst hohen galvanometrischen Ablenkung vor dem Einschalten der diathermanen Körper so wie die identische Aufstellung der letzteren vor der Thermosäule stets mit besonderer Sorgfalt festgehalten worden. (Vergl. auch unter Anderen Pogg. Annal. Bd. 101, S. 185 — 186.)

Reflexion von rauhen Flächen erfahren, so erlöschen sie doch durch den blofsen Wechsel des Einfallswinkels so vollständig, dafs die von irgend welchem Körper reflectirte Wärme alsdann selbst durch das feinste Prüfungsmittel [1]) *von der unreflectirten nicht zu unterscheiden ist* [2]).

Wenn sonach eine rauhe Fläche unter Umständen wie eine polirte sich verhalten kann, deren spiegelnde Reflexion keinen Einflufs auf die Eigenschaften der betreffenden Strahlen ausübt [3]), so liegt die Frage nahe, ob diefs auch durch eine einfache *quantitative* Messung der zurückgeworfenen Wärme nachzuweisen sey, ob etwa die Menge der unter dem Einfallswinkel reflectirten Strahlen darauf schliefsen lasse, dafs bei den steiler gegen die rauhe Fläche gerichteten zwar eine Zerstreuung nach allen Seiten, bei den flach auffallenden Strahlen aber mehr eine Zurückwerfung nach einer bestimmten Richtung stattfände. In der That hat die Thermosäule, wenn sie in den Gang derjenigen Sonnenstrahlen gebracht wurde, welche einen gleichen Winkel wie die einfallenden mit der reflectirenden Fläche bildeten, bei einer Reflexion unter 2° beim Carmin eine 11 Mal, beim Chromgelb und weifsen Papier eine 18 Mal, ja beim Ultramarin sogar eine 42,5 Mal gröfsere Wärmewirkung nachgewiesen, als wenn die Reflexion unter einem Winkel von 80° erfolgte [4]).

Der Uebergang der diffusen in die spiegelnde Reflexion

1) *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 40, 45 — 46, 57. Pogg. Annal. Bd. 70, S. 352, 359 — 361; Bd. 71, S. 4.

2) Vergl. den Vorgang bei den *Metallen*, Pogg. Annal. Bd. 101, S. 207 — 213.

3) Melloni, Pogg. Annal. Bd. 35, S. 575 — 576. Knoblauch, *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 54 — 55. Pogg. Annal. Bd. 71, S. 1 — 3; Bd. 101, S. 195 — 199, 213.

4) Vergl. eine (nicht von näheren Angaben begleitete) Bemerkung der HH. *de la Provostaye et Desains*, *Compt. rend. T. XXVI, p.* 212. Pogg. Ann. Bd. 74, S. 149.

Auch in Betreff der zuletzt aufgeführten Verhältnifszahlen war das Einsetzen des oben (*S.* 601 *und* 602) *gedachten Glimmerblatts* in die Ladenöffnung *ohne Einflufs.*

an einer und derselben Fläche ist also auch auf diese Weise selbst bei sehr rauher Beschaffenheit derselben erkennbar [1]).

Von einer Prüfung des Einflusses eines ungleichen Grades der Rauhigkeit, wie er bei Metallflächen [2]) oder beim Holz [3]) einen Sinn hat, konnte bei den vorliegenden Körpern nicht füglich die Rede seyn. Alle weiteren Fragen aber, welche sich hier anschliefsen, z. B. die Bedeutung verschiedenartiger Wärmequellen [4]) oder einer und derselben von verschiedener Temperatur [5]); der in einer auswählenden Absorption [6]) bestehende Ursprung der durch die diffuse Reflexion hervorgerufenen Veränderung der Wärme; ein Vergleich der sichtbaren und unsichtbaren Strahlen [7]) u. s. w. sind bereits früher behandelt worden.

1) Vergl. den Vorgang bei den *Metallen*, Pogg. Ann. Bd. 101, S. 201 — 207, 213.

2) *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 70. Pogg. Ann. Bd. 71, S. 25 — 27; Bd. 101, S. 195 — 199, 213.

3) *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 69 — 70. Pogg. Annal. Bd. 71, S. 24 — 26.

4) Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 72 — 83, 94 sqq., 103. Pogg. Annal. Bd. 65, S. 585 — 586; Bd. 71, S. 29 — 43, 58 ff., 70; Bd. 101, S. 181 ff., 191 — 195, 213.

5) *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 96 — 101. Pogg. Ann. Bd. 71, S. 61 — 67.

6) Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 85 — 90, 103. Pogg. Ann. Bd. 65, S. 586 — 589; Bd. 71, S. 45 — 54, 70; Bd. 101, S. 188 — 189, 212.

7) Monatsbericht der Berliner Akademie, Mai 1845. *De calore radiante disquisitiones cet. p.* 84, 91 — 92, 103. Pogg. Ann. Bd. 65, S. 589 — 590; Bd. 71, S. 44, 56 — 57, 70; Bd. 101, S. 200 — 201, 213.

IV. *Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Schneider.*

I. Vorläufige Mittheilung über das Verhalten des Stibäthyls gegen Sulfocyanallyl (Senföl); von P. Schellbach.

Aus den vortrefflichen Untersuchungen von Hofmann[1]) ist bekannt, dafs der Harnstoff, der als ein Diamin von der Formel $N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_2 O_2)'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ aufgefafst werden kann, der mannigfachsten Substitutionen fähig ist. Diese Substitutionen beziehen sich nicht nur auf den Wasserstoff, sondern auch der Sauerstoff wird davon getroffen, er kann durch eine entsprechende Menge von Schwefel vertreten werden. Von ganz besonderem Interesse aber ist der Umstand, dafs selbst ein Theil des Stickstoffs durch die derselben natürlichen Familie angehörigen Elemente Phosphor und Arsenik vertreten werden kann. Ein durch derartige Substitutionen gebildeter complicirter Harnstoff wurde von Hofmann erhalten bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Sulfocyanphenyl. Die rationelle Formel dieses Körpers, die sofort seine Beziehung zum Harnstoff erkennen läfst, ist diese:

$$NP \left\{ \begin{matrix} (C_2 S_2)'' \\ (C_4 H_5) \\ C_4 H_5 . C_{12} H_5. \end{matrix} \right.$$

Es konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden, dafs das Stibäthyl auf Sulfocyanverbindungen organischer Radicale in ähnlicher Weise wie das Triäthylphosphin einwirken werde unter Bildung von Substanzen, die gleichfalls auf den Harnstofftypus bezüglich seyn mufsten. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt gefunden.

Wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von Stibäthyl und Sulfocyanallyl (Senföl) in zugeschmolzenen Röhren

1) Sitzungsbericht der Berlin. Acad. 1859. S. 56.

längere Zeit (etwa 4 bis 6 Stunden) auf 100° erhitzt, so färbt sich dasselbe allmählich gelb, dann braun und wird endlich ganz undurchsichtig. Beim Erkalten schiefsen keine Krystalle daraus an. Beim Abdampfen im Wasserbade verbreitet die Flüssigkeit einen zwiebelartigen Geruch und hinterläfst schliefslich eine dicke, zähe, dunkelgefärbte Masse, ohne alle Andeutungen von Krystallisation. Setzt man dagegen das Gemisch von Stibäthyl und Senföl nur kurze Zeit (etwa 1 Stunde) einer mäfsigen Temperatur (40 bis 50°) aus, so erfüllt sich die Röhre beim Erkalten der Flüssigkeit mit nadelförmigen seidenglänzenden Krystallen. Dieselben haben anfangs eine gelbliche Farbe, können aber durch Umkrystallisiren aus Weingeist farblos erhalten werden. Beim Zusatz von Aether zu einer alkoholischen Auflösung derselben erhält man sie als ein blendend weifses Haufwerk feiner verfilzter Nadeln. Sie enthalten Antimon, Stickstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff als wesentliche Bestandtheile.

Die Bildung dieser Substanz und das Verhalten derselben lassen über ihre Zusammensetzung kaum einen Zweifel übrig. Diese ist ausgedrückt durch die empirische Formel:

$$C_{20} H_{20} N Sb S_2.$$

Die rationelle Formel dagegen, aus der sich leicht die Beziehungen des neuen Körpers zum Harnstoff ergeben, ist diese:

$$N Sb \left\{ \begin{array}{l} (C_2 S_2)'' \\ (C_4 H_5)_2 \\ C_4 H_5 . C_6 H_5 . \end{array} \right.$$

Die Verbindung kann demnach aufgefafst werden als ein Harnstoff, in dem die Hälfte des Stickstoffs durch Antimon, in dem ferner das zweiatomige Radical Carbonyl durch das entsprechende Sulfocarbonyl $(C_2 S_2)''$ und in dem endlich sämmtlicher Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist und zwar zu $\frac{3}{4}$ durch Aethyl, zu $\frac{1}{4}$ dagegen durch Allyl.

Mit gleichem Rechte könnte man die neue Verbindung ansehen als Thiosinnamin, in dem die Elemente des Am-

moniaks durch die des Stibäthyls vertreten sind, wie eine Vergleichung der beiden folgenden Formeln zeigt:

Thiosinnamin.	Neue Verbindung
$N_2 \left\{ \begin{array}{l} (C_2 S_2)'' \\ H. C_6 H_5 \\ H_2 \end{array} \right.$	$N Sb \left\{ \begin{array}{l} (C_2 S_2)'' \\ C_4 H_5 . C_6 H_5 \\ (C_4 H_5)_2 \end{array} \right.$

Ueberraschend ist, dafs auch diese Verbindung — (Hofmann hat an der von ihm erhaltenen Aehnliches beobachtet) — sich trotz ihrer so complicirten Zusammensetzung in ihrem äufseren Habitus dem Harnstoff, dem einfachsten Diamin, noch so unverkennbar ähnlich zeigt.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieser Substanz eben beschäftigt und werde später Ausführlicheres darüber mittheilen.

II. Ueber das Jodantimon und die Isomorphie desselben mit dem Jodwismuth; von R. Schneider.

Der Verfasser hat früher [1]) eine Methode zur Darstellung von schön krystallisirtem Dreifach-Jodwismuth angegeben. Dieselbe besteht darin, dafs man ein inniges Gemenge von 1 Aequiv. Schwefelwismuth und 3 Aequiv. Jod in einem langhalsigen, lose bedeckten Glaskolben allmählich so stark und so lange erhitzt, bis der ganze Kolben mit dunkel rothbraunen Dämpfen erfüllt ist. Beim langsamen Erkalten condensirt sich das Jodwismuth an den Wänden des Kolbens zu grofsen schwarzen Krystallblättern von lebhaftem Metallglanz. Die Krystalle sind wohlausgebildete sechsseitige Tafeln, meist auf die Dimensionen dünner Blätter beschränkt. Sie sind an der Luft unveränderlich und geben zerrieben ein dunkelbraunes Pulver.

Es ist bekannt, dafs auch durch directes Zusammenschmelzen von Jod und Wismuth (wobei, wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet, eine heftige Reaction stattfindet) Jodwismuth erhalten werden kann, doch bilden sich in diesem Falle nicht so leicht gute Krystalle. Nach Heintz [2])

1) Diese Ann. Bd. 99. S. 470.
2) Diese Ann. Bd. 63, S. 77.

bildet das durch Einwirkung von Jod auf Wismuth erhaltene Jodwismuth graue metallglänzende Flittern, nach Weber [1]) eine glänzend schwarze, abfärbende Masse von blättrigem Gefüge. Es scheint, dafs bei Anwendung von Schwefelwismuth der mit den Dämpfen des Jodwismuths auftretende Schwefeldampf, indem er sich zu schwefliger Säure oxydirt, das Jodwismuth während der Krystallisation vor der störenden Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs schützt.

Auf ganz ähnliche Weise wie das Jodwismuth kann auch das Jodantimon in grofsen blätterförmigen Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aequiv. Schwefelantimon und 3 Aequiv. Jod bildet sich anfangs ein orangerother, schwefelhaltiger, aus kleinen Blättchen und Nadeln bestehender Sublimat, der sich in den oberen Theilen des Kolbens verdichtet. Dieser Sublimat ist früher von Henry und Garot [2]) als eine besondere chemische Verbindung von der Formel SbS_3J_3 beschrieben worden Ich werde auf diesen Gegenstand bei einer spätereren Gelegenheit zurückkommen. Vorläufig will ich nur bemerken, dafs jener Sublimat, wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, durchaus nicht homogen (SbJ_3-haltig) ist, und dafs die ungewöhnliche Gestalt der obigen Formel in diesem Umstande ihre einfache Erklärung findet. Gleichzeitig mit jenem Sublimat bilden sich in den unteren heifseren Theilen des Kolbens grofse mohnrothe Krystallblätter. Diese bestehen aus reinem Jodantimon.

1,030 Grm. derselben gaben bei der Analyse 1,440 Grm. Jodsilber und 0,251 Grm. Antimon.

			gefunden.
Sb = 120,3	24 Proc.		24,37
J_3 = 381	76	»	75,53
501,3	100		99,90

Die Krystalle des Jodantimons sind, wie schon Nicklès [3]) vor einiger Zeit angegeben hat, dünne sechsseitige

1) Diese Ann. Bd. 107, S. 196.

2) Journ. d. Pharm. Bd. 10, S. 511. Schweigg. Journ. Bd 43, S. 53.

3) *Compt. rend.* T. 48, p. 837.

Tafeln. Sie stimmen in der Form genau überein mit denen des Jodwismuths. Jodwismuth und Jodantimon bieten also ein neues und man kann hinzufügen ein schönes Beispiel isomorpher Substanzen dar.

Das Jodantimon löst sich, wenn auch nicht leicht, so doch vollständig in siedendem Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe. Aus einer solchen Lösung scheidet es sich beim Erkalten zum gröfsten Theil in kleinen, aber sehr scharf ausgebildeten, sechsseitigen, glänzenden Blättern ab, die eine etwas hellere Farbe haben, als die durch Sublimation erhaltene Verbindung. Ueberläfst man eine kalt gesättigte Lösung der langsamen Verdunstung, so schiefsen darin tafelförmige Krystalle von etwas gröfseren Dimensionen an.

Durch die Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien wird dem Jodantimon leicht der ganze Jodgehalt entzogen unter Hinterlassung von reinem Antimonoxyd.

Mit den Jodverbindungen positiver Metalle bildet das Jodantimon eine Reihe zum Theil sehr schöner Doppelsalze, von denen einige im Folgenden beschrieben sind.

III. Ueber einige Doppelsalze des Jodantimons; von J. Schäffer.

Die im Folgenden beschriebenen Salze sind erhalten worden durch Eintragen von pulverisirtem Jodantimon in erwärmte, gesättigte Auflösungen der betreffenden Jodmetalle und langsames Verdunstenlassen der filtrirten Lösungen bei mittlerer Temperatur. Gewöhnlich wurde auf 3 Aequivalente des positiven Jodmetalles 1 Aequivalent Jodantimon angewandt. Dabei fand völlige Lösung des letzteren statt, niemals auch eine nur partielle Zersetzung desselben. Es widerlegt sich hierdurch eine kürzlich von Nicklès [1]) gemachte Angabe, wonach das Jodantimon selbst durch gesättigte wäfsrige Lösungen von Brom- und Jodkalium in ähnlicher Weise wie durch Wasser zersetzt werden soll.

1) Journ. f. pract. Chemie. Januarheft 1860, S. 14.

1. Jodkalium-Jodantimon.

Dieses Salz krystallisirt in dunkel schwarzbraunen, mit rubinrother Farbe durchscheinenden rechtwinklig vierseitigen (quadratischen?) Blättern, an denen häufig abgestumpfte Ecken vorkommen. Durch längeres Erwärmen auf 100° wird das Salz wasserfrei erhalten und hat dann eine schön zinnoberrothe Farbe.

Die Analyse, (ebenso wie die der folgenden Salze nach bekannten Methoden ausgeführt) gab folgende Resultate:

1) 1,274 Grm. verloren bei 100° 0,043 Grm. Wasser und gaben 0,217 Grm. schwefelsaures Kali.
2) 1,176 Grm. gaben 1,586 Grm. Jodsilber und 0,194 Grm. schwefelsaures Kali.
3) 1,133 Grm. gaben 1,534 Grm. Jodsilber und 0,169 Grm. Antimon (aus SbS_3 durch Reduction in Wasserstoff erhalten).

Diese Zahlen führen zu der Formel: $3KJ, 2SbJ_3 + 6HO$.

				Gefunden.			
			Berechnet.	I.	II.	III.	Mittel.
3K	=	117	7,53 Proc.	7,61	7,40	—	7,50
2Sb	=	240,6	15,48 »	—	—	14,91	14,91
9J	=	1143	73,52 »	—	72,87	73,16	73,01
6HO	=	54	3,47 »	3,37	—	—	3,37
		1554,6	100,00				98,79

2. Jodnatrium-Jodantimon.

Licht orangerothe, rechtwinklig vierseitige Prismen mit vierflächiger, auf den Kanten aufgestellten Zuspitzung. Auch diefs Salz verliert bei 100° seinen ganzen Wassergehalt und ist im wasserfreien Zustande orangefarben.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1) 1,227 Grm. gaben 0,146 Grm. schwefelsaures Natron und 0,212 Grm. antimonsaures Antimonoxyd (nach Bunsen's Methode bestimmt).
2) 1,715 Grm. gaben 2,167 Grm. Jodsilber.
3) 1,570 Grm. verloren bei 100° 0.208 Grm. Wasser.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel: $3NaJ, SbJ_3 + 24HO$.

		Berechnet.	Gefunden
3 Na	= 69	4,13 Proc.	3,83
2 Sb	= 240,6	14,42 »	13,61
9 J	= 1143	68,50 »	68,28
24 HO	= 216	12,95 »	13,24
	1668,6	100,00	98,96

3. Jodammonium-Jodantimon.

Aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung von 1 Aequiv. Jodantimon in 3 Aequiv. Jodammonium krystallisiren nach einander drei Salze von verschiedener Zusammensetzung. Das zuerst anschiefsende ist das an Wasser und an Jodantimon reichste, zugleich ist es das am schwersten lösliche, denn es scheidet sich aus der Lösung unmittelbar nach dem Erkalten derselben ab; das zuletzt krystallisirende enthält am wenigsten Wasser und Jodantimon, ist dagegen an Jodammonium das reichste.

a) Salz von der Formel: $3\,NH_4J,\ 4\,SbJ_3 + 18\,HO$.

Scharlachrothe, rechtwinklig vierseitige Prismen. Das wasserfreie Salz ist carmoisinroth.

Die Analyse ergab Folgendes:

1) 1,339 Grm. gaben 0,329 Grm. Platinsalmiak.
2) 1,071 Grm. gaben 1,473 Grm. Jodsilber.
3) 1,781 Grm. verloren bei 100° 0,108 Grm. Wasser und gaben 0,314 Grm. Antimon.

Der Formel $3\,NH_4J,\ 4\,SbJ_3 + 18\,HO$ entsprechen folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\,NH_4$	= 54	2,08 Proc.	1,97
4 Sb	= 481,2	18,49 »	17,63
15 J	= 1905	73,22 »	74,32
18 HO	= 162	6,22 »	6,06
	2602,2	100,00	99,98

Die Formel dieses Salzes könnte vielleicht auch so geschrieben werden: $3\,NH_4J,\ SbJ_3 + 3\,SbJ_3 + 18\,HO$.

b) Salz von der Formel: $3NH_4J, 2SbJ_3 + 6HO$.

Dieses Salz ist dem oben beschriebenen Kaliumsalze zum Verwechseln ähnlich. Es krystallisirt ebenso wie jenes in dünnen rechtwinklig vierseitigen Blättern von dunkel schwarzbrauner Farbe, in dünnen Schichten rubinroth durchscheinend. Das wasserfreie Salz ist schön carminroth.

Bei der fast völligen Uebereinstimmung, die dieses Salz in Gestalt und Farbe mit dem Kaliumsalze zeigt, konnte auf eine analoge Zusammensetzung beider geschlossen werden. Die Analyse hat sich deshalb in diesem Falle auf die Jodbestimmung allein beschränkt. Dabei gaben 0,885 Grm. des Salzes 1,268 Grm. Jodsilber. Die Formel $3NH_4J$, $2SbJ_3 + 6HO$ verlangt folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
$3NH_4$	= 54	3,62 Proc.	
2 Sb	= 240,6	16,13 »	
9 J	= 1143	76,63 »	77,40
6 HO	= 54	3,62 »	
	1491,0	100,00	

Der gefundene Werth liegt dem berechneten nahe genug, um die obige Formel, die sich aufserdem auf die Analogie mit dem Kaliumsalze stützt, gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

c) Salz von der Formel: $4NH_4J, SbJ_3 + 6HO$.

Grofse, rechtwinklig vierseitige Prismen mit einer auf den Kanten aufgesetzten vierflächigen Zuspitzung. Die Krystalle erscheinen fast schwarz; in dünnen Schichten sind sie rubinroth durchscheinend. Im wasserfreien Zustande ist das Salz schön carminroth.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

1) 1,108 Grm. verloren bei 100° 0,050 Grm. Wasser.
2) 1,062 Grm. gaben bei der Destillation mit Natronlauge eine Menge Ammoniak, die 3,6 CC. Normal-Schwefelsäure sättigte. Dem entsprechen 0,0648 Grm. Ammonium.
3) 1,131 Grm. gaben 1,645 Grm. Jodsilber und 0,164 Grm. antimonsaures Antimonoxyd.

Der Formel $4NH_4J, SbJ_3 + 6HO$ entsprechen folgende Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
$4NH_4$	= 72	6,3 Proc.	6,10
Sb	= 120,3	10,5 »	11,40
7 J	= 889	78,3 »	78,60
6 HO	= 54	4,8 »	4,51
	1135,3	100,0	100,61

Die obige Formel findet eine Stütze in der Isomorphie des hier beschriebenen Salzes mit einem von Hrn. Linau dargestellten Wismuthsalze, dem unbezweifelt die Formel $4NH^4J, BiJ^3 + 6HO$ zukommt.

4. Jodbaryum-Jodantimon.

Durchscheinende rhombische Prismen von 105° 32′ mit gerade angesetzter Endfläche, von tieforangerother Farbe und lebhaftem Glasglanz. Die Farbe des wasserfreien Salzes ist etwas heller als die des wasserhaltigen.

1) 1,043 Grm. gaben bei der Analyse 0,223 Grm. schwefelsaure Baryterde: 1,151 Grm. Jodsilber und 0,147 antimonsaures Antimonoxyd.

2) 1,215 Grm. verloren bei 100° 0,186 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $2BaJ, SbJ_3 + 18HO$ ab, welcher folgende Zahlen entsprechen.

		Berechnet.	Gefunden.
2 Ba	= 137	12,99 Proc.	12,56
1 Sb	= 120,3	11,41 »	11,12
5 J	= 635	60,23 »	59,63
18 HO	= 162	15,37 »	15,31
	1054,3	100,00 »	98,61

Die hier beschriebenen Salze werden sämmtlich durch Wasser unter Abscheidung von basischem Jodantimon zersetzt. In Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Weinsteinsäure sind sie löslich. Die Lösungen in Weinsteinsäure sind vollkommen farblos, während die in Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure gesättigt gelb erscheinen. Schwefelkohlenstoff zieht aus den Verbindungen Jodantimon aus. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, werden sie zersetzt

unter theilweiser Ausscheidung des Jods und Entwickelung von Jodwasserstoffgas. In einem Proberöhrchen erhitzt, zersetzen sich die Verbindungen mit fixer alkalischer Basis vollständig, indem Jodantimon sublimirt und das betreffende positive Jodmetall zurückbleibt. Die ammoniumhaltigen Salze sublimiren vollständig unter partieller Zersetzung und Auftreten von Joddämpfen.

VI. *Eine einfache Bestimmung der Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen; von A. Wüllner.*

1.

Bekanntlich gelangt man bei Bestimmung der Beugungserscheinungen nach dem Vorgange Fresnel's durch Anwendung der Interferenzgesetze auf das Huyghens'sche Princip der Fortpflanzung des Lichtes auf zwei bestimmte Integrale, so dafs die Summe ihrer Quadrate die Intensität des Lichtes in irgend einem Punkte des Schirmes giebt, auf welchem die Beugungsbilder betrachtet werden. Die gesuchte Lichtintensität ist darnach

$$J = K^2 \left\{ \left(\int dr \cos q r^2 \right)^2 + \left(\int dr \sin q r^2 \right)^2 \right\}$$

Die Gränzen, zwischen denen integrirt wird, richten sich nach der Gestalt der Oeffnung, durch welche das Licht an dem beugenden Schirm vorübergeht. Ist es ein breiter Schirm an dessen einer Seite das Licht vorbei streift, so ist die eine Gränze endlich, die andere unendlich; ist es ein schmaler Körper an dessen beiden Seiten Licht vorübergeht, so zerfällt jedes der beiden Integrale in zwei, dessen Gränzen den vorigen analog sind; und strahlt endlich das Licht durch eine rings begränzte Oeffnung, so sind beide Gränzen endlich.

Die Fresnel'schen Rechnungen sind jedoch nicht anwendbar zur Bestimmung der Intensität der gebeugten Strahlen, wenn die Erscheinungen nach der Fraunhofer'schen Methode beobachtet werden. Denn da bei der Fresnel'schen Beobachtungsweise die Lichterscheinung in einer endlichen Entfernung von der beugenden Oeffnung aufgefangen wird, so ist die in einem Punkte beobachtete Lichtintensität die resultirende oder von allen Punkten der Oeffnung nach diesem Punkte convergirenden Strahlen; bei der Fraunhofer'schen Methode, bei der die gebeugten Strahlen von dem Objectiv eines Fernrohrs aufgenommen und dann im Focus vereinigt werden, interferiren die von allen Punkten nach ein und derselben Richtung ausgehenden Strahlen, da nur die unter sich parallelen Strahlen in einem und demselben Punkte des Focus vereinigt werden. Deshalb ändern sich die Fresnel'schen Beugungserscheinungen mit dem Abstande des auffangenden Schirmes von der beugenden Oeffnung, die Fraunhofer'schen sind davon unabhängig, sie zeigen die Erscheinungen wie Hr. Schwerd in der Vorrede seines klassischen Werkes über die Beugungserscheinungen sagt, als wenn die Lichterscheinungen nach Fresnel's Methode in unendlicher Entfernung von dem beugenden Schirme aufgefangen werden.

Die Fraunhofer'schen Diffractionerscheinungen wurden zuerst analytisch behandelt und vollständig aus den Principien der Undulationstheorie entwickelt von Schwerd. Derselbe schlug aber einen anderen Weg ein als Fresnel und suchte nicht das Problem allgemein zu lösen, einen allgemeinen Ausdruck für die Lichtintensität der gebeugten Strahlen für eine irgendwie gestaltete Oeffnung zu finden, und aus diesem dann durch Specialisiren die Erscheinung für bestimmte Oeffnungen zu erhalten, sondern er behandelte jede Oeffnung gesondert. Der Grund war wohl der, dafs er um die resultirende Intensität der gebeugten Strahlen zu erhalten, anstatt wie Fresnel Integrationen zu benutzen, Summationen anwandte, und um diese ausführen zu können, durch für jede Oeffnung besondere Construc-

tionen die Phasen der gebeugten Strahlen in Form von Reihen darstellen mufste.

Einige Jahre später behandelte Hr. Knochenhauer in seiner »Undulationstheorie des Lichtes« (Berlin 1839) die Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen. Er umging den Summationscalcül und wandte anstatt Summationen Integrationen an. Dazu bestimmte er die Phase eines beliebigen durch die Oeffnung tretenden Strahls als Function der Stelle, an welcher er durch die Oeffnung getreten ist, und war dadurch in den Stand gesetzt anstatt wie Schwerd die einzelnen Strahlen summiren zu müssen durch zwei über die Oeffnung ausgedehnte Integrale die resultirende Intensität zu erhalten. Im Uebrigen schlofs er sich genau an Schwerd an und wandte, um zu den Elementarfactoren seiner Integrale zu gelangen, genau dieselben Constructionen an wie jener. Deshalb erhielt er auch keinen für alle Oeffnungen gemeinsamen Ausdruck.

Zugleich mit Hrn. Knochenhauer gab Littrow in dem Artikel Undulation von Gehler's physikalischem Wörterbuch (2. Aufl. Bd. IX, 2. Abth., S. 1422) eine Ableitung der Beugungserscheinungen, und es gelang ihm allgemein das Problem zu lösen, die Intensität des durch eine Sammellinse und durch eine kleine Oeffnung gehenden Lichtes zu bestimmen. Er dachte sich den die Erscheinung auffangenden Schirm im Brennpunkt der Linse, in welchem er auch den Anfangspunkt der Coordinaten annimmt, senkrecht gegen die ungebeugten Strahlen aufgestellt und erhielt dann als Ausdruck für die Intensität irgend eines Punktes des Schirmes

$$J = R^2 (P^2 + Q^2)$$

worin

$$P = \iint dx\, dy \sin \frac{2\pi}{b\lambda} (\xi x + v y)$$

$$Q = \iint dx\, dy \cos \frac{2\pi}{b\lambda} (\xi x + v y)$$

worin x, y die Coordinaten eines Punktes der Oeffnung, ξ, v die Coordinaten eines Punktes M des Schirmes und b die Brennweite der Linse, also auch, da die Linse unmit-

telbar vor der beugenden Oeffnung angebracht ist, der Abstand des Schirmes von der beugenden Oeffnung bedeutet.

Die angedeuteten Integrationen sind auszudehnen über die ganze Oeffnung, deren Gestalt also die Gränzen der Integrale bestimmt.

Anwendungen giebt Littrow für das Rechteck und das gleichzeitige Dreieck.

Die Littrow'sche Ableitung dieser Beugungserscheinungen scheint jedoch nicht viel Anklang gefunden zu haben, denn trotz der grofsen Vorzüge, welche die Differential- und Integralrechnung wegen ihrer gröfseren Einfachheit vor dem Summationscalcül voraus hat, sind stets zur Bestimmung der Fraunhofer'schen Beugungserscheinungen die Schwerd'schen Rechnungen angewandt. Ja noch vor 10 Jahren hat Wilde [1]) dieselben in abgekürzter Form reproducirt.

Der Grund davon kann wohl nur darin liegen, dafs die Littrow'sche Ableitung jener allgemeinen Gleichung und ihr Gebrauch in der dort angegebenen Form noch ziemlich unbequem ist, sowie darin, dafs das Bedingende der ganzen Erscheinung nicht so klar hervortritt, wie bei der Schwerd'schen Behandlung.

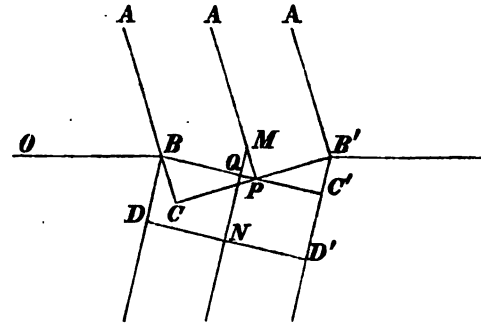
Ich wurde nun kürzlich auf eine andere äufserst einfache Methode geführt, um die Beugungserscheinungen nach Fraunhofer's Methode durch dieselben zwei bestimmten Doppelintegrale allgemein für alle Oeffnungen zu bestimmen, bei der die physikalische Bedeutung dieser Ausdrücke zugleich unmittelbar vorliegt. Es sey mir gestattet eben ihrer grofsen Einfachheit wegen dieselbe mitzutheilen.

2.

Wir nehmen an, es falle ein Bündel paralleler Lichtstrahlen auf einen Schirm, in welchem sich eine irgendwie gestaltete Oeffnung befinde. Die Wellenebene der einfallenden Strahlen bilde mit der Ebene des Schirmes den Winkel v. Es wird gesucht die Intensität des Lichtes der ge-

1) Diese Ann. Bd. 79, S. 75 ff.

beugten Strahlen, deren Wellenebene mit der des Schirmes den Winkel w bildet. Sey nun BB' ein Durchschnitt der Oeffnung, M ein Punkt derselben, in welchem sich das



Element dm der Oeffnung befinde. AB, AB' sey das einfallende Bündel paralleler Lichtstrahlen, BD, BD' die Richtung der gebeugten Lichtstrahlen. Um nun die Lichtintensität der nach BD gebeugten Strahlen zu erhalten, haben wir nur die resultirende Aetherbewegung nach dem Interferenzgesetz in einer zu den gebeugten Strahlen normalen Ebene DD' zu bestimmen, da die Lichtstrahlen von da an sich mit constanter Phasendifferenz weiter bewegen.

Nach dem Huyghen'schen Principe betrachtet man nun jedes Element der Oeffnung als einen neuen Vibrationsmittelpunkt, welcher die erhaltenen Oscillationen nach allen Richtungen hin weiter verbreitet. Das in M befindliche Element des die Oeffnung erfüllenden Aethers dm wird nun in der Ebene DD' eine Lichtbewegung veranlassen, welche sich ausdrücken läfst durch

$$\eta = k\,dm \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{AM+MN}{\lambda}\right) \quad . \quad . \quad (1)$$

wenn η den Abstand des in N befindlichen Aethertheilchens von der Gleichgewichtslage zur Zeit t, k die Amplitude der Schwingung, welche die von der Flächeneinheit ausgehende Wirkung in N erzeugen würde, T die Oscilla-

tionsdauer und λ die Wellenlänge des angewendeten Lichtes bedeutet.

Legen wir nun durch B' die Wellenebene der einfallenden Strahlen $B'C$ durch B die der gebeugten Strahlen BC', so haben wir

$$AM = AP - MP = AB' - MP$$
$$MN = NQ + QM = DB + QM$$

und setzen wir das in (1) ein, so wird:

$$\eta = k\,dm \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{AB' + DB}{\lambda} - \frac{QM - MP}{\lambda}\right) \quad (2)$$

Um nun die Gesammtintensität der nach der Richtung BD gebeugten Strahlen zu erhalten, haben wir die Summe der von allen Elementen der Oeffnung nach der gleichen Richtung ausgehenden Strahlen zu bilden, jeden mit seiner Phase genommen, mit welcher derselbe in die Ebene $D'D$ eintritt. Oder mit anderen Worten, wir haben die rechte Seite des Ausdrucks (2) nach m zu integriren über die ganze Oeffnung hin, wobei dann QM und MP mit der Lage des Punktes M in der Oeffnung immer andere werden.

Bedenken wir nun, dafs MP die senkrechten Abstände der Punkte der Oeffnung von der einfallenden Wellenebene, MQ dieselben von der gebeugten Wellenebene bedeuten, so ist es leicht dm, QM, MP als Functionen derselben Veränderlichen darzustellen.

Zu dem Ende legen wir irgendwo in der Ebene des Schirmes den Anfangspunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems, dessen xy Ebene mit der Ebene des Schirmes zusammenfällt. Die Winkel, welche die einfallenden Strahlen mit den Axen bilden, seyen α, β, γ, diejenigen, welchen die gebeugten Strahlen bilden, seyen α', β', γ'.

Wir haben dann als Gleichung der einfallenden Wellenebene, wenn wir die Coordinaten eines Punktes derselben mit x, y, z bezeichnen

$$x \cos\alpha + y \cos\beta + z \cos\gamma = p,$$

worin p den senkrechten Abstand der in Rede stehenden Ebene vom Coordinaten-Anfangspunkt bezeichnet. Nach einem bekannten Satze der analytischen Geometrie im Raume,

hat man nun für den senkrechten Abstand D eines Punktes mit Coordinaten x', y', z' von jener Ebene

$$D = x' \cos\alpha + y' \cos\beta + z' \cos\gamma - p.$$

Für den Punkt M der Oeffnung seyen nun die Coordinaten x', y', die z Coordinate ist $= 0$, da der Punkt in der xy Ebene liegt. Wir haben daher

$$MP = x' \cos\alpha + y' \cos\beta - p.$$

Ist nun die Gleichung der gebeugten Wellenebene

$$x \cos\alpha' + y \cos\beta' + z \cos\gamma' = p',$$

so haben wir analog

$$MQ = x' \cos\alpha' + y' \cos\beta' - p'.$$

Setzen wir das in (2) ein, und zugleich

$$dm = dx\, dy,$$

so wird

$$\left.\begin{aligned} \eta = k\, dx\, dy \sin 2\pi \Big(\frac{t}{T} - \frac{AB + DB}{\lambda} \\ - \frac{x'(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y'(\cos\beta' - \cos\beta) + p - p'}{\lambda} \Big) \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

oder

$$\eta = k\, dx\, dy \cos \frac{2\pi}{\lambda} [x'(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y'(\cos\beta' - \cos\beta)]$$
$$. \sin 2\pi \Big(\frac{t}{T} - \frac{AB' + DB + p - p'}{\lambda} \Big)$$
$$- k\, dx\, dy \sin \frac{2\pi}{\lambda} [x'(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y'(\cos\beta' - \cos\beta)]$$
$$. \cos 2\pi \Big(\frac{t}{T} - \frac{AB' + DB + p - p'}{\lambda} \Big)$$

Und nehmen wir nun die Summe aller Strahlen, wobei wir um durch x und y alle Punkte der Oeffnung nach und nach zu erhalten, für x' wieder x, für y' wieder y einsetzen, so wird

$$H = k \iint dx\, dy \cos \frac{2\pi}{\lambda} [x(\cos\alpha' - \cos\alpha)$$
$$+ y(\cos\beta' - \cos\beta)] . \sin 2\pi \Big(\frac{t}{T} - \frac{AB' + DB + p - p'}{\lambda} \Big)$$
$$- k \iint dx\, dy \sin \frac{2\pi}{\lambda} [y(\cos\alpha' - \cos\alpha)$$
$$+ y(\cos\beta' - \cos\beta)] . \cos 2\pi \Big(\frac{t}{T} - \frac{AB' + DB + p - p'}{\lambda} \Big)$$

woraus nach bekannten Interferenzgesetzen für die resultirende Intensität der nach der gleichen Richtung gebeugten Strahlen folgt:

$$J = k^2 \left[\left(\iint dx\,dy \cos \frac{2\pi}{\lambda} [x(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y\cos\beta' - \cos\beta)] \right)^2 + \left(\iint dx\,dy \sin \frac{2\pi}{\lambda} x(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y(\cos\beta' - \cos\beta)] \right)^2 \right] \quad (4)$$

wo die Integrationen über alle x und y, welche der Oeffnung angehören, auszuführen sind [1]).

Dieser Ausdruck für J ist bisjetzt nur auf rechtwinklige Coordinaten bezogen. Um ihn zu verallgemeinern und für die Anwendung bequemer zu machen, wollen wir nun annehmen, dafs die y Axe nicht senkrecht auf der x Axe stehe, sondern mit ihr den Winkel ϑ einschliefse. Die Axe der z bleibe senkrecht auf der xy Ebene. Bezeichnen wir die neuen Coordinaten zunächst mit x' und y', so werden die alten Coordinaten in diesen neuen ausgedrückt

$$x = x' \qquad y = y' \sin \vartheta.$$

Dadurch tritt dann auch an die Stelle des rechtwinkligen Flächenelements $dx\,dy$ das unendlich kleine Parallelogramm

1) Ich mufs hier bemerken, dafs ich vor einigen Jahren in Berlin aus einem nach Vorträgen des Hrn. Neumann über theoretische Optik bearbeiteten Hefte ersehen habe, dafs Hr. Neumann sich des gleichen allgemeinen Ausdrucks bedient, um die Fraunhofer'schen Diffractionserscheinungen zu erhalten. Der Weg, auf welchem derselbe dazu gelangt, ist aber ein ganz anderer. Hr. Neumann zieht den angesehenen Punkt, auf den das Fernrohr eingestellt ist, in die Behandlung des Problems hinein und gelangt dadurch zu einem Ausdruck für die Phasen der gebeugten Strahlen, welchen er dann nach Einführung eines rechtwinkligen Coordinaten-Systemes durch Umformungen, auf obige Form bringt. Die grofse Einfachheit, mit der sich, wenn einmal jener allgemeine Ausdruck festgestellt ist, die Beugungserscheinungen ergeben, liefs es mir wünschenswerth erscheinen, denselben auf möglichst einfache Weise zu erhalten. Das war die Veranlassung dieser Arbeit, und da ich glaubte wirklich den einfachsten Weg gefunden zu haben, wollte ich es mir nicht versagen, ihn den Physikern vorzulegen, in der Hoffnung, dafs er einem oder dem andern vielleicht zum Zwecke der Vorlesungen willkommen sey.

$$dx'\,dy'\sin\vartheta.$$

Führen wir diefs in unsern Ausdruck für

$$J = k^2\,(P^2 + Q^2)$$

ein, so wird

$$P = \sin\vartheta \iint dx'\,dy' \cos\frac{2\pi}{\lambda}\,[x'(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y'\sin\vartheta\,(\cos\beta' - \cos\beta).$$

$$Q = \sin\vartheta \iint dx'\,dy' \sin\frac{2\pi}{\lambda}\,[x'(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y'\sin\vartheta\,(\cos\beta' - \cos\beta)]$$

β und β' waren die Winkel, welche die einfallenden und gebeugten Strahlen mit der früheren y Axe bildeten, und da ϑ der Winkel ist, welcher die neue Axe der y mit der Axe der x bildet, so ist ϑ das Complement des Winkels η, welchen die neue Axe der y mit der frühern Axe der y bildet. Deshalb sind die Producte

$$\sin\vartheta\cos\beta' = \cos\eta\,.\,\cos\beta'$$
$$\sin\vartheta\cos\beta = \cos\eta\,.\,\cos\beta$$

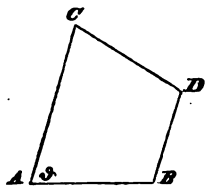
gleich den Cosinus des Winkels, welchen die gebeugten respective die einfallenden Strahlen mit der neuen Axe der y bilden. Bezeichnen wir diese Winkel wieder mit β' und β, und lassen wir bei x' und y' die Accente weg, so wird

$$\left.\begin{aligned} P &= \sin\vartheta \iint dx\,dy \cos\frac{2\pi}{\lambda}\,[x(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y\,(\cos\beta' - \cos\beta)] \\ Q &= \sin\vartheta \iint dx\,dy \sin\frac{2\pi}{\lambda}\,[x(\cos\alpha' - \cos\alpha) + y\,(\cos\beta' - \cos\beta)] \end{aligned}\right\} \quad (4\,a)$$

Unsere früheren Ausdrücke gelten also auch, wenn die Axe der y nicht senkrecht auf der Axe der x steht, wenn wir sie mit dem Sinus des Winkels, welchen die beiden Axen einschliefsen, multipliciren. Letztere Ausdrücke als die allgemeinern, aus denen durch $\vartheta = 90^\circ$ die ersteren hervorgehen, sind in der Anwendung die bequemsten.

3.

Es sey gestattet an einem speciellen Falle zu zeigen, mit wie geringer Mühe man mit Zugrundelegung dieser Ausdrücke zu den Resultaten gelangt, welche nach der Schwerd'schen Methode sehr weitläufige Rechnungen erfordern. Es werde die Intensität der durch eine trapezförmige Oeffnung gebeugter Strahlen bestimmt.



Seyen die vier Seiten des Trapezes $ABDC$

$$AC = b$$
$$AB = a$$
$$BD = c$$
$$CD = d$$

Die Seiten a und b bilden mit einander den Winkel ϑ. Da wir den Anfangspunkt der Coordinaten und die Richtung der x und y beliebig wählen können, so sey A der Anfangspunkt der Coordinaten, die Axe der x falle mit a, die der y mit b zusammen.

Wir haben dann die beiden Integrale zu nehmen

nach y von $y = 0$ bis $y = y$,

wo y eine Function von x die Ordinaten von CD darstellt,

nach x von $x = 0$ bis $x = a$.

Würde die Linie CD die Axe der x in einem Abstande $= \alpha$ schneiden, so ist

$$y = b\left(1 - \frac{x}{\alpha}\right).$$

Nun ist aber

$$\alpha : a = b : b - c$$

$$\alpha = \frac{ab}{b-c}$$

also

$$y = b\left(1 - \frac{(b-c)x}{ab}\right).$$

Bezeichnen wir nun in unsern beiden Integralen (4a)

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\cos\alpha' - \cos\alpha) = m$$

$$\frac{2\pi}{\lambda}(\cos\beta' - \cos\beta) = n$$

so haben wir für das Trapez

$$P = \sin\vartheta \int_0^a \int_0^{b\left(1-\frac{(b-c)x}{ab}\right)} \cos(mx+ny)\,dy\,dx,$$

$$Q = \sin\vartheta \int_0^a \int_0^{b\left(1-\frac{(b-c)x}{ab}\right)} \sin(mx+ny)\,dy\,dx)$$

Daraus

$$P + Qi = \sin\vartheta \int_0^a \int_0^{b\left(1-\frac{(b-c)x}{ab}\right)} [\cos(mx+ny) + i\sin(mx+ny)]\,dy\,dx$$

$$= \sin\vartheta \int_0^a \int_0^{b\left(1-\frac{(b-c)x}{ab}\right)} e^{(mx+ny)i}\,dy\,dx$$

worin $i = \sqrt{-1}$.

Führen wir die beiden angedeuteten Integrationen aus, so wird

$$P + Qi = -\frac{a\sin\vartheta}{n(ma-nb+nc)}\left\{e^{(ma+nc)i} - e^{nbi}\right\} + \frac{1}{mn}\left\{e^{mai} - 1\right\}$$

oder

$$P + Qi = -\frac{\sin\vartheta}{mn(ma-nb+nc)}\left\{ma\left(e^{(ma+nc)i} - e^{nbi}\right) - (ma-nb+nc)\left(e^{mai} - 1\right)\right\}$$

oder wenn wir wieder trigonometrische Functionen einführen und reelles und imaginäres trennen.

$$P + Qi = -\frac{\sin\vartheta}{mn(ma-nb+nc)}\left\{ma(\cos(ma+nc) - \cos nb) - (ma-nb+nc)(\cos ma - 1) + i[ma(\sin(ma+nc) - \sin nb) - (ma-nb+nc)\sin ma]\right\}$$

Woraus man unmittelbar erhält

$$P = -\frac{\sin\vartheta}{mn(ma-nb+nc)}\Big\{nb(\cos ma-1)-nc(\cos ma-1)$$
$$-ma(\cos nb-1)+ma(\cos[ma+nc)-\cos ma]\Big\}$$
$$Q = -\frac{\sin\vartheta}{mn(ma-nb+nc)}\Big\{nb\sin ma-nc\sin ma-ma\sin nb$$
$$-ma[\sin ma-\sin(ma+nc)]\Big\}$$

oder

$$P = \frac{ab\sin\vartheta}{(ma-nb+nc)}\left\{\left(1-\frac{c}{b}\right)\frac{\sin^2\frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}}-\frac{\sin^2\frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}}\right.$$
$$\left.+\frac{2}{nb}\sin\left(ma+\frac{nc}{2}\right)\sin\frac{nc}{2}\right\}$$
$$Q = -\frac{ab\sin\vartheta}{(ma-nb+nc)}\left\{\left(1-\frac{c}{b}\right)\frac{\sin ma}{ma}-\frac{\sin nb}{nb}\right.$$
$$\left.+\frac{2}{nb}\cos\left(ma+\frac{nc}{2}\right)\sin\frac{nc}{2}\right\}$$

Quadriren wir beide Ausdrücke, addiren wir sie und multipliciren wir sie mit k^2, so wird nach einigen leicht zu übersehenden Reductionen

$$J = k^2(P^2+Q^2)$$
$$= k^2\frac{a^2b^2\sin^2\vartheta}{(ma-nb+nc)^2}\left\{\left(1-\frac{c}{b}\right)^2\left(\frac{\sin\frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}}\right)^2+\left(\frac{\sin\frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}}\right)^2\right.$$
$$-2\left(1-\frac{c}{b}\right)\frac{\sin\frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}}\frac{\sin\frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}}\cos\left(\frac{ma}{2}-\frac{nb}{2}\right)+\frac{c}{b}\left[\frac{c}{b}\left(\frac{\sin\frac{nc}{2}}{\frac{nc}{2}}\right)^2\right.$$
$$+2\frac{\sin\frac{nc}{2}}{\frac{nc}{2}}\left(\left(1-\frac{c}{b}\right)\frac{\sin\frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}}\cos\left(\frac{ma}{2}-\frac{nc}{2}\right)\right.$$
$$\left.\left.\left.-\frac{\sin\frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}}\cos\left(ma-\frac{nb}{2}+\frac{nc}{2}\right)\right)\right]\right\}$$

Dieser durch seine Symmetrie ziemlich übersichtliche Ausdruck zeichnet sich dadurch aus, dafs aus ihm sich unmittelbar und auf die einfachste Weise die Intensität der durch ein Dreieck oder ein Parallelogramm gebeugten Strahlen ergiebt. Dadurch wird auch seine Richtigkeit bestätigt, indem wir die bekannten durch den Versuch geprüften Ausdrücke erhalten.

Für das Dreieck wird

$$c = 0$$

$$J = k^2 \frac{a^2 b^2 \sin^2 \vartheta}{(ma - nb)^2} \left\{ \left(\frac{\sin \frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}} \right)^2 + \left(\frac{\sin \frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}} \right)^2 - 2 \frac{\sin \frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}} \frac{\sin \frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}} \cos\left(\frac{ma}{2} - \frac{nb}{2}\right) \right\}$$

ein Ausdruck, der mit dem Schwerd'schen (*vide* S. 61 dessen Schrift) zusammenfällt.

Für das Parallelogramm wird

$$c = b$$

$$J = k^2 \frac{a^2 b^2 \sin^2 \vartheta}{(ma)^2} \left\{ 2 \left(\frac{\sin \frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}} \right)^2 - 2 \left(\frac{\sin \frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}} \right)^2 \cos ma \right\}$$

$$= k^2 a^2 b^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{\sin \frac{ma}{2}}{\frac{ma}{2}} \right)^2 \left(\frac{\sin \frac{nb}{2}}{\frac{nb}{2}} \right)^2$$

der bekannte Ausdruck für die durch ein Parallelogramm gebeugten Strahlen.

Beide Ausdrücke wären übrigens auch leicht durch directe Integration erhalten, wenn wir in die obere Gränze der Integration nach y entweder $c = 0$ oder $c = b$ eingesetzt hätten.

Wie durch Zerlegung der beugenden Oeffnung, bei geradliniger Begränzung derselben, auch die Beugungserscheinungen anderer Oeffnungen erhalten werden können, sieht

man sofort. Die Rechnungen sind nicht schwieriger wenn auch weitläufiger.

Sind die Oeffnungen jedoch nicht geradlinig begränzt, so lassen sich die Integrale nicht in geschlossener Form darstellen, sie führen auf Integrale, welche bisher noch nicht bestimmt sind. Man mufs dann zu Reihenentwicklungen seine Zuflucht nehmen wie es Hr. Knochenhauer bereits gethan hat [1]).

Marburg d. 15. Februar 1860.

VII. *Geometrische Methode, um das Potential der, von einer Kugel auf innere oder äufsere Punkte ausgeübten, Wirkung zu bestimmen;*

von C. Neumann in Halle.

Für den Satz, dafs eine unendlich dünne, von zwei ähnlichen Ellipsoïden begränzte, Schaale auf einen äufseren Punkt eine Kraft ausübe, deren Richtung durch die Axe des von diesem Punkte an die Schaale gelegten Tangenten-Kegels dargestellt wird, hat Steiner einen äufserst einfachen, auf rein geometrischen Betrachtungen beruhenden, Beweis gegeben [2]). Jene geometrischen Betrachtungen von Steiner führten mich zu einer neuen und einfachen Methode, um das Potential einer Kugel auf innere oder äufsere Punkte zu bestimmen. Ich werde mich hier bei Auseinandersetzung dieser Methode auf die Feststellung folgenden Satzes beschränken.

»Bezeichnet M die Masse einer unendlich dünnen, von zwei concentrischen Kugelflächen begränzten Schaale; bezeichnet ferner a den Radius der Schaale, und e die Ent-

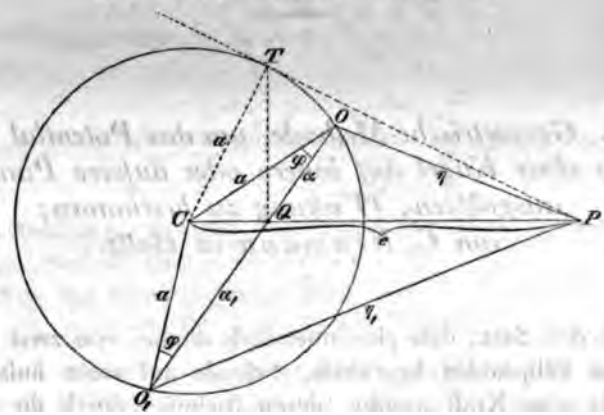
1) Knochenhauer, Undulationstheorie etc. S. 22.

2) Crelle's Journal, Bd. 12, S. 141.

fernung eines beliebig gelegenen Punktes vom Centrum derselben: so ist das Potential der Schaale in Bezug auf diesen Punkt $= \frac{M}{a}$, wenn derselbe im Innern der Schaale liegt; dagegen $= \frac{M}{e}$, wenn der Punkt ein äufserer ist.«

Ist nämlich auf diese Weise das Potential einer Kugel*schaale* bestimmt; so ergiebt sich dann das Potential für eine *volle* Kugel von selbst.

§. 1. Das Potential für innere Punkte.



Es sey C der Mittelpunkt der Kugelschaale, und Q der angezogene Punkt. Man construire einen Kegel von unendlich kleiner Oeffnung $d\omega$, welcher seinen Scheitelpunkt in Q hat, und bei O und O^1 zwei unendlich kleine Elemente do und do_1 aus der Kugelfläche ausschneidet. Bezeichnet δ die unendlich geringe Dicke der Schaale, und q die Dichtigkeit ihrer Masse, so sind

$$\frac{q\delta . do}{\alpha} \text{ und } \frac{q\delta . do_1}{\alpha_1}$$

die Potentiale der Elemente do und do^1 auf den Punkt Q. Das Potential V der ganzen Schaale auf Q hat daher folgenden Werth

$$V = q\delta S\frac{do}{\alpha} = q\delta S\frac{do_1}{\alpha_1} = \frac{q\delta}{2} S\left(\frac{do}{\alpha} + \frac{do_1}{\alpha_1}\right)$$

die Summation S über alle Elemente do und alle Elemente do_1 der Kugelschaale ausgedehnt. Zwischen der Kegel-Oeffnung $d\omega$ d. i. zwischen dem Element, welches der Kegel QO aus einer, mit dem Radius Eins um Q beschriebenen, Kugelfläche ausschneidet, und zwischen dem Element do, welches derselbe Kegel aus der gegebenen, um C beschriebenen, Kugelfläche ausschneidet, findet, wie man augenblicklich sieht, die Relation

$$do \cos\varphi = \alpha^2 \, d\omega$$

statt; und ebenso ist:

$$do_1 \cos\varphi = \alpha_1{}^2 \, d\omega.$$

Ferner ergiebt sich aus dem rechtwinkligen Dreieck COO_1 die Gleichung:

$$\alpha + \alpha_1 = 2a \cos\varphi.$$

Aus diesen drei Relationeu folgt successive:

$$\frac{do}{\alpha} + \frac{do_1}{\alpha_1} = \frac{\alpha + \alpha_1}{\cos\varphi} \, d\omega = 2a \, d\omega$$

und hierdurch nimmt der vorhin für V gefundene Werth folgende Gestalt an:

$$V = \frac{q\delta}{2} S 2a \, d\omega = q\delta a S d\omega.$$

Die Summation S ist hier über alle Elemente $d\omega$ der, um Q mit dem Radius Eins beschriebenen, Kugelfläche auszudehnen; mithin $Sd\omega = 4\pi$. Beachtet man daher, dafs die Masse M der ganzen Kugelschaale den Werth

$$M = q\delta . 4\pi a^2$$

besitzt, so ergiebt sich schliefslich:

$$V = \frac{M}{a}.$$

§. 2. Das Potential für äufsere Punkte.

Es sey wiederum C der Mittelpunkt der Kugelschaale, und es sey ferner P der angezogene Punkt.

Man lege von P aus einen Tangenten-Kegel an die Schaale (PT soll eine Kante dieses Kegels vorstellen), und bezeichne den Mittelpunkt des Kreises, in welchem Schaale

und Kegel einander berühren, mit Q. Alsdann ist CT mittlere Proportionale zwischen CP und CQ. Nimmt man nun auf der Kugelschaale einen beliebigen Punkt O an, und zieht die Linien OC, OQ, OP, so ist $CT = CO$, also auch CO mittlere Proportionale zwischen den vorher genannten Linien CQ und CP. Daraus ergiebt sich, dafs die beiden Dreiecke CQO und COP einander ähnlich sind. Die Seiten dieser beiden Dreiecke sind demnach einander proportional, d. h.

$$\frac{\alpha}{\eta} = \frac{a}{e}.$$

Ebenso ergiebt sich, wenn man O_1 an Stelle von O nimmt:

$$\frac{\alpha_1}{\eta_1} = \frac{a}{e}.$$

Es repräsentire nun wiederum, wie früher, die gerade Linie OQO_1 einen Kegel von unendlich kleiner Oeffnung $d\omega$, welcher seinen Scheitelpunkt in Q hat, und bei O und O_1 zwei unendlich kleine Elemente do und do_1 aus der Kugelfläche ausschneidet. Alsdann hat das Potential V der Schaale in Bezug auf den Punkt P folgenden Werth:

$$V = q\delta S\frac{do}{\eta} = q\delta S\frac{do_1}{\eta_1} = \frac{q\delta}{2} S\left(\frac{do}{\eta} + \frac{do_1}{\eta_1}\right).$$

Aus den vorhin aufgestellten Relationen:

$$do \cos\varphi = \alpha^2 d\omega \qquad \alpha + \alpha_1 = 2a\cos\varphi$$

$$do^1 \cos\varphi = \alpha_1{}^2 d\omega \qquad \frac{\alpha}{\eta} = \frac{\alpha_1}{\eta_1} = \frac{a}{e}$$

ergiebt sich nun successive:

$$\frac{do}{\eta} + \frac{do_1}{\eta_1} = \left(\frac{\alpha^2}{\eta^2} + \frac{\alpha_1{}^2}{\eta_1}\right)\frac{d\omega}{\cos\varphi} = \frac{a}{e}\,\frac{\alpha+\alpha_1}{\cos\varphi}\,d\omega = \frac{2a^2}{e}\,d\omega.$$

Hierdurch erhält der für V aufgestellte Werth folgende Gestalt

$$V = \frac{q\delta}{2} S\,\frac{2a^2}{e}\,d\omega = \frac{q\delta a^2}{e}\,4\pi$$

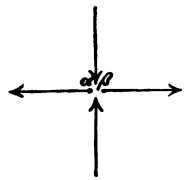
oder mit Einführung der Masse M:

$$V = \frac{M}{e}.$$

VIII. *Einige Betrachtungen über Flüssigkeitsströmungen; von F. E. Melde.*

Im Jahre 1826 haben Sömmering und Chladni gemeinschaftlich interessante Untersuchungen angestellt über die Strömungen in einer Flüssigkeit beim Eintauchen eines transversal schwingenden Körpers, deren Resultate veröffentlicht sind in dem »Archiv von Kastner Bd. VIII. S. 91.« Taucht man nämlich das Ende eines *dünnen* Stabes in Wasser, welches auf der Oberfläche mit etwas Lycopodium bestreut ist, so zeigen sich Strömungen und zwischen je zweien derselben eine Wirbelbewegung wie die Fig. 1 versinnlicht. Wenn der Stab zwischen den Gränzen α und β schwingt, so erkennt man zwei Ströme, welche mit dieser Schwingungsrichtung zusammenfallen, und zwei andere, welche coïncidiren mit einer senkrecht durch die Mitte dieser Schwingungsrichtung gelegten Linie. Der Kürze halber möchte ich die beiden ersten Ströme *Parallelströme* die beiden letzten *Transversalströme* nennen. Bei dem dünnen Stabe sind also die beiden Parallelströme nach *aufsen* die beiden Transversalströme nach *innen* gerichtet. Wählt man dagegen einen dickeren Stab, so kehrt sich die Richtung der beiderseitigen Ströme um. Die Transversalströme gehen nach aufsen, die Parallelströme nach innen. Es ist hierbei jedoch nicht nöthig, dafs der Stab seiner ganzen Länge nach dünn, beziehungsweise dick sey, sondern es kommt blofs darauf an, dafs das eingetauchte Ende von der betreffenden Beschaffenheit sey, so dafs man erstere Erscheinung auch mit einem dicken Stabe erhält, an dessen untern Ende eine Spitze, wie etwa eine Stecknadel, in der Richtung seiner Länge befestigt, und ebenso letztere mit einem dünnen Stabe, dessen Ende auf irgend eine Weise verdickt ist. Als schwingende Körper wurden bei

Fig 1.



dieser Untersuchung cylindrische Stäbe und Stimmgabeln benutzt. Namentlich war hierbei noch interessant die Erscheinung, welche sich darbot beim Eintauchen der beiden Zinken einer Stimmgabel, wo die an *jedem* Ende entstehenden vier Ströme sich in gewisser Weise combiniren, um ein gemeinschaftliches neues Stromsystem zu bilden.

Ich habe nun diese Erscheinungen weiter verfolgt zunächst bei glockenförmigen Gefäfsen, sowie bei elliptischen Cylinderflächen. Giefst man nämlich in ein solches Gefäfs Wasser, bestreut dieses oben mit etwas Lycopodium, und bringt es mittelst des Klangstäbchens zum Tönen, so wird man sehen wie die primären Stofswellen in ihrer Zusammenwirkung Ströme erzeugen, die sich in der Bewegung des Lycopodiums auf das Schönste verfolgen lassen. Man wird sofort die Analogie dieser Erscheinungen mit den obigen erkennen und folgendes Gesetz bestätigt finden:

»Es entstehen zweierlei Strömungen: die einen sind von der Mitte der Flüssigkeitsoberfläche nach der Wand des Gefäfses gerichtet, und zwar nach den Schwingungsmaximis hin; die andern sind entgegengesetzt gerichtet: nämlich von den Schwingungsminimis nach der Mitte hin; weiterhin erkennt man zwischen je zweien benachbarten Strömen verschiedener Art eine Wirbelbewegung.

Giebt das Gefäfs den tiefsten Ton, so bilden sich acht Ströme; vier der einen Art sind nach den vier Schwingungsmaximis gerichtet, vier der andern von den Schwingungsknoten aus nach innen zu.

Sollen jedoch die Ströme sich regelmäfsig ausbilden, so darf der Ton nicht zu stark seyn, da sonst oft sich eine grofse Anzahl von Strömungen bildet, die nicht eine ähnliche Gesetzmäfsigkeit erkennen läfst. Man kann jedoch, wenn der Ton zu stark seyn sollte, ihn dadurch schwächer (wenn freilich, jedoch unbeschadet der ganzen Erscheinung, auch höher) machen, wenn man nach und nach Flüssigkeit ausgiefst, bis man die möglichst beste Wasserhöhe erreicht hat.

Diefs sind die Erscheinungen, welche sich darbieten,

wenn die Gefäfswand von innen mit Flüssigkeit umgeben wird. Man kann jedoch dieselbe auch mit Leichtigkeit von aufsen mit Flüssigkeit umgeben und wird auch bei der äufsern das obige Gesetz bestätigt finden. Am besten eignen sich zu diesem Versuche zwei Blechcylinder, von denen der eine enger ist als der andere, um in diesen gestellt werden zu können und so die innere und äufsere Umgebung mit Wasser zu gestatten. Aufserdem mufs der engere Cylinder etwas höher seyn, um bequem das Klangstäbchen zu befestigen und über dem äufsern weitern Cylinder wegstreichen zu können.

Wir sehen aus diesem letzten Experimente, dafs die innere und äufsere Flüssigkeit *dieselben* Erscheinungen darbietet: Ist nach einem Punkte der innern Gefäfswand ein Strom gerichtet, so ist auch nach *demselben* Punkte der äufsern Wand ein Strom gerichtet und umgekehrt: geht von einem Punkte der innern Gefäfswand ein Strom ab, so geht auch aufsen von demselben Punkte ein Strom ab.

Es leuchtet nun weiterhin ein, dafs wir in der Beobachtung der Stromrichtungen ein neues Mittel besitzen, um die Lage der Knotenlinien bei einem schwingenden Gefäfse zu finden, da sich das obige Gesetz auch so ausdrücken läfst:

»Ist ein Strom nach einem Punkte der Gefäfswand hin gerichtet, so ist der betreffende Punkt ein Schwingungsmaximum; läuft der Strom von einem Punkte der Gefäfswand weg, so ist dieser Punkt ein Schwingungsknoten.«

Man hat also in dem *Gleich*gerichtetseyn der Ströme in der inneren und äufseren Flüssigkeit einen neuen Beweis dafür, dafs die Schwingungsknoten der inneren und äufseren Fläche an *derselben* Stelle liegen. Da nun schon die primären Stofswellen an der inneren und äufseren Fläche dieselben Erscheinungen darbieten für einen und denselben Punkt der Gefäfswand, und da man diese primären Stofswellen schon früher an der inneren und äufseren Wand beobachtete, so hätte dieser Umstand schon längst die An-

sicht verdrängen können, dafs nämlich die äufseren Knoten in der Mitte zwischen den inneren lägen.

Die primären Stofswellen bieten an und für sich schon ein Mittel, um die Lage der Knotenlinien zu erkennen; jedoch ist dieses Mittel lange nicht so bequem und sicher wie die Beobachtung der Ströme. Denn was namentlich diese letztere Methode anlangt und auszeichnet, ist noch folgender Umstand. Ueberstreut man die Oberfläche der Flüssigkeit, welche sich im Gefäfs befindet mit Lycopodium und sorgt dafür, dafs dieses durch Umrühren der Flüssigkeit sich gehörig befeuchtet, so wird es sich bei einem zeitlangen Stehenlassen des Gefäfses an die Wand als ein dünner Brei gleichmäfsig anhängen. Bringt man hierauf das Gefäfs zum Tönen, so werden sich die Ströme nicht nur in der regelmäfsigsten Weise erzeugen, sondern das Lycopodium wird auch an den Stellen der Schwingungsknoten liegen bleiben, während es an allen übrigen Stellen weggeführt wird. Ja diese Lycopodiumhäufchen an den Schwingungsknoten bleiben noch eine Zeit lang haften, wenn auch das Gefäfs schon aufgehört zu schwingen, so dafs man in aller Mufse die Knotenpunkte für weitere Betrachtungen an dem Gefäfse auf irgend eine Weise bezeichnen kann.

Ich habe diese Methode der Bestimmung der Knotenlinien besonders vortheilhaft angewandt bei einer Untersuchung über die Schwingungen *elliptischer* Cylinderflächen. Da man diese Gefäfse nicht wohl leicht aus Glas angefertigt erhält, so habe ich Blechgefäfse benutzt. Alle Methoden aber, welche ich anwandte, um die Knotenpunkte zu finden, versagten ihre Dienste, auch selbst die, welche ich bei einer früheren Untersuchung (diese Ann. Bd. 109, S. 43) benutzte, weil der feuchte Sand sich nicht bewegt auf diesen Blechgefäfsen, und nur die Methode der Strombeobachtung war in dieser Weise ein leichtes und zugleich sicheres Mittel.

Ein schwingendes Gefäfs erzeugt also, wenn es beiderseits mit Flüssigkeit umgeben ist, ein Stromsystem, in welchem sich zweierlei gerichtete Ströme unterscheiden lassen.

Man kann durch eine Veränderung, die man an dem klingenden Gefäfse anbringt, bewirken, dafs sich die Stromrichtungen umkehren. Wenn man nämlich an den Stellen, wo Schwingungsmaxima entstehen, Stecknadeln längs der Seitenkante des Cylinders befestigt, so, dafs die Spitze über den Rand hervorragt, so wird jede dieser Spitzen in der Flüssigkeit Ströme erregen, es werden aber nun an den Stellen der Schwingungsmaxima die Ströme nicht nach der Gefäfswand, sondern gerade von dieser weggerichtet seyn. Es ist dieser Versuch im wesentlichen kein anderer als der Eingangs erwähnte; nur hat man hier mit Lichtigkeit ein Mittel, um ein ganzes System von *dünnen* Stäben gleichzeitig in Schwingung zu versetzen und so complicirtere Stromsysteme zu erhalten.

Eben so leicht wird man derartige Stromsysteme bei ebenen Klangscheiben erzeugen können, wenn man senkrecht zur Fläche ziemlich lange Nadeln befestigt, und nun eine Vorrichtung macht, dafs die Spitzen dieser Nadeln beim Schwingen der Scheibe ins Wasser ragen. Es versteht sich von selbst, dafs hierbei die Nadeln am vortheilhaftesten an den Schwingungsmaximis befestigt werden.

Mit diesen Strömungen hängt eine andere Erscheinung zusammen, welche ich beobachtete. Bringt man nämlich in einem Blechgefäfs zwei Löcher an, beide gleich hoch über dem Boden, jedoch so, dafs das eine an die Stelle eines Schwingungsmaximums, das andere an die eines Schwingungsknotens beim Tönen des Gefäfses zu liegen kommt, so überzeugt man sich von folgendem: Wird das Gefäfs bis über die Löcher hin mit Wasser gefüllt, so fliefst dieses, wenn das Gefäfs nicht tönt, in ganz gleichen Strahlen aus; sobald aber das Gefäfs Schwingungen macht, strömt aus dem Maximumsloch das Wasser mit gröfserer Kraft aus, während der Strahl aus dem anderen Loche nun selbst mit geringerer Stärke ausströmt als bei ruhendem Gefäfse. Ist die Höhe der über den Löchern befindlichen Wassersäule gering, so tritt der Unterschied in der Stärke des Ausflusses sehr hervor. Man kann nämlich die Höhe so gering

machen über den Löchern, dafs aus diesen das Wasser nicht in einem Strahle ausströmt, sondern eben nur an der äufsern Wand herunterfliefst. Bringt man jetzt das Gefäfs zum Tönen, so wird aus dem einen Loche nun ein starker Strahl ausfliefsen, während das Wasser aus dem anderen Loche fast ganz aufhört zu fliefsen.

Diese Thatsache findet ihre Erklärung in der Beschaffenheit der Ströme. Nach den Stellen des Schwingungsmaximums nämlich sind die Ströme gerichtet, welche das Wasser nach der Wand führen, um da aufzuhäufen. Befindet sich also an dieser Stelle ein Loch, so wird das Wasser aus diesem mit erhöhter Kraft ausgetrieben werden; ist kein Loch vorhanden, so wird das Wasser an den betreffenden Wandstellen in die Höhe steigen, wie man sehr deutlich erkennen kann. Zwei solcher benachbarten Maximumsströme erzeugen nun in der Mitte zwischen sich einen Minimumsstrom, welcher also umgekehrt die Wassermasse von der Wand wegführt; das Wasser erhält also an diesen Stellen eine umgekehrte Bewegung und der Druck auf die Gefäfswand wird geringer.

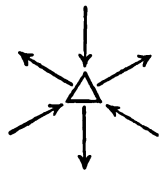
Die eigenthümlichen Strömungen, von denen bis jetzt die Rede war, treten jedoch nicht blofs auf, wenn ein *klingender* Körper in eine Flüssigkeit getaucht wird, sondern man begegnet ihnen bei vielen Gelegenheiten, deren ich hier noch eine erwähnen will. Macht man nämlich in den Boden eines kleinen Blechgefäfses Oeffnungen verschiedener Art und setzt das Gefäfs auf Wasser, so wird dieses von unten nach oben durch die Bodenöffnung eintreten. Ueberstreut man die eindringende Flüssigkeit mit Lycopodium, so wird man sofort erkennen, wie beim weiteren Eindringen die Oberfläche des Wassers im Blechgefäfse deutliche Strömungen zeigt.

Ist die Bodenöffnung kreisförmig, etwa 2^{mm} im Durchmesser, so wird man meistens dieselbe Erscheinung wahrnehmen, wie sie in der Fig. 1 S. 633 gezeichnet ist. Oft treten die Ströme jedoch nicht so regelmäfsig auf, und werden zahlreicher. Ist die Bodenöffnung ein kleines Rechteck,

dessen lange Seite etwa $= 8^{mm}$, die schmale $= 2^{mm}$, so werden die Ströme eine ganz bestimmte Gesetzmäfsigkeit erkennen lassen. Denkt man nämlich die Längsrichtung des Rechtecks zusammenfallend mit der Richtung $\alpha\beta$ Fig. 1, so findet die umgekehrte Erscheinung statt, als die, welche dort gezeichnet ist, indem die Ströme, welche mit der Längsrichtung zusammenfallen, nach innen, die hierzu senkrechten nach aufsen gerichtet sind.

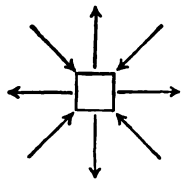
Ist die Bodenöffnung ein kleines gleichseitiges Dreieck, dessen Seite $= 4^{mm}$, so tritt die in Fig. 2 gezeichnete Erscheinung ein. Es zeigen sich sechs Ströme: Drei sind nach den Ecken gerichtet, senkrecht zur Mitte der gegenüberliegenden Seiten; drei laufen von der Mitte der Seiten aus senkrecht zu diesen hinweg.

Fig. 2.



Ist die Bodenöffnung ein Quadrat, so erhält man eine achttheilige Stromfigur; nämlich vier Ströme nach den Ecken hin und vier von der Mitte der Seiten nach aufsen Fig. 3.

Fig. 3.



Ich begnüge mich damit, die Erscheinungen angeführt zu haben, welche stattfinden bei diesen vier verschiedenen Bodenöffnungen. Man wird derartige Versuche sehr ausdehnen können und vielleicht noch manche gesetzmäfsige Beziehung finden zwischen der Stromfigur und der Gestalt der Bodenöffnung.

Marburg, den 7. Febr. 1860.

IX. *Die Veränderungen der chemischen Constitution der Pflanzen-Zellmembran;*
von H. Karsten in Berlin.

Das Leben des Organismus, seine specifisch eigenthümliche Erscheinungsweise beruht auf der andauernden Assimilationsthätigkeit seiner Elementarorgane, auf der fortwährenden Veränderung der chemischen Constitution dieser, auf der »Lebensthätigkeit der Organismen« genannten Wechselwirkung derselben mit der unorganischen Natur.

Die von einigen Physiologen noch heute vertretene rohe Anschauungsweise des organischen Wachsthums als Resultat der Elasticität der durch Apposition entstandenen und verdickten Zellenwandungen, bei gleichzeitiger Diffusion der in den benachbarten Zellen enthaltenen Flüssigkeiten ist durchaus verwerflich. Diese Idee stammt aus einer Zeit, in der man weniger als jetzt die Entwicklungsgeschichte der Elementarorgane kannte, welche den Organismus zusammensetzen.

Andererseits habe ich gleichfalls in meiner Dissertation: »*de cella vitali*« 1843 das Irrthümliche der Idee der Unveränderlichkeit der die Gewebe des zusammengesetzten Organismus constituirenden oder der die einfachsten pflanzlichen Organismen unmittelbar zusammensetzenden Zellen, erörtert und später häufig Gelegenheit gehabt für die Pflanzenzelle speciell diefs nachzuweisen. Die gänzlich verholzte Zelle und Faser ist weder ein todtes Scelett der Pflanze noch hat sie einen Zustand der Stabilität erreicht, in welchem sie dem überwältigenden Einflusse der physikalischen Naturkräfte entgegensieht: widersteht vielmehr denselben während einer fortdauernden, wenn auch unmerklichen Assimilationsthätigkeit.

Die Veränderung der ursprünglich stickstoffhaltigen pflanzlichen Zellmembran in Cellulose und die Umbildung dieser in Schleim, Bassorin [1]) und Zucker hat weniger Befrem-

1) Mohl bot. Zeit. 1857, S. 38. H. Karsten bot. Zeit. 1857, S. 313.

dendes als die von mir seit Jahren beobachtete Umwandlung derselben in Wachs und Harz [1]).

Ohne Zweifel befolgt die Natur mehrere Wege zur Erzeugung dieser Secretionen im Gewebe der Pflanze. Denn die ätherischen Oele, die Grundlagen vieler Harze, so wie das Wachs der Balanophoren finden sich auch in besonderen Zellen (»Secretionszellen« *de cella vitali p.* 64), welche in dem flüssigen Inhalte der Gewebezellen entstehen. Die Membranen dieser ölhaltigen Secretionszellen, so wie Häute der Gewebezellen, in denen diese Secretionszellen enthalten sind, werden später verflüssigt und das Verflüssigungsproduct bildet mit den ätherischen Oelen einen Balsam, der entweder in kleinen Höhlen des Zellgewebes enthalten ist, (die Harzbeulen der Abietinen, die Drüsen der Aurantiaceen, Rutaceen, Diosmeen etc.) oder in längeren Kanälen, den Harz-Gefäfsen der Coniferen, Terebinthaceen etc.

Der Chemie ist es bisher nicht gelungen eine wahrscheinliche Entstehungsweise dieser Balsame so wie des Wachses und Harzes aus den Kohlenhydraten anzugeben. Die Kenntnifs des formellen Theiles dieses Umbildungsprocesses wird derselben ohne Zweifel ein willkommner Führer seyn.

Die Umwandlung der Zellmembran in wachs- und harzartige Stoffe in dem Pollen der Orchideen und Asclepiadeen ist schwieriger der Beobachtung zugänglich wie die Bildung des Harzes in den krankhaft erweiterten Harzgefäfsen und Spalten des Holzes, so wie die Entstehung des Wachses in der äufseren Wandung der Epidermialzellen des Palmenstammes (Klopstockia etc.).

Im normalen Entwickelungsgange der Pflanze hält die Erzeugung der Absonderungsstoffe dem Verbrauche derselben das Gleichgewicht, so auch in Bezug auf die Erzeugnisse der Harz- und Gummi-Gefäfse. Durch abnorme Ernährungsverhältnisse werden jedoch gewisse Absonderungsstoffe quantitativ, wie auch qualitativ vermehrt, oft ohne dadurch den ganzen Organismus in seiner Entwicklung bedeutend zu stören. Die Cultur vermehrt und verändert

1) Vegetationsorgane der Palmen S. 39.

den Gehalt der Gewebe an Amylum, Zucker, Oel, Farbstoffen etc. wie sich krankhafter Weise die Absonderung des Bassorin und Arabin, des Balsames und Harzes etc. vermehrt, welche Veränderung gewöhnlich längere Zeit von dem Organismus ertragen wird und durch Wechsel in der Ernährungsweise des von der Krankheit befallenen Individuum wieder beseitigt werden kann.

Bei der krankhaften, durch abnorme Ernährung hervorgerufenen Vermehrung dieser Secrete erzeugen sich dieselben, falls absondernde Gefäfse vorhanden sind, durch Umwandlung der Gewebe, welche diese zunächst umgeben oder, wenn mechanische Reize Ursache waren, in der Wirkungsweite dieser: so wie die normaler Weise entstehende Transformation der Zellenwandungen an gewisse Bildungscentra gebunden ist, sich von hier normal oder abnorm auf das benachbarte Gewebe ausbreitend. Es entstehen dadurch Lücken und Kanäle innerhalb des oft unveränderten Gewebes, angefüllt mit jenen Absonderungsstoffen, wie es im Kleinen die Oeldrüsen des Parenchymes zeigen, Kanäle, die in dem Stamme der Copaifera zuweilen einen Zoll im Durchmesser haben [1]).

1) Die sehr lehrreiche Abhandlung Mohl's über die Gewinnung des venetianischen Terpenthins (bot. Zeit. 1859, S. 329) giebt uns einen vergleichenden Ueberblick über die Natur und Vertheilung der Harzbehälter der Abietinen, bei denen derselbe naturgemäfs von den senkrecht verlaufenden Harzkanälen die horizontalen im Centrum der Markstrahlen entstehenden und die im Rindengewebe auftretenden, linsenförmigen Harzlücken sondert. Ueber den histologischen Werth der senkrechten, mit den Holzfaserbündeln zugleich auftretenden oder später gesetzmäfsig im Rindenparenchyme vertheilten Harzgefäfse habe ich mich schon früher (Vegetationsorgane der Palmen S. 138 u. 160 Taf. VII, 3. 4; 5) ausgesprochen: diese entstehen durch Verflüssigung von Milchsaftfasern ähnlichen Elementarorganen, in Folge welcher Resorption die Zellen welche zunächst die bisher vorhandenen Fasern umgeben, zur Bildung des Balsames dienen, dem Zellgewebe der eigentlichen Harzlücken und der horizontalen Harzkanäle dann ähnlich. Auf diese histologische Entwickelung gestützt, gebrauchte ich zur Bezeichnung der verschiedenwerthigen Secretionsbehälter die Bezeichnungen Faser, Gefäfs und Kanal. Letztere sind durch Resorption von Zellen, die Gefäfse durch Resorption von Fasern entstandene Intercellularräume, die Fasern selbst, zu denen viele

Auf die Fähigkeit der verholzten Pflanzenzellen noch einmal in das Stadium der Function der Parenchymzellen zurückzukehren, habe ich schon 1847 (Palmen S. 140 Taf. VI. 9) aufmerksam gemacht; eine Thatsache die durch Mohl später bestätigt und auch für andere Gewebezellen nachgewiesen wurde.

In der beigefügten Figur 1 und 2 (Taf. IV) sieht man gleichfalls deutlich, dafs sowohl in den Holzzellen wie in den Zellen der Markstrahlen des Holzes von *Pinus silvestris* der Resorption dieser Gewebe und der Umwandlung der Membranen in Harz eine Neubildung von Zellen vorhergeht; hie und dort finden sich, wie bei Fig. 1+ Taf. IV, ganz dünnwandige Holzzellen, harzerfüllte Tochterzellen enthaltend.

Die gezeichneten Präparate Fig. 1 u. 2 Taf. IV wurden mit Alkohol digerirt um den trüben, harzigen Saft aufzulösen, der das Gewebe durchtränkt. Von den die Oberfläche des Gewebes bildenden Zellen, welche vor der Berührung mit Alkohol porös verdickte Wandungen zeigten, sind nur sehr zarte, körnige z. Th. corrodirt erscheinende Membranen übrig geblieben. Ihre porösen Verdickungsschichten wurden verflüssigt. Von den dem Holze näher befindlichen Zellen sind die Formen noch vollkommen erhalten, die Masse ihrer Wandungen ist jedoch um den gröfsten Theil verringert. Einige Zellen sind auch überdiefs mit einem Balsamtropfen angefüllt (man vergl. hierüber meine Abhandlung in der bot. Zeit. 1857, S. 313).

Die Umwandlung der Cuticula und der peripherischen Wandungen der Cuticularschichten der Klopstockia [1]) geben

zur Zeit noch als Zwischenzellräume angesehene Elementarorgane gehören, (z. B. die »Luftkanäle« genannten weiten Höhlungen im Parenchyme der Monocotylen) sind stets Zellen oder aus vereinigten Zellen entstandene, nie Zwischenzellräume.

1) H. Karsten *flora Columbiae T.* 1, *Taf. I.* Meine aus Caracas gesammelten und abgesendeten Stammstücke, die mir nicht wieder zu Händen kamen, wurden mir durch die Güte meines Freundes Professor Schmarda durch andere ersetzt, die derselbe bei seiner Durchforschung der Wälder des Quindiu-Gebirges sammelte; diese dienten mir zur Anfertigung der *Taf. IV* gezeichneten Schnitte.

ein Bild der Entstehung des Wachses, welche ich an dieser Palme beobachtete.

Die Cuticula der Gipfelknospe und die Epidermialzellen derselben zeigen an dieser Palme dasselbe physikalische und chemische Verhalten, wie diese Membranen an gleichnamigen Orten anderer Pflanzen.

Nach dem Abfall der Blätter treten an den peripherischen Wandungen der freigelegten Epidermialzellen Cuticularschichten auf, die sich in Aether lösen und an den älteren Stammtheilen abwärts bis 5^{mm} an Dicke zunehmen. Die Blattnarben des Stammes bleiben gänzlich frei von dieser Wachsschicht. Die chemische Untersuchung dieses Wachses führte ich 1847 (Vegetationsorgane der Palmen) aus, es besteht aus einem Gemenge von Wachs (C 78,9, H 12,7, O 8,3) und einem krystallisirbaren Harze (C 81, H 11, O 7), wie diefs schon Boussingault für das Wachs des Ceroxylon angegeben hatte.

Die innersten Cuticularschichten der Epidermialzellen (Fig. 6), so wie auch die übrigen Theile dieser Letzteren lösen sich nicht in Aether oder Aetzkali. Die innerste Schicht jeder Zelle zeigt noch eine schwache Cellulosereaction; es ist ersichtlich, dafs die Umwandlung der Cellulose in Cuticularsubstanz und in die harzige Wachsschicht von Aufsen nach Innen an jeder Zelle vor sich geht. Die inneren Schichten des in Aether löslichen Stoffes sind auch in Alkohol etwas löslich, ebenso entzieht der Alkohol den nicht in Aether löslichen Theilen der Epidermialzellen einen Antheil ihrer Substanz, der sich auch nach längerer Maceration mit Glycerin aus derselben aussondert, ebenso wie es an dem oben von Pinus beschriebenen Harz bildenden Zellgewebe stattfindet. Es deutet dieses verschiedene chemische Verhalten der verschiedenen Schichten darauf hin, dafs das nächste Umsetzungsproduct der cuticularisirten Epidermialzellwandung der harzartige Antheil des Wachses sey, der erst durch Einwirkung der Atmosphäre in das Wachs verändert werde. Hier ist es stets *dieselbe* Zellwand, die die Nahrungsflüssigkeit assimilirt und in ihren verschiedenen Schich-

ten von Innen nach Aufsen in die verschiedenen chemischen Combinationen formt (ein anderweitig hinreichend erkanntes Factum) — *dort*, bei dem Harz der Kiefer, fanden wir die Entstehung desselben von der gleichzeitigen Bildung endogener Zellen begleitet. In meiner Arbeit über die Cuticula (bot. Zeit. 1848 S. 129) habe ich durch die Entwicklungsgeschichte derselben nachgewiesen, dafs sie als Ausschwitzungsproduct der Epidermialzellen nicht betrachtet werden könne.

Auch hier sehen wir die Hüllhaut, als eine in Alkohol und Aether unlösliche Membran das cambiale Gewebe der Gipfelknospe bedecken, welche, wenn auch schwierig, dennoch nach wiederholter Behandlung mit Chlorzinkjodlösung in den jüngsten Theilen Andeutungen der Cellulosereaction zeigt: an etwas älteren Theilen sich wie Cuticularsubstanz verhält und später, mit den äufsersten Schichten der Epidermialzellen verschmolzen, als harzartiges Wachs auftritt.

Taf. IV, Fig. 6 und 7 stellt die äufserste Rindenschicht der Basis eines 60 Fufs hohen Stammes einer Wachspalme dar, der auch hier noch von der ursprünglichen mit Spaltöffnungen versehenen Epidermis bedeckt ist. Die cuticularisirten Schichten der Epidermis Fig. 7 sind von den eigentlichen Epidermialzellen Fig. 6 gesondert. Fig. 3 stellt einen Querschnitt durch die Epidermialzellen dicht oberhalb der etwas eingesenkten Spaltöffnungen (6 *a*) dar, Fig. 4 einen correspondirenden Schnitt durch die Wachsschicht Fig. 7. In Fig. 5 ist eine Spaltöffnung mit dem angränzenden Gewebe stärker vergröfsert; man sieht die centrale luftführende Zelle mit dem oberen und unteren Spalt (*a* und *a*), die ich in jener Arbeit über die Hüllhaut 1848 zuerst nachwies und die von den Pflanzenanatomen bisher als solche noch immer unbeachtet geblieben ist. Unter der Epidermis befindet sich ein Gewebe aus rundlichen, stark verdickten, porösen Zellen, deren äufsere Wandungen aus Lignin, deren innere poröse aus Cellulose bestehen. Eine grofse luftführende Zelle, von zarthäutigen Zellen umgeben, befindet sich unter jeder Spaltöffnung; in sie mündet der untere Spalt derselben. Das Wachs ist nur oberhalb der Epidermialzel-

len, nicht oberhalb der Spaltöffnungszellen, wie man aus Fig. 6 u. 7 Taf. IV sieht; jeder Spaltöffnungszelle entspricht ein cylindrischer Kanal (Fig. 7), den Epidermialzellen dagegen entsprechen genau die nebeneinanderstehenden Cylinder der Wachsschicht [1]). Diese Cylinder der Wachsschicht sind durch Flächen abgegränzt, die an der peripherischen Seite zuweilen durch dünne Luftschichten von einander getrennt sind (Intercellularräume). Die Epidermialzellen enthalten eine klare Flüssigkeit, selten finden sich in einer oder der anderen derselben körnige Stoffe.

Die Annahme eines blofsen Ausschwitzen des harzartigen Körpers aus den Epidermialzellen wird durch diese Structur der cuticularisirten Schichten nicht gerechtfertigt. Wollte man annehmen, der das Gewebe des Palmenstammes tränkende Saft enthalte den harzigen Stoff aufgelöst, der nun nach und nach an der Oberfläche als Rückstand des aus den Epidermialzellen durchgeschwitzten, verdunsteten Saftes zurückbleibe, wie sonst wohl die Entstehung der Cuticula und der cuticularisirten Epidermialschichten gedacht wurde: so tritt hier durch die Wachsschicht, die die Verdunstung der Flüssigkeit hindern mufs, aus welcher sich an der inneren Seite dieser Wachsschicht die jüngste Cuticularschicht absetzen soll, eine unüberwindliche Schwierigkeit für diese Erklärungsweise entgegen, abgesehen davon, dafs sowohl die Entwicklungsgeschichte der Cuticula, als auch die oben angeführte Structur der Wachsschicht selbst, einer solchen Annahme widerspricht.

Wäre das Wachs der Rückstand der verdunstenden Nahrungsflüssigkeit, so müfsten die Epidermialzellen und noch mehr die Zellen und Lufträume unter den Spaltöffnungen mit dem Wachse gänzlich angefüllt seyn, denn diese Spaltöffnungen sind die einzigen Orte wo, nach der ersten Bildung der wachsartigen Cuticularschichten, eine Verdunstung

1) Da die Wachsschicht sich schwierig schneiden läfst, vielmehr gespalten wird, so ist es schwierig, dieselbe auf längere Strecken mit der Epidermis im Zusammenhange abzuscheiden; so gehört auch der gezeichnete Schnitt nicht zu der nebenliegenden Epidermis.

stattfinden kann, ja man dürfte vermuthen, dafs sich das Secret besonders oberhalb der Spaltöffnungen anhäufe. Diese Zellen des Spaltöffnungsapparates enthalten jedoch kein Wachs oder Harz, sie sind völlig leer.

Dafs sich auf den Blattnarben des Stammes kein Wachs findet, könnte man durch eine gröfsere Impermeabilität des hier entstandenen korkartigen Gewebes für die Nahrungsflüssigkeit erklären.

So schwierig es auch zur Zeit ist vom chemischen Standpunkte aus, diese von mir vorgeführte Bildungsweise der sauerstoffarmen Kohlenwasserstoffverbindungen aus der Cellulose und den verwandten Kohlenhydraten zu erklären: so lassen doch die dabei obwaltenden formellen Verhältnisse wohl keine andere Erklärungsweise zu, und es ist freilich auch diese Schwierigkeit nicht gröfser als die Erklärung der Cellulosebildung durch die Vereinigung von unbekannten organischen Verbindungen mit unorganischen Stoffen, der Kohlensäure oder dem Sauerstoffe.

Die Beantwortung dieser Frage ist aber von der gröfsten Wichtigkeit für die richtige Würdigung des Werthes dieser Absonderungsstoffe in Bezug auf den Organismus. Diejenigen, die die Zellenhäute durch Apposition, durch Niederschläge auf dieselbe sich verdicken lassen, erklären sich die Entstehung der Harze etc. als Educte aus dem sich zerlegenden Pflanzensafte: sie verlegen, als Humoralphysiologen die ganze Organisationsthätigkeit in die Säfte des Organismus. Richtiger und weniger einseitig beurtheilen wir die organisirende Thätigkeit, meiner schon in »*de cella vitali* 1843« ausführlich erörterten Meinung nach, wenn wir neben den im Zellsafte (nicht in der allgemeinen Nahrungsflüssigkeit) vor sich gehenden Neubildungen von Secretions- und Vegetations-Zellen (mit ihrem Inhalte) auch der Zellenwandung ihre schwer zu verkennende Assimilationsthätigkeit lassen, d. h. ihre Fähigkeit den durch Imbibition aufgenommenen allgemeinen Pflanzensaft zu zerlegen in einen zu ihrem eigenen Wachsthume zu verwendenden Antheil und einen zweiten mit ihrem flüssigen Inhalte sich mengenden.

Die genaueste Kenntnifs der Formveränderungen der Elementarorgane des Organismus mufs jedenfalls der Erklärung der chemischen Veränderungen derselben vorhergehen.

X. *Ueber das Verhalten der zerriebenen Stärkekörner gegen kaltes Wasser;* *von Prof. Delffs in Heidelberg.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die schon vor Jahren erörterte Streitfrage, ob ein Theil der Stärke in kaltem Wasser löslich sey, ist vor Kurzem von Jessen [1]) wieder in Anregung gebracht worden. Derselbe bestätigt neuerdings [2]) die von Guérin-Varry und mir aufgestellte Behauptung, dafs zerriebene Stärke an kaltes Wasser einen Bestandtheil abtritt, welcher in der Lösung, die unter dem Mikroskop keine mechanisch suspendirten Theile wahrnehmen läfst, durch Zusatz von Jod nachgewiesen werden kann. Es entsteht nämlich durch diesen Zusatz eine intensiv blaue Färbung, ohne dafs man auch hier (in der blauen Lösung) weder unmittelbar, noch unter Zuziehung des Mikroskops, die geringste Spur eines Niederschlags entdecken könnte. Ungeachtet mit der Feststellung dieses Factums die endgültige Entscheidung über die im Eingang erwähnte Streitfrage gegeben zu seyn scheint, indem es sich dabei durchaus nicht um das Mehr oder Weniger des aufgelösten Stoffs handeln kann: so ist doch der in Rede stehende Versuch der Art, dafs eine fehlerhafte Wiederholung desselben [3]) zu unrichtigen Schlufsfolgerungen führen, und dadurch aufs Neue Zweifel erre-

1) Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 497.

2) Eine frühere Bestätigung findet sich auch im Jahrb. d. Pharm. (Erste Reihe, Bd. XXX, S. 65) von Reinsch.

3) Vergl. Wicke, Pogg. Ann. Bd. CVIII, S. 359.

gen kann. Es dürfte daher gerechtfertigt erscheinen, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, um einerseits ein genaueres Verfahren zur Bereitung der fraglichen Lösung mitzutheilen, und andererseits durch weitere Versuche über die Eigenschaften des in kaltem Wasser löslichen Stärke-Bestandtheils einen Beitrag zur Feststellung der Natur dieses Körpers zu geben.

Wenn man, um der Reinheit des Materials gewifs zu seyn, es vorziehen wird, die zu den Versuchen anzuwendende Stärke selbst darzustellen, so bietet die Kartoffelstärke vor den übrigen Varietäten den Vorzug der einfachsten und leichtesten Bereitungsweise dar. Aufserdem gehört die Kartoffelstärke bekanntlich zu den grobkörnigsten Varietäten, und läfst sich aus diesem Grunde leichter, als die feinkörnigen, zerreiben. Aus diesen Gründen beziehen sich die nachfolgenden Versuche zunächst nur auf die Kartoffelstärke, obgleich, bis das Gegentheil bewiesen ist, wohl angenommen werden darf, dafs das, was von der Karstoffelstärke gilt, auch auf die übrigen Varietäten des Stärkmehls Anwendung findet.

Das mühsame Geschäft des Zerreibens wird dadurch bedeutend abgekürzt, dafs man die Stärke mit Quarzsand mengt. Wendet man statt dessen blofs unglasirte Reibschalen von Porcellan an, so bemerkt man sehr bald, dafs die Stärke in hohem Grade die Eigenschaft eines Polirpulvers besitzt, indem Reibschale und Pistill nach kurzer Zeit eine glatte, glänzende Oberfläche annehmen, die dann begreiflicher Weise zum Zerreifsen der Stärkekörner weniger geeignet ist. Ferner ist es zweckdienlich, so viel kaltes Wasser zuzusetzen, dafs das Ganze einen ziemlich dünnflüssigen Brei bildet. Trotz dieser Kunstgriffe wird man finden, dafs, wenn man auch nur mit verhältnifsmäfsig geringen Stärkmehlmengen arbeitet, selbst nach stundenlangem Reiben immer noch ein grofser Theil der Körnchen unversehrt ist. Es ist daher leicht begreiflich, dafs die Menge des vom kalten Wasser aufgenommenen Stoffs um so geringer ausfallen mufs, je weniger Geduld auf das

Geschäft des Zerreibens verwendet wurde, denn die äufseren Stärkmehlschichten hindern die Einwirkung des Wassers auf den eingeschlossenen löslichen Bestandtheil. Wäre diefs nicht der Fall, so könnte die zerriebene Stärke Nichts enthalten, das in kaltem Wasser löslich wäre, weil bekanntlich zu dem Schlemmprocefs, auf welchem die Darstellung der Kartoffelstärke beruht, verhältnifsmäfsig grofse Wassermengen erforderlich sind.

Wird die hinlänglich zerriebene Stärke mit Wasser verdünnt und unmittelbar auf das Filter gebracht, so fliefst eine schwach milchige Flüssigkeit durch, und die Poren des Filters verstopfen sich sehr bald durch die in kaltem Wasser unlöslichen Stärkefragmente in solchem Grade, dafs das Filtriren sich sehr schnell verlangsamt und fast ganz aufhört, ehe noch der gröfste Theil der Flüssigkeit abgelaufen ist. Um daher eine *völlig wasserklare* Flüssigkeit zu bekommen, und zugleich die zum Filtriren erforderliche Zeit abzukürzen, ist es nöthig, dafs man den zerriebenen und mit Wasser verdünnten Stärkebrei, bevor man denselben auf das Filter bringt, vierundzwanzig Stunden der Ruhe überläfst, und die über den abgelagerten Stärkefragmenten stehende, geklärte Flüssigkeit durch Abgiefsen oder besser mit Hülfe eines Hebers absondert. Filtrirt man die so erhaltene Flüssigkeit zu weiterer Vorsicht nochmals durch schwedisches, vorher angefeuchtetes Filtrirpapier, so erhält man ein vollkommen klares Liquidum, in dem sich auch unter dem Mikroskop nicht das Geringste entdecken läfst, welches dem Verdacht, dafs man nicht mit einem wirklich gelösten, sondern mit einem aufgeschwemmten Stoff zu thun habe, Raum geben könnte. — Mit einer solchen vollkommen wasserhellen Lösung, wie ausdrücklich hervorgehoben werden mag, sind alle nachfolgenden Versuche angestellt. Uebrigens erfolgen die Reactionen, von denen sogleich die Rede seyn wird, ohne merklichen Unterschied auch mit der milchigen Lösung, welche man unmittelbar durch Filtriren des zerriebenen und mit Wasser verdünnten Stärke*breis* erhält, und ein auch nur wenig geübtes Auge wird

leicht erkennen, dafs diese Reactionen nicht durch die beigemengten Spuren eines suspendirten Körpers bedingt werden, wie denn auch Eiweifslösungen, welche nicht ganz klar sind, gleichwohl keinen Zweifel darüber gestatten, dafs die in demselben entstehenden Reactionen von einem wirklich gelösten Stoff herrühren.

Bei der Prüfung der auf die angegebene Weise gewonnenen Lösung durch Reagentien wurde von folgender Betrachtung ausgegangen. In Betreff der Zusammensetzung der Stärke liegen so zahlreiche und von so glaubwürdigen Auctoritäten herrührende Analysen vor, welche übereinstimmend zu der Formel $C^6H^5O^5$, als einfachstem Ausdruck für die relative Menge der darin enthaltenen Elemente, führen, dafs diese Formel (oder ein Multiplum derselben) als vollkommen festgestellt betrachtet werden darf. Wenn gleichwohl die Stärke ein *mechanisches* Gemenge von einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen Bestandtheil ist, zwischen deren relativer Menge also kein unveränderliches Verhältnifs vorausgesetzt werden darf, so ist die constante Zusammensetzung der Stärke, welche durch die Analysen festgestellt ist, nur unter der Annahme begreiflich, dafs jene beiden Bestandtheile der Stärke ein und dieselbe Elementar-Zusammensetzung besitzen, welche in der obigen Formel $C^6H^5O^5$ ihren einfachsten Ausdruck findet. Da nun unter den Kohlenhydraten nur diejenigen dieser Formel entsprechen und zugleich in kaltem Wasser löslich sind, welche unter dem Collectivnamen *Gummi* oder *Dextrin* zusammengefafst werden, so liegt die Vermuthung nahe, dafs der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil der Stärke entweder eine neue Varietät dieser Stoffe bilde, oder mit einer bereits bekannten Varietät derselben zusammenfalle.

Unter Dextrin versteht man bekanntlich einen Stoff, der aus Stärke theils durch Einwirkung von Malzauszug, theils durch Behandlung mit verdünnten Säuren, theils endlich durch blofses Erhitzen erzeugt werden kann, und war dabei bisher der Ansicht, dafs die Auswahl einer der drei Bil-

dungswege ohne wesentlichen Einflufs auf die Beschaffenheit des erzeugten Dextrins sey. Vor Kurzem hat indessen Mulder[1]) gezeigt, dafs letztere Annahme unrichtig ist, und dafs vielmehr, je nach der Entstehungsweise, drei verschiedene Dextrin-Arten zu unterscheiden sind, und dafs namentlich das Verhalten derselben gegen Iodlösung, basisch essigsaures Bleioxyd, Barytwasser, salpetersaures Quecksilberoxydul, Kupferprobelösung und Goldchlorid geeignet ist, diesen Unterschied festzustellen. Es war daher von besonderem Interesse, dafs Verhalten des in kaltem Wasser löslichen Bestandtheiles der Stärke gegen die genannten Reagentien kennen zu lernen, um dadurch der Beantwortung der Frage näher zu kommen, ob dieser Bestandtheil mit einer jener drei Dextrin-Arten zusammenfalle, oder nicht.

Der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil der Stärke verhält sich gegen die genannten Reagentien, wie folgt:

Eine verdünnte Lösung von *Iod* in Iodwasserstoffsäure erzeugt eine intensiv blaue Färbung, welche ähnlich, wie diefs bei der mit heifsem Wasser bereiteten Stärkelösung der Fall ist, beim Erhitzen der Flüssigkeit verschwindet und beim Erkalten wieder zum Vorschein kommt. In der völlig klaren blauen Lösung läfst sich mit Hülfe des Mikroskops keine Spur eines Niederschlages entdecken, auch kann dieselbe tagelang stehen, ohne den geringsten Absatz zu bilden.

Basisch essigsaures Bleioxyd oder neutrales essigsaures Bleioxyd, unter Zusatz eines Tropfens Ammoniak, bewirkt einen voluminösen weifsen Niederschlag, wie diefs in ähnlicher Weise bei Gummilösungen der Fall ist. Neutrales essigsaures Bleioxyd für sich allein verursacht keine Fällung.

Barytwasser bewirkt ebenfalls einen voluminösen weifsen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt keine sichtbare Veränderung.

Kupferprobelösung, nach Fehling's Verfahren bereitet, wird beim Erwärmen reducirt.

1) Chemie des Bieres S. 170 ff.

Goldchlorid,
Eisenchlorid und
Schwefelsaures Kupferoxyd bewirken keine Niederschläge.

Alkohol erzeugt bei hinlänglichem Zusatz eine starke Trübung, welche lange in Suspension bleibt, ähnlich wie diefs bei Gummi- und Dextrin-Lösungen der Fall ist.

Um das Verhalten des in Rede stehenden Körpers mit den von Mulder unterschiedenen Dextrinarten leichter vergleichen zu können, diene folgende Zusammenstellung, in welcher I. das durch Malzauszug, II. das durch Schwefelsäure, und III. das durch Rösten erzeugte Dextrin bezeichnet, während unter IV. der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil der Stärke zu verstehen ist:

	I.	II.	III.	IV.
Iodlösung	keine Färbung.	blaue Färbung.	blaue Färbung.	blaue Färbung.
Bleiessig	weifser Niederschl.	kein Niederschl.	kein Niederschl.	weifser Niederschl.
Barytwasser	kein Niederschl.	kein Niederschl.	weifser Niederschl.	weifser Niederschl.
Salpeters. Quecksilberoxydul	weifser Niederschl.	kein Niederschl.	weifser Niederschl.	kein Niederschl.
Kupferprobelösung	Reduction.	Reduction.	Reduction.	Reduction.
Goldchlorid	kein Niederschl.	kein Niederschl.	pfirsichrother Niederschl.	kein Niederschl.

Aus der Vergleichung der vorstehenden Reactionen geht hervor, dafs der lösliche Stärkebestandtheil mit keiner der drei Dextrinarten vollständig übereinstimmt, und daher, wenn man ihn überhaupt dieser Gruppe anreihen will, als eine vierte selbstständige Art zu unterscheiden ist. Um diese Annahme zu rechtfertigen, bleibt indessen noch zu untersuchen, ob der lösliche Stärkebestandtheil durch sein Verhalten zum polarisirten Licht auf den Namen *Dextrin* Anspruch habe. Ich behalte mir vor, auf diesen Punkt zurückzukommen. Sollte ihm die Eigenschaft, die Polarisationsebene nach Rechts abzulenken, abgehen, so würde er jedenfalls den Gummi-Arten beizuzählen seyn.

Möge es schliefslich noch erlaubt seyn, einige Bemer-

kungen über die physiologische Bedeutung des in Rede stehenden Stoffs hinzuzufügen.

Wenn man für das s. g. Stärkekorn, da dasselbe nicht blofs ein *organischer*, sondern auch ein *organisirter* Körper ist, die allgemeine Bildungsweise dieser letzteren in Anspruch nimmt, und demgemäfs voraussetzt, dafs dasselbe durch Intussusception wachse, so mufs ein löslicher Stoff vorhanden seyn, welcher durch Endosmose, oder wie man das sonst nennen will, in die Stärkezellen eintritt, und alsdann zu Stärkesubstanz im engeren Sinne, (d. h. zu einem in kaltem Wasser unlöslichen Körper) verarbeitet wird. Da aber nicht anzunehmen ist, dafs diese Verarbeitung augenblicklich nach erfolgtem Eintritt vollendet sey, so wäre es in der That unerklärlich, wenn der aufgenommene lösliche Stoff nicht noch zum Theil in seiner ursprünglichen Form in den Stärkekörnern angetroffen werden sollte.

Zur Uebernahme der Function der Stärkebildung, sind aber keine Stoffe besser geeignet, als die Gummi- oder Dextrin-Arten, weil dieselben einerseits die erforderliche Löslichkeit besitzen, und andererseits mit der unlöslichen Stärkesubstanz isomer sind, und zu dieser Gruppe von organischen Verbindungen gehört auch, wie aus den obigen Mittheilungen hervorgeht, der lösliche Bestandtheil der Stärkekörner. Wenn daher auch die Acten über diesen Gegenstand noch nicht vollständig geschlossen sind, so dürfte es doch kaum einem Zweifel unterliegen, dafs die Bildung der unlöslichen Stärkesubstanz auf einer isomerischen Modificirung des besprochenen löslichen Stoffs beruht, und es dürfte daher keine unzweckmäfsige Bezeichnung seyn, wenn man diesen letzteren mit dem Namen *Amylogen* belegte.

Sollte die im Vorhergehenden vertheidigte Bildungsweise der Stärkekörner die richtige seyn, so bedarf es kaum der Erwähnung, dafs damit die von den Pflanzenphysiologen vielfach ventilirte Frage nach dem relativen Alter der äufseren und inneren Stärkemehlschichten erledigt seyn würde, indem die äufseren Schichten als die ältesten angesprochen werden müfsten. Dieses gröfsere Alter und die dadurch

bedingte gröfsere Dichtigkeit der äufseren Schichten würde dann auch dem Umstande, dafs die *unzerriebene* Stärke ihren löslichen Inhalt nicht an kaltes Wasser abtritt, zur Erklärung dienen.

XI. *Neue secundäre Säule von grofser Wirksamkeit; von Hrn. Gaston Planté.*

(*Compt. rend. T. L, p.* 640.)

In einer früher der Akademie überreichten Notiz, wies ich darauf hin, welche Vorzüge das Blei statt des Platins bei den secundären Strömen habe, die Hr. Jacobi neuerlich zu der elektrischen Telegraphie empfohlen hat. Ein specielles Studium dieser Ströme hat mich erkennen lassen, dafs die von Blei-Elektroden in gesäuertem Wasser gelieferte elektromotorische Gegenkraft ungefähr $2\frac{1}{2}$ Mal gröfser ist als die von platinirten Platin-Elektroden und ungefähr $6\frac{1}{2}$ Mal gröfser ist als die von gewöhnlichen Platinplatten. Diese elektromotorische Kraft, obwohl von Platten eines selben Metalls geliefert, ist auch viel gröfser als die eines Grove'schen oder Bunsen'schen Elementes, und zwar in Folge der grofsen Verwandtschaft des Bleihyperoxyds zum Wasserstoff, die schon von Hrn. De la Rive so glücklich bei Volta'schen Ketten benutzt worden ist. Ich finde für den Werth dieser elektromotorischen Kraft beinahe die Zahl 1,5, gegen die eines Bunsen'schen Elements = 1.

Diese Beobachtungen führten mich auf die Construction einer secundären Säule, welche, hoffe ich, den Physikern von Nutzen seyn wird. Die, welche ich die Ehre habe, der Akademie vorzuzeigen, besteht aus 9 Elementen, die eine Gesammtfläche von 10 Quadratmetern darbieten. Jedes Element besteht aus zwei langen und grofsen Bleiplatten

die, getrennt durch ein grobes Tuch, spiralförmig aufgerollt und in Wasser mit 0,1 Schwefelsäure eingetaucht sind. Der Hauptstrom, der, um diese Batterie in Thätigkeit zu setzen, angewandt werden mufs, hängt von der Art der Verknüpfung dieser 9 secundären Elemente ab. Sind sie, wie in dem vorgezeigten Apparat, zu 3 Elementen von dreifacher Oberfläche verknüpft, so sind 5 kleine Bunsen'sche Elemente, deren Zinkcylinder wenigstens 7 Centim. tief eintauchen, nach einigen Minuten der Wirkung hinreichend, um beim Schliefsen der Batterie einen Funken von aufserordentlicher Wirksamkeit zu geben. Dieser Apparat spielt also genau die Rolle eines Condensators; denn er gestattet, in einem Augenblick die Arbeit zu sammlen, die von der Säule während einer gewissen Zeit geleistet ist. Man wird sich eine Idee von der Intensität der Entladung bilden, wenn man erwägt, dafs man, zur Erlangung einer ähnlichen, mehr als 300 Bunsen'sche Elemente (von gewöhnlicher Art, 13 Centimeter Höhe) zu 4 oder 5 Elementen von $13\frac{1}{4}$ Quadratmeter Oberfläche oder zu 3 Elementen von noch gröfserer Oberfläche verknüpfen müfste. Wäre die secundäre Batterie zu einer von Spannung geordnet, so müfste man die Hauptsäule aus einer Zahl von Elementen zusammensetzen, die hinreichte, die entwickelte elektromotorische Gegenkraft zu überwältigen; für 9 secundäre Elemente hätte man etwa 15 Bunsen'sche Elemente anzuwenden, deren Oberfläche sehr klein seyn könnte.

Diese secundäre Säule ist wegen der Schmiegsamkeit des sie zusammensetzenden Metalls von sehr leichter Construction und wenn man Blattblei von genügender Dünnheit nimmt, kann man eine sehr grofse Fläche in einem kleinen Raum anbringen. Die von mir construirten 9 Elemente sind in einen quadratischen Kasten von 36 Centim. Seite enthalten. Ein für alle Mal mit Flüssigkeit gefüllt und die Gläser verstöpselt, können sie in physikalischen Kabinetten aufbewahrt werden, immer bereit durch eine schwache Säule geladen zu werden, und kräftige Entladungen von dynamischer Elektricität zu geben.

XII. *Noch eine Bemerkung zur Lehre von der Sinusbussole; von Prof. Dr. Matzka.*

Eine briefliche Notiz meines Collegen Hrn. Prof. Pierre, im Januarhefte dieser Annalen, welche mir erst am 27. Februar zu Gesicht kam, macht mir den Vorwurf, dafs ich trotz seiner Einrede, es sey die von mir nachgewiesene *genaue* Proportionalität bereits in Poggendorff's Sinusbussole in Anwendung gebracht, dennoch den von mir ausgesprochenen Satz für *neu* ausgegeben habe und es wird jetzt der Gegenbeweis hauptsächlich darauf gestützt, dafs derselbe Satz leicht aus den allgemeinen Ausdrücken der wirksamen Kraftcomponenten, unter geeigneten Annahmen, herausgelesen werden könne.

So weit ich über das Thema: »Das ist nichts Neues« öffentlich und wissenschaftlich geführte Streite gelesen habe, so erkannte man einen Satz nur erst dann als nicht mehr neu an, wenn man darzuthun vermochte, dafs er seinem wesentlichen Inhalte nach schon früher in einer zugänglichen Druckschrift veröffentlicht worden sey; keineswegs aber, wenn man nachwies, dafs er aus einem bereits bekannt gewesenen Satze mehr oder weniger leicht hergeleitet werden könne; indem es sich doch hier nur um den öffentlichen *Ausspruch*, nicht aber um eine einfachste *Begründung* der Wahrheit handelt. Da mir nun auf meine mündliche Mittheilung dieses Satzes von meinem Hrn. Collegen, nebst obiger Bemerkung, entgegnet worden war, der Satz folge aus Schweigger's Theorie der Multiplicatoren: so war ich nicht im Stande zu begreifen, wie *deshalb* mein Satz, den ich weder in den vielen mir zur Hand stehenden physikalischen Lehrbüchern, noch auch in der ausführlichen und an literarischen Nachweisen so reichen Arbeit des Hrn. Prof. v. Feilitzsch über die »Fernwirkung der galvanischen Ströme« auffallend, als bereits irgendwo *gedruckt* ansehen müsse.

Wäre ich wie jetzt — freilich nur nebenher — auf Bd. 50 (1840) dieser Annalen, S. 506, Nr. 2 und 3, oder auf die Berliner akadem. Berichte v. J. 1840, S. 165 verwiesen worden; so würde ich daselbst die Verkündigung des Hrn. Prof. Poggendorff selbst gelesen haben: »dafs bei der Sinusbussole an die Drahtwindungen nicht die Forderung einer bestimmten Form gestellt wird und die Magnetnadel eben so wenig diesen Windungen parallel gehalten als concentrisch mit der Theilung des Kreises aufgehängt zu werden braucht, sondern *nur Constanz in der Lage gegen die Windungen und in der Excentricität* erforderlich ist, endlich dafs die Idee derselben *keine hypothetische Voraussetzung* einschliefst«. Da hätte ich allerdings nur in meiner Abhandlung anführen dürfen, dafs der von mir gewonnene Satz als ein Sonderfall in diesem allgemeinen inbegriffen ist, vorausgesetzt, dafs dieser letztere in der That durch einen zureichenden Beweis der *vollen Genauigkeit* der fraglichen Proportionalität sicher gestellt worden wäre, worüber sogar Hr. Beetz (im Repertorium der Physik, Bd. 8, 1849, S. 52 bis 53), wie ich jetzt erst lese, sich nicht ausspricht.

Stütze ich mich aber — um noch auf etwas Nützliches überzugehen — gleichfalls auf die Erwägung der von Hrn. Poggendorff mit Recht nachdrücklich betonten *Constanz* (*Einerleiheit*) der gegenseitigen Stellung der magnetischen Punkte und des Stromleiters: so vermag ich diesen seinen Satz noch einigermafsen allgemeiner darzustellen und gleichwohl noch einfacher wie folgt zu erweisen.

Bei der Einrichtung und dem Gebrauche der Sinusbussole ist die Drehungsaxe der Magnetnadel unverrückbar lothrecht gestellt und auch die Stromleitercurve um eine ebenfalls feste lothrechte Axe drehbar. Lassen wir die letztere Axe eine *beliebige andere* feste Lage einnehmen, und denken wir uns an der Mefsvorrichtung ein Merkzeichen der Einerleiheit der beiderseitigen Stellung des Stromleiters und der Magnetnadel auch für den Fall passend angebracht, wo die Nadel nicht wagrecht, sondern *unter einer*, mindestens während der anzustellenden Beobachtungen, *gleich bleiben-*

den Inclination schwingt. Zugleich möge *das Gesetz*, gemäfs welchem jedes einzelne Stromtheilchen auf einen Magnetpol, in welchem wir den Magnetismus m vereint denken, einwirkt, *was immer für eins* seyn, wofern nur die Stromstärke i an allen Theilen des Stromleiters ganz die nämliche ist und bleibt.

Bei diesen Voraussetzungen mufs die *Richtung* der Wirkung eines jeden einzelnen Stromtheilchens, welches genau an derselben Stelle steht und von der nämlichen Form und Gröfse ist, auf den Magnetismus m in allen solchen Stromstärke-Messungen *ganz dieselbe*, ihre *Stärke* jedoch der Stromstärke i proportionirt seyn. Zerlegen wir jegliche solche Elementarwirkung am Magnetpunkte längs dreier beliebig, jedoch umwandelbar gerichteter Axen in ihre Componenten, so müssen die gleichliegenden Componenten, folglich auch ihre Summen, d. h. die dreierlei Componenten der Gesammtwirkung des elektrischen Stromes, seiner Stromstärke und nebstbei auch jenem Magnetismus m proportionirt, also beziehungsweise

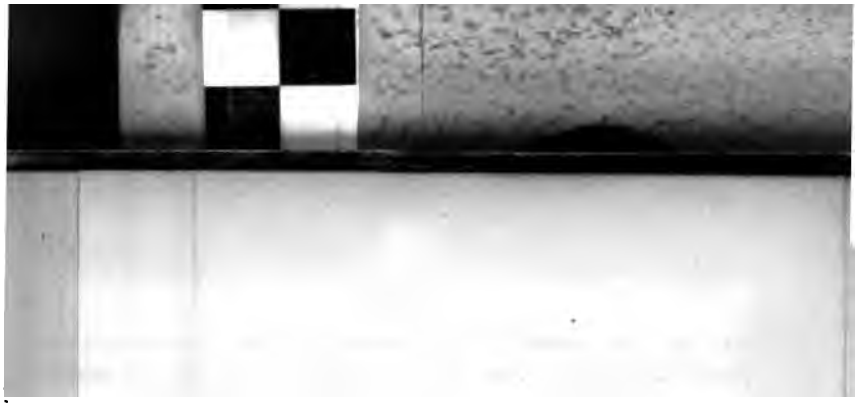
$$ami,\ bmi,\ cmi$$

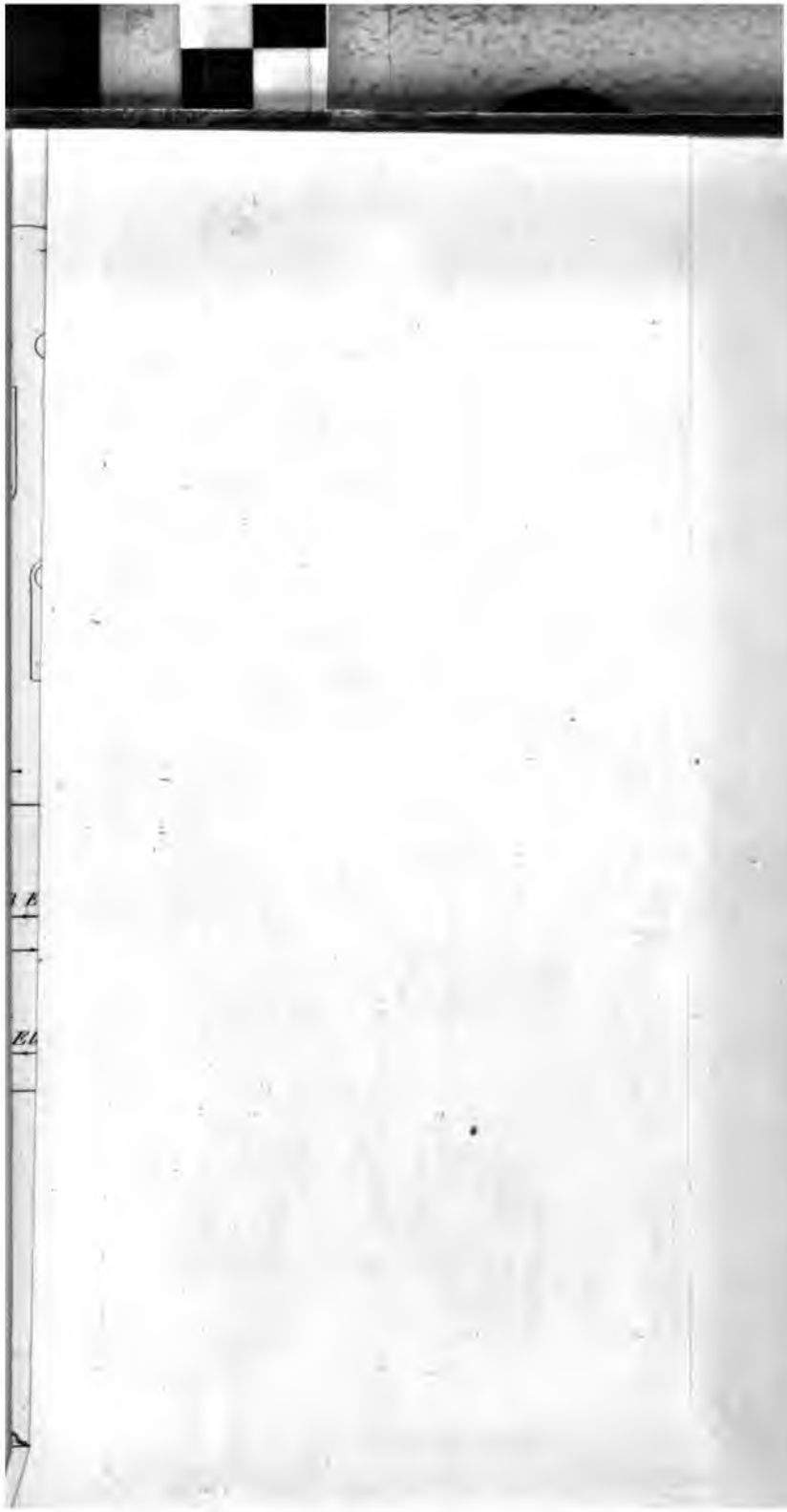
seyn. Legen wir die Axen der beiden ersten Componenten in die (lothrechte) Declinationsebene der Magnetnadel, etwa die eine in die Richtung der vielleicht sogar inclinirten Nadel, die andere parallel zum Aufhängefaden dieser Nadel, so wird keine dieser Componenten, daher auch nicht ihre Resultirende, zur Drehung der Nadel oder ihrer Declinationsebene um ihren Aufhängefaden etwas beitragen. Endlich denken wir uns die Richtung der dritten Componente cmi der Gesammtwirkung senkrecht auf der Declinations- oder Verticalebene der Nadel, mithin wagerecht und auf den beiden ersten Componenten und ihrer Resultirenden senkrecht; so wird sie mit der ebenfalls nach wagerechter Richtung, zum magnetischen Meridian parallel, thätigen Horizontalcomponente Tm des Erdmagnetismus, von welcher die Horizontalprojection der Nadel um den Ablenkungswinkel δ abweicht, in Absicht auf die Umdrehung der Declinationsebene, im Gleichgewichte stehen; somit mufs die

$$i = \frac{t}{c} \sin \delta$$

und sohin wird, so lange T ungeändert bleibt, die S stärke dem Sinus der Nadelablenkung, auch noch in d weit allgemeineren Falle, dessen Erweiterungen nach Ol leicht zusammenstellbar sind, *streng* proportionirt sey

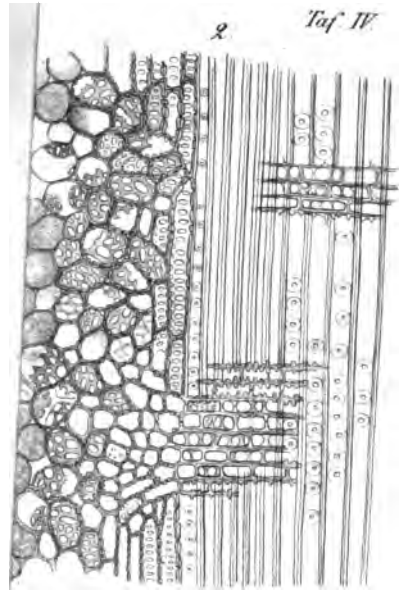
Prag, den 3. März 1860.





Taf. IV.

2



6

7