



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

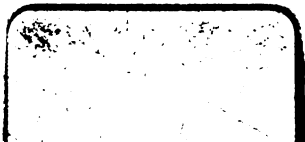
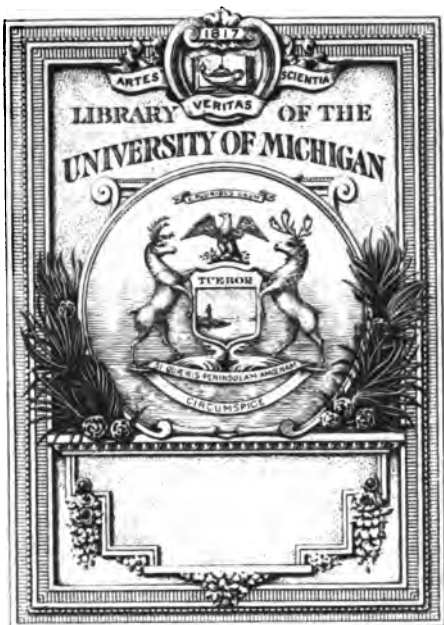
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



9
1
.A6





ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND II.



ANNALEN



DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND II.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT UND ACHTUNDDREISSIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG.

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1877.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.



Inhalt.

Neue Folge. Band II.

Erstes Heft.

	Seite
I. A. Oberbeck. Ueber discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen	1
II. A. Kundt. Zur Erklärung der Versuche Dufour's und Merget's über die Diffusion der Dämpfe	17
III. A. Johannisjanz. Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten	24
IV. Paul Moritz Schmidt. Ueber die innere Reibung fester Körper	48
V. W. Hankel. Ueber die Photoelectricität des Flusspathes	66
VI. Edm. Hoppe. Ueber den Leitungswiderstand von Flammen gegen den galvanischen Strom	83
VII. W. Beetz. Ueber den electrochemischen Vorgang an einer Aluminiumanode	94
VIII. Franz Exner. Weitere Versuche über die galvanische Ausdehnung	100
IX. R. Clausius. Erwiderung auf die von Zöllner gegen meine electrodynamischen Betrachtungen erhobenen Einwände	118
X. R. Clausius. Ueber eine von Hrn. Tait in der mechanischen Wärmetheorie angewandte Schlussweise	130
XI. G. Ciamician. Ueber das Tönen der Luft in Röhren .	133
XII. J. Moser. Die Spectren der salpetrigen und der Untersalpeter-Säure	139
XIII. Trappe. Eine optische Täuschung	141
XIV. A. H. Pareau. Berichtigung	144

Geschlossen am 15. September 1877.

Zweites Heft.

	Seite
I. G. Quincke. Ueber den Randwinkel und die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern	145
II. Eilhard Wiedemann. Ueber die specifische Wärme der Dämpfe und ihre Aenderungen mit der Temperatur	195
III. H. Kaiser. Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen für Luft bei constantem Druck und constantem Volumen durch Schallgeschwindigkeit	218
IV. Paul Moritz Schmidt. Ueber die innere Reibung fester Körper (Fortsetzung)	241
V. A. Ritter. Beitrag zur Lehre von den Aggregatzuständen	273
VI. G. Recknagel. Manometrische Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase	291
VII. Ueber die Disaggregation des Zinns.	304

Geschlossen am 1. October 1877.

Drittes Heft.

I. A. J. von Oettingen. Der Entladungsrückstand der Leydner Batterie in seiner Abhängigkeit von der Beschaffenheit der isolirenden Substanz	305
II. H. Häga. Ueber die durch das Strömen von Wasser in Capillarröhren erzeugte electromotorische Kraft . . .	326
III. J. W. Clark. Ueber die beim Durchströmen von Wasser durch Capillarröhren erzeugte electromotorische Kraft .	335
IV. E. Edlund. Ueber den Zusammenhang der electromagnetischen Rotation mit der unipolaren Induction .	347
V. J. J. Mackenzie. Ueber die von Herrn Dr. Kerr gefundene neue Beziehung zwischen Licht und Electricität	356
VI. A. Schuller und V. Wartha. Calorimetrische Untersuchungen	359
VII. A. Kundt. Apparat zur Demonstration des verschiedenen Wärmeleitungsvermögens der Gase	384
VIII. O. E. Meyer. Beobachtungen von Adolf Rosencranz über den Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung von Flüssigkeiten	387
IX. E. Warburg und v. Babo. Ueber eine Methode zur Untersuchung der gleitenden Reibung fester Körper .	406

X.	Akos Szathmari. Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mittelst der Methode der Coincidenzen	418
XI.	A. Abt. Geschwindigkeit der Wellenbewegung in weichen Schnüren	422
XII.	W. Ostwald. Volumchemische Studien	429
XIII.	A. Weisbach. Beitrag zur Kenntniss des Miargyrits	455
XIV.	G. Brügelmann. Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande	466
XV.	W. Voigt. Notiz zur numerischen Bestimmung der Constanten des Weber'schen Grundgesetzes	476
XVI.	C. Günther. Ueber ein einfaches Verfahren, die Umkehrung der farbigen Linien der Flammenspectra, insbesondere der Natriumlinie, subjectiv darzustellen	477
XVII.	H. Laspeyres. Notiz über die Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf	478
XVIII.	O. Lohse. Ueber die Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen	479

Geschlossen am 1. December 1877.

Viertes Heft.

I.	S. v. Wroblewski. Ueber die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten	481
II.	L. A. Forssmann. Ueber den galvanischen Leitungswiderstand des Selens	513
III.	W. Siemens. Ueber die Abhängigkeit der electricen Leitungsfähigkeit des Selens von Wärme und Licht	521
IV.	G. Hansemann. Ueber den Einfluss des Lichtes auf den electricen Leitungswiderstand von Metallen	550
V.	G. Hansemann. Ueber Dr. Börnstein's Photoelectricität	561
VI.	H. Herwig. Ueber die Bedeutung der Polarisation für das electriche Verhalten der Flüssigkeiten	566
VII.	F. Zöllner. Ueber eine von Hrn. Clausius in der electrodynamischen Theorie angewandte Schlussweise	604
VIII.	A. Ritter. Nachtrag zu dem „Paradoxon der mechanischen Wärmetheorie	616

	Seite
IX. W. Hankel. Ueber das Crookes'sche Radiometer . . .	627
X. A. Weinhold. Ueber die Farbenwahrnehmung . . .	631
XI. C. Rammelsberg. Ueber die Zusammensetzung des Aeschyrits und Samarskits	658
XII. E. Gerland. Ueber den Erfinder des Tellers der Luft- pumpe	665
XIII. W. Ostwald. Nachtrag zu der Abhandlung „Volum- chemische Studien	671
XIV. S. Stern. Akustische Notiz	673
XV. F. Zöllner. Nachtrag	673
Berichtigungen	674
Namenregister zum Jahrgang 1877	675

Geschlossen am 20. December 1877.

Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. Oberbeck, Fig. 1–18.
- Taf. II. Kundt, Fig. 1; Johannisjanz, Fig. 2; P. M. Schmidt,
Fig. 3; E. Wiedemann, Fig. 4; H. Kaiser, Fig. 5.
- Taf. III. Hankel, Fig. 1–5.
- Taf. IV. Quincke, Fig. 1; Ritter: Fig. 2.
- Taf. V. Haga, Fig. 1; Schuller und Wartha, Fig. 2; Kundt,
Fig. 3; O. E. Meyer, Fig. 4; Warburg und von Babo,
Fig. 5.
- Taf. VI. von Wroblewski, Fig. 1; Hansemann, Fig. 2; Ger-
land, Fig. 3.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Ueber discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen; von A. Oberbeck.*

(Vorgetragen in der Sitzung der phys. Gesellschaft zu Berlin
am 11. Mai 1877.)

1. Als discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen pflegt man solche Bewegungserscheinungen zu bezeichnen, bei welchen die Geschwindigkeit nicht durch den ganzen, von der Flüssigkeit erfüllten Raum eine stetige Function des Ortes ist. Es kommen bei denselben also innerhalb der Flüssigkeit Flächen vor, welche Gebiete von einander trennen, in denen die Geschwindigkeiten sich um endliche Grössen unterscheiden. Die Grundlagen der Theorie dieser Bewegungen sind zuerst von Helmholtz¹⁾ gegeben worden. Nimmt man an, dass für stationäre Flüssigkeitsbewegungen ein Geschwindigkeitspotential (φ) existirt, so lassen sich die hydrodynamischen Differentialgleichungen in die eine Gleichung zusammenfassen:

$$p = C - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right\}.$$

Helmholtz hat nun gezeigt, dass der Druck p und infolge dessen die Geschwindigkeit discontinuirliche Functionen der Coordinaten sein können, und dass es eine grosse Anzahl von Bewegungserscheinungen gibt, für welche die Annahme einer discontinuirlichen Function nothwendig wird. Besonders ist dann diese Theorie von Helmholtz und von Kirchhoff²⁾ auf Flüssigkeitsstrahlen angewandt

1) Berl. Monatsber. 1868. p. 215—228.

2) Crelle J. LXX. p. 289—299.

worden, und ist es gelungen die Grenzen freier Strahlen unter den folgenden Voraussetzungen anzugeben:

1) Auf die Flüssigkeit wirkt keine beschleunigende Kraft.

2) Die Bewegung ist stationär.

3) Dieselbe hängt nur von zwei Variablen x und y ab, ist also überall einer festen Ebene parallel.

Wenn es in anderen Fällen, z. B. für Strahlen, welche um eine Axe symmetrisch sind, oder welche unter dem Einfluss der beschleunigenden Kraft der Schwere stehen, noch nicht gelungen ist die freien Grenzen durch Rechnung zu bestimmen, so liegt dies nur an der analytischen Schwierigkeit. Im ganzen kann man ihren Verlauf indess schon nach den bisher aufgefundenen Resultaten übersehen.

Die angeführten, mathematischen Untersuchungen gelten ebenso wohl für Flüssigkeitsstrahlen, welche von ruhender Luft, als auch für solche, welche von der gleichen, ruhenden Flüssigkeit begrenzt sind. Bei der wirklichen Herstellung solcher Flüssigkeitsstrahlen macht es natürlich einen grossen Unterschied, ob man Wasser in Luft, oder Wasser in Wasser strömen lässt. In beiden Fällen treten störende Umstände ein, auf welche die mathematische Theorie keine Rücksicht nimmt. Am ausführlichsten untersucht sind die freien in Luft eintretenden Wasserstrahlen.¹⁾ Es kommen hierbei Strahlbildungen vor, wie man sie nach der Theorie erwarten muss. Andererseits ist es aber bekannt, dass die Wasserstrahlen wesentlich beeinflusst werden durch die Capillarspannungen der freien Oberfläche, und dass sie sich infolge dessen in gewissen Entfernungen von der Ausflussöffnung in Tropfen auflösen.

Lässt man eine tropfbare Flüssigkeit in eine gleichartige, ruhende Flüssigkeit einströmen, so fallen zwar diese Capillarwirkungen fort; dafür muss aber ein anderes

1) Ausser den älteren Versuchen von Bidone und Savart besonders Magnus, Pogg. Ann. XCV und CVI.

störendes Moment — die Reibung — die Erscheinungen beeinflussen. Die Reibung ist bisher bei den discontinuirlichen Flüssigkeitsbewegungen nicht in Betracht gezogen worden. Versucht man dies, so stösst man auf eine eigenthümliche Schwierigkeit, welche den Verfasser veranlasste, diese Flüssigkeitsbewegungen experimentell zu untersuchen.

2. Bekanntlich lässt sich die Theorie der Reibung der Flüssigkeiten aus der zuerst von Newton ¹⁾ aufgestellten Annahme entwickeln, dass die verzögernde resp. beschleunigende Wirkung zweier Flüssigkeitstheile, welche mit verschiedenen Geschwindigkeiten aneinandervorüberfliessen, ihrer relativen Geschwindigkeit proportional ist. Besonders hat O. E. Meyer ²⁾ aus dieser Hypothese die allgemeinen Differentialgleichungen für die Bewegung von Flüssigkeiten entwickelt.

Nimmt man an, dass alle Theile der bewegten Flüssigkeit parallele Bahnen etwa in Richtung der y -Axe durchlaufen, und dass ihre Geschwindigkeiten v nur Functionen von x sind, dass endlich μ der Reibungscoefficient ist, so wird die Wirkung zweier benachbarter Theile auf einander dargestellt durch den Ausdruck:

$$\pm \mu \frac{dv}{dx}.$$

Ist v eine discontinuirliche Function von x , so wird an der betreffenden Stelle der Differentialquotient unendlich gross. Zwei benachbarte Theile würden also eine unendlich grosse Wirkung auf einander ausüben. Befindet sich daher das eine Flüssigkeitstheilchen in Ruhe, während ein benachbartes, welches einem Strahl angehört, mit einer durch äussere Einwirkung ihm mitgetheilten, constanten Geschwindigkeit bei dem ersten vorbeiströmt, so müsste das erstere sofort an der Bewegung des zweiten theilnehmen, das zweite dagegen einen endlichen Bruch-

1) Newton, Mathematische Principien der Naturlehre. Deutsch von Wolfers. Berlin 1872. p. 368.

2) Crelle J. LIX. p. 229—303 und Pogg. Ann. CXIII. p. 68—69.

theil seiner Geschwindigkeit verlieren. Der Strahl müsste daher sehr schnell die umliegende, ruhende Flüssigkeit mit in Bewegung setzen. Es muss hiernach zweifelhaft erscheinen, ob sich scharf abgegrenzte Strahlen, wie sie die oben besprochene Theorie folgert, in einer der Reibung unterworfenen Flüssigkeit bilden können.

Die wenigen, bisher über diese Frage angestellten Versuche schienen diese Vermuthung zu bestätigen. Besonders bemerkenswerth ist eine Untersuchung von Magnus.¹⁾ Derselbe liess aus einer cylindrischen Oeffnung reines Wasser in eine verdünnte Salzlösung einströmen und leitete durch eine in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre eine kleine Quantität des einströmenden Wassers in der Nähe der Oeffnung ab. Die aufgefangene Flüssigkeit wurde auf ihren Salzgehalt untersucht. Man konnte aus demselben berechnen, inwieweit sich die einströmende Flüssigkeit mit der zuvor in dem Gefäss befindlichen gemischt hatte. Hierbei ergab sich, dass von keiner Stelle der einströmenden Flüssigkeit reines Wasser abgeleitet werden konnte, dass also stets die ursprünglich ruhende Flüssigkeit von der bewegten mitgerissen worden war.

Auch die analogen Fälle der Luft- und Rauchstrahlen, sowie der freien Wasserstrahlen in Luft beweisen, dass man es bei denselben mit Erscheinungen von sehr geringer Stabilität zu thun hat. Es ist bekannt, wie empfindlich dieselben häufig gegen die schwachen, periodischen Störungen der Schallwellen sind.²⁾

Es schien mir daher von Interesse, die Bildung von Wasserstrahlen in Wasser genauer zu untersuchen und dabei eine Methode zu benutzen, welche besser gestattet den Verlauf der Bewegungserscheinungen zu verfolgen, als dies bei den Versuchen von Magnus möglich war.

1) Pogg. Ann. LXXX. p. 1—40.

2) J. Tyndall, Der Schall; herausgegeben von Helmholtz und Wiedemann. Braunschweig 1869. p. 289—292.

Am einfachsten lässt sich dieser Zweck dadurch erreichen, dass man schwach gefärbtes Wasser in farbloses einströmen lässt. Als Färbungsmittel diene das Fuchsin. Es ist bekannt, dass man mit einer sehr geringen Menge dieses Stoffes schon eine intensiv rothe Färbung erhält, ohne dass man befürchten müsste, hierdurch das specifische Gewicht des Wassers erheblich zu verändern. Bei den ersten hiermit angestellten Versuchen ergab sich, dass sich die Strahlen der gefärbten Flüssigkeit schon in ganz geringen Entfernungen von der Ausflussöffnung in röthliche Wolken und Tropfen auflösten, die sich mit der ruhenden Flüssigkeit mischten und dieselbe mit sich fort-rissen. Bei weiterer Untersuchung gelang es aber, Bedingungen zu ermitteln, unter welchen sich wirkliche Strahlen von bedeutender Länge und scharfer Begrenzung bildeten. Dieselben waren von grosser Stabilität, so dass kleine Störungen nur einen schnell verschwindenden Einfluss auf ihren Verlauf hatten. Am vorderen Ende dieser Strahlen bildeten sich eigenthümliche Strömungsflächen, welche den Einfluss der Reibung deutlich erkennen liessen. Diese Bewegungserscheinungen sind von auffallender Schönheit und Zartheit, wovon sich ein Jeder überzeugen wird, der die leicht zu wiederholenden Versuche selbst anstellt.

Da die in der Einleitung erwähnten, theoretischen Untersuchungen, die Modificationen der Strahlen durch feste Körper behandeln, und besonders Kirchhoff hierzu eine Reihe interessanter Beispiele gibt, so wurde auch diese Frage mit in Betracht gezogen. Es bildeten sich auch hierbei sehr stabile Strahlfiguren, welche mit den aus der Theorie gefolgerten mehr Aehnlichkeit hatten, als man hätte erwarten sollen.

3. Die Versuche wurden mit dem folgenden, einfachen Apparat ausgeführt.

Ein Glasgefäss (Taf. I, Fig. 1) von etwa 60 Ctm. Höhe und 12 Ctm. Durchmesser war mit Wasser gefüllt. In dasselbe ging von einem Trichter durch einen Kautschuckschlauch, Glashahn und eine Glasröhre eine Leitung. Der

Trichter sowie die ganze Röhrenleitung waren mit der gefärbten Flüssigkeit gefüllt. Nach Füllung des Glas-cylinders, an dessen Stelle man allenfalls auch ein grösseres Becherglas benutzen kann, mit Wasser, muss längere Zeit gewartet werden, bis die Bewegung des Wassers sich durch Reibung zerstört hat. Am besten gelingen die Versuche, wenn das Wasser sich mehrere Stunden in dem Cylinder befunden hat, da dann auch keine Strömungen, welche von Temperaturdifferenzen herrühren, mehr vorhanden sind. Durch eine kurz andauernde Oeffnung des Glashahnes kann man eine begrenzte Quantität gefärbter Flüssigkeit in die ruhende eintreten lassen oder man kann bei längerer Oeffnung eine stationäre Strömung erzeugen. Durch Heben oder Senken des Trichters kann man leicht die Höhe des oberen Flüssigkeitsniveaus reguliren. Als Hauptbedingung für die Erzeugung regelmässiger Stromgebilde hatte sich die Benutzung kleiner Druckdifferenzen herausgestellt. Die meisten Versuche, bei denen keine anderen Angaben gemacht sind, wurden bei etwa 20 Mm. Ueberdruck ausgeführt.

An geeigneten Vorrichtungen konnten von oben her dem erzeugten Strahl feste Körper entgegengestellt werden. Zur genaueren Beobachtung ist es nothwendig, hinter dem Glas-cylinder eine Fläche weissen Papiers zu befestigen.

4. Zum Verständniss der Strahlbildungen ist es vortheilhaft, zunächst das Verhalten einer begrenzten Quantität von Flüssigkeit kennen zu lernen, welche unter einem kleinen Ueberdruck in die ruhende Flüssigkeit eintritt. Ich beginne daher mit der Beschreibung der hierauf bezüglichen Versuche.

Lässt man den Glashahn nur eine kurze Zeit geöffnet, so tritt stets auch bei den kleinsten Druckdifferenzen von 2 bis 3 Mm. eine scharf begrenzte Flüssigkeitsmenge in die ruhende Flüssigkeit ein. Die ursprüngliche Form der ersteren wird bald durch Reibung und Theilnahme der bisher ruhenden Flüssigkeit an der Bewegung in eigenthümlicher Weise modificirt und rollt sich schliesslich in

einen Ring auf. Die gefärbte Flüssigkeitsmasse durchläuft hierbei die durch die Figuren Taf. I, 2 bis 5 dargestellten Formen. Es ist zu dieser Zeichnung, wie zu den meisten folgenden, zu bemerken, dass dieselbe den Durchschnitt der Flüssigkeitsmasse durch eine Ebene darstellt, welche durch die Symmetrieaxe des Gebildes geht. Um die wahre Gestalt zu finden, muss man sich daher die Figur um diese Axe gedreht denken.

Bei der Form der Fig. 5 ist die Ringbildung vollendet; meist war aber auch bei Druckdifferenzen von 10—20 Mm. die lebendige Kraft der Flüssigkeit verbraucht, so dass dieses Gebilde lange bewegungslos in der farblosen Flüssigkeit schwebt.

Benutzt man etwas grössere Druckdifferenzen von 40—50 Mm., so kann man beobachten, wie innerhalb des Ringes die Flüssigkeit noch längere Zeit rotirt. Die ursprüngliche, fortschreitende Bewegung ist daher in eine Wirbelbewegung übergegangen. Die Wirbelbewegungen sind theoretisch von Helmholtz¹⁾ behandelt worden, und hat derselbe im Eingang seiner Abhandlung auf die Nothwendigkeit des Ueberganges der Strömung resp. einer Bewegung, welcher ein Geschwindigkeitspotential zukommt, in eine Wirbelbewegung infolge der Reibung hingewiesen.

Noch viele andere der von Helmholtz in der angeführten Abhandlung gezogenen Consequenzen lassen sich mit Hülfe des von dem Verfasser benutzten Apparates leicht beobachten.

Lässt man durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen des Hahnes zwei Tropfen kurz hinter einander in die farblose Flüssigkeit eintreten, so entstehen aus beiden Ringgebilde und das folgende holt stets das vorhergegangene ein. Je nach den benutzten Druckdifferenzen sind dann verschiedene Fälle möglich. Waren dieselben gering, so vermag der zweite Ring nicht den ersten zu durchdringen, und ein Gebilde, wie Fig. 6 zeigt, bleibt längere Zeit in

1) Crelle J. LV. p. 25—56.

der Flüssigkeit sichtbar. Bei grösseren Druckdifferenzen geht dagegen Ring II durch Ring I hindurch, indem ersterer sich zusammenzieht, letzterer sich erweitert. Man kann dann beobachten, dass Ring I wieder durch Ring II zu dringen bestrebt ist. Doch war dann meist die lebendige Kraft verbraucht, so dass gewöhnlich die beiden Ringe in der Form zurückblieben, wie es Fig. 7 zeigt. Auch dieses abwechselnde Hindurchgehen der Wirbelringe durch einander hat Helmholtz in der oben angeführten Abhandlung bereits aus der Theorie vorausgesagt.

Mit der Bildung von Wirbelringen hat sich experimentell schon Reusch¹⁾ beschäftigt. Nachdem derselbe ausführlicher die Bildung von Rauchringen in Luft beschrieben hat, geht er auf die Ringbildung bei dem plötzlichen Eintritt einer kleinen Quantität gefärbter Flüssigkeit in ungefärbte ein. Obleich bei seiner Versuchsanordnung der Uebergang der fortschreitenden in die Wirbelbewegung sich sehr schnell vollzieht, so hat er doch auch häufig die Zwischenstufen (Figg. 3 und 4) bemerkt und bezeichnet dieselben ganz zutreffend als „pilzartige Gebilde“.

Die Art jenes Ueberganges geht unmittelbar aus der Betrachtung der Figuren 2 bis 5 hervor. Offenbar entstehen in der ruhenden Flüssigkeit zwei Strömungen. Die eine, angedeutet durch die Pfeile *A* und *B*, wird durch die fortschreitende Bewegung des Tropfens hervorgebracht, welcher sich fast wie ein fester Körper in der Flüssigkeit bewegt. Die andere, in Richtung der Pfeile *C* und *D*, ist wesentlich durch Reibung erzeugt. Die Bildung der spiralförmigen Rotationsflächen ist schliesslich die nothwendige Folge dieser beiden entgegengesetzten Strömungen.

5. Wir können nun zu den eigentlichen Strahlbildungen durch stationäre Strömungen übergehen. Lässt man den Hahn längere Zeit geöffnet, so erhebt sich anfangs schneller, später langsamer ein Strahl, dessen oberer

1) Pogg. Ann. CX. p. 309—316.

Theil mit den bisher beschriebenen Formen grosse Aehnlichkeit hat. Der Strahl erreicht bald eine gewisse Höhe, die von der Druckdifferenz abhängt, über welche er gewöhnlich gar nicht oder doch nur ausserordentlich langsam hinausgeht. So war bei einer Druckdifferenz von 5 Mm. die Höhe des Strahls etwa 20 Mm., bei 10 Mm. etwa 80 Mm., bei 20 Mm. etwa 200 Mm. und bei 30 Mm. Druckdifferenz erreichte der Strahl nach etwa 80 Sec. die obere Grenze des Wassers in einer Höhe von etwa 400 Mm. Die gefärbte Flüssigkeit breitete sich an der Oberfläche aus und diffundirte von da aus sehr langsam nach unten. Die angeführten Zahlen sollen kein allgemein gültiges Gesetz aufstellen, sondern nur ungefähr den Zusammenhang der Strahlhöhe mit der Druckdifferenz angeben. Erstere hängt noch etwas von dem spec. Gewicht der einströmenden Flüssigkeit ab, welches ein wenig schwankte je nach der Menge des zugesetzten Färbungsmittels; ferner von der Grösse der Ausflussöffnung. Auch die Form des vorderen Theils des Strahls war nicht stets genau dieselbe. In den Figuren 8 und 9 sind zwei der gewöhnlich vorkommenden Strahlbildungen wiedergegeben. Bei beiden Formen sind die eigentlichen Strahlen dieselben. Die glockenförmige Ausbreitung dagegen vollzog sich in etwas verschiedener Weise, vielleicht bedingt durch kleine Temperaturschwankungen der farblosen Flüssigkeit.

Bei Vermeidung aller Störungen erhielten sich die abgebildeten Strahlen mehrere Minuten ganz unverändert. Nur der glockenförmige Theil breitete sich langsam etwas weiter nach unten aus. Aber auch kleinen Störungen gegenüber zeigten sich die Strahlen keineswegs sehr empfindlich. Wurde durch einen leisen Druck auf den Kautschuckschlauch die Geschwindigkeit des ausfliessenden Wassers einen Augenblick verkleinert, so drang zwar seitlich Wasser in den Strahl ein; nach dem Aufhören des Druckes stellte sich aber sofort die ursprüngliche Form des Strahles wieder her. Selbst als der Druck auf den Kautschuckschlauch längere Zeit periodisch vermehrt und

vermindert wurde, wurde die Continuität des Strahles nicht vollständig gestört. Derselbe bot einen sehr merkwürdigen Anblick dar, welcher in Fig. 10, so gut wie möglich, wiedergegeben worden ist.

Die bisher beschriebenen Erscheinungen ergeben sich bei Druckdifferenzen bis höchstens zu 60 Mm. Ganz andere Resultate erhält man, wenn man Strahlbildungen bei grösseren Druckdifferenzen untersucht. Schon bei 80 bis 90 Mm. erhält man Strahlen von der grössten Empfindlichkeit. Durch jede kleine Störung wird die Continuität des Strahles gestört, und muss sich derselbe dann jedesmal von neuem wieder eine Strombahn bilden. Ueber 100 Mm. Druckdifferenz hinaus bilden sich nur noch ganz kurze Strahlen in grösster Nähe der Oeffnung. Dieselben zerfallen in geringer Höhe in eine Wolke einzelner Tröpfchen, die sich bei der heftigen Bewegung sofort mit der farblosen Flüssigkeit vermischen.

Auch als versuchsweise gefärbte Flüssigkeiten angewandt wurden, deren spec. Gewicht sich etwas von demjenigen des farblosen Wassers unterschied, konnten keine regelmässigen, discontinuirlichen Strömungen erhalten werden. So wurde bei einem Versuch dem gefärbten Wasser etwas Kochsalzlösung, bei einem anderen etwas Alkohol zugesetzt. Die Salzlösung fiel sofort nach ihrem Ausfluss in dicken, unregelmässigen Tropfenmassen an der Ausflussröhre herab, während der Alkohol in sehr dünnen, häufig zerrissenen Fäden nach der freien Oberfläche des Wassers sich bewegte.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht hervor, dass sich bei kleinen Differenzen in der That stationäre Strahlen bilden. Die Reibung verhindert also discontinuirliche Strömungen nicht. Dieselbe scheint überhaupt auf den cylindrischen Theil der Strahlgebilde nur einen so unbedeutenden Einfluss auszuüben, dass man versucht ist, die wirkliche Möglichkeit des Gleitens bewegter Wassertheile an ruhenden anzunehmen, wie die einfachere Theorie ohne Berücksichtigung der Reibung thut. Sollte aber auch

der Uebergang von der endlichen Geschwindigkeit des Strahles zu der ruhenden Flüssigkeit nicht in einer mathematischen Cylinderfläche vor sich gehen, sondern in einer Schicht von einer gewissen Dicke, so kann letztere doch nur ausserordentlich klein sein und scheint sich mit der Zeit nicht zu verändern. Dass andererseits die Reibung bei der Entstehung des Strahles eine grosse Rolle spielt, ist schon oben hervorgehoben worden. Der hauptsächlichste Beweis dafür liegt in der stets sich bildenden spiralförmigen Rotationsfläche, in welche der Strahl verläuft. Die Entstehung derselben setzt voraus, dass auch die farblose Flüssigkeit in der Nähe des Strahles eine gewisse Geschwindigkeit in der Richtung desselben erlangt hat.

Die grosse Empfindlichkeit der Strahlen bei grösseren Strömungsgeschwindigkeiten, sowie die Unmöglichkeit, Alkoholstrahlen in Wasser zu erzeugen, folgt direct aus der Theorie der discontinuirlichen Flüssigkeitsbewegungen. Da die Druckdifferenz der bewegten und unbewegten Flüssigkeit dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, so wird bei grösserer Geschwindigkeit die ruhende Flüssigkeit sofort in den Strahl eindringen, (sowie eine geringe Störung des gleichmässigen Verlaufs eintritt. Wenn endlich solche Störungen bei schnellerem Ausfliessen fortwährend eintreten, so kann sich ein Strahl überhaupt nicht bilden.

6. Wie schon oben bemerkt, ist es von Interesse, die Bahn kennen zu lernen, welche ein Strahl durchläuft, wenn er auf seinem Wege auf einen festen Körper trifft. Die hierzu benutzten Körper waren verschiedener Art und wurden an einfachen Vorrichtungen in die Nähe der Ausflussöffnung gebracht, bevor der Strahl durch Oeffnen des Hahnes hervorgebracht wurde. Es versteht sich von selbst, dass stets längere Zeit mit dem Beginn des Versuches gewartet wurde, bis die hierdurch verursachte Bewegung der Flüssigkeit sich beruhigt hatte; ebenso wurde

stets zuvor der feste Körper von den etwa anhaftenden Luftbläschen befreit.

Am einfachsten lassen sich die hierbei auftretenden Vorgänge an dem folgenden Versuche übersehen. Trifft der Strahl auf die scharfe Kante eines dünnen Eisenbleches, welches parallel der Richtung des Strahles durch die Axe desselben geht, so zerfällt er in zwei Theile, welche von der verticalen Strömungsrichtung abgelenkt werden. Der Winkel dieser Seitenströme mit der ursprünglichen Richtung des Strahles wird aber nach und nach kleiner. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass nicht allein der feste Körper sondern auch die an demselben haftende Flüssigkeit, die bewegte Flüssigkeit zu einer seitlichen Abweichung zwingen. Bei längerer Strömung wird indess ein Theil der ruhenden Flüssigkeit mitgeführt, so dass die beiden oberen Hälften des Strahles langsam ihre Bewegungsrichtung ändern und mehr und mehr der Ebene des Eisenbleches sich nähern. Doch kann man stets noch ruhende farblose Flüssigkeit zwischen der bewegten gefärbten Flüssigkeit und dem Eisenblech beobachten. Der Verlauf dieser Erscheinung hängt von der ursprünglichen Druckdifferenz resp. von der Geschwindigkeit der strömenden Flüssigkeit ab. Bei geringer Geschwindigkeit findet die Strömung statt, wie Fig. 11 zeigt. Bei grösserer dagegen nehmen die beiden Theile des Strahles nach einiger Zeit die Stellung ein, welche Fig. 12 wiedergibt, während die punktirten Theile der Figur die anfängliche Strömungsrichtung anzeigen sollen.

Das eigenthümliche Verhalten der anfänglich haftenden, ruhenden Flüssigkeit, welche dann mitgeführt wird, erklärt auch bei anders geformten festen Körpern die langsamen Aenderungen der Strömungsbahnen.

Trifft ein Strahl auf eine kleine Messingkugel, so haben bei stationärer Strömung die Strombahnen nach und nach die Gestalten, welche die Figuren 13, 14, 15, 16 wiedergeben. Man übersieht, wie zuerst die Kugel und die haftende Flüssigkeit die bewegte Flüssigkeit zu einer

fast rechtwinkligen Abweichung zwingen. Allmählich wird dann die ruhende Flüssigkeit mitgeführt; die Strömungsfläche schliesst sich der Kugel immer enger und enger an. Bei dem Anblick der dünnen Strömungsfläche, welche schliesslich die Kugel zum grössten Theil umgiebt, ist man versucht anzunehmen, dass die bewegte Flüssigkeit an der Kugel gleitet. Wenigstens liess sich aus kleinen in der Flüssigkeit hin und wieder vorkommenden festen Körperchen erkennen, dass in unmittelbarer Nähe der festen Wand die Flüssigkeit sich mit endlicher Geschwindigkeit bewegt.

Die beschriebenen Erscheinungen scheinen nicht wesentlich von der Substanz des festen Körpers abzuhängen, vorausgesetzt natürlich, dass derselbe mit einer glatten Oberfläche versehen ist. Statt der Messingkugel wurde eine Elfenbeinkugel benutzt. Dieselbe wurde ebenfalls nach und nach mit einer eng anschliessenden Strömungsfläche überzogen. Aehnlich war der Vorgang, als der Strahl gegen das untere Ende eines Reagensgläschens traf. Bei stationärer Strömung wurde langsam der untere Theil desselben von einer dünnen Strömungsfläche überzogen, welche in einer Entfernung von etwa 4 Ctm. von dem unteren Ende von der Glaswand abbog und in die auch hier stets wiederkehrenden Spiralen auslief.

Von besonderem Interesse ist ferner der Fall, wo der Strahl eine begrenzte, dünne Wand, senkrecht gegen seine Richtung, trifft, da diese Strömung von Kirchhoff¹⁾ allerdings unter den obenerwähnten, etwas verschiedenen Bedingungen theoretisch behandelt worden ist. Es wurden daher kleine kreisförmige Platten senkrecht dem Strahle entgegengestellt. Die Strömungslinien hängen in diesem Falle wesentlich von dem Verhältniss der Radien der Platte und des Strahles ab. Ist der Radius der kreisförmigen Wand bedeutend grösser als derjenige des Strahles, so wird letzterer an der Platte um einen rechten Winkel

1) Crelle J. LXX. p. 298.

abgelenkt und fliesst in einer dünnen Schicht radial an der Platte entlang, welche er in horizontaler Richtung verlässt (vergl. Fig. 17). Ist dagegen der Radius der Wand nur wenig grösser als der Radius des Strahles, so werden die Strömungslinien nur um einen kleineren Winkel von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt. Dieser Vorgang ist in Figur 18 dargestellt, welche eine grosse Aehnlichkeit mit der von Kirchhoff an der obenerwähnten Stelle gegebenen Zeichnung zeigt.

Einen ganz ähnlichen Einfluss wie die dünne, kreisförmige Platte übt eine dünne, scharfkantige Wand aus, welche etwa bis in die Mitte des Strahles reicht. Während sich dann der eine Theil des Strahles in einer dünnen Schicht längs der Platte ausbreitet, wird der andere Theil um einen spitzen Winkel abgelenkt. Auch bei diesen Versuchen scheint das Material der Platte keinen erheblichen Einfluss auf den Verlauf der Strömung auszuüben. Es wurden Scheiben von dünnem Glas und von glattem Cartonpapier benutzt, während die oben erwähnte dünne Wand durch ein Stanniolblatt hergestellt wurde, welches auf einen Glasrahmen gespannt war, und von dem die eine Hälfte längs einer geraden Linie entfernt worden war. Die Strömungserscheinungen waren stets dieselben. Der Winkel, um welchen der Strahl in dem letzten Fall von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wurde, hing hauptsächlich von der Tiefe ab, bis zu welcher die dünne Wand in den Strahl eindrang.

Auch die hier beschriebenen Strömungserscheinungen gegen feste Körper gelingen nur bei kleinen Geschwindigkeiten des Strahles, wie sie Druckdifferenzen von etwa 20 bis 30 Mm. entsprechen.

7. Da es dem Verfasser zunächst darauf ankam, discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen in ihrer einfachsten Form zu untersuchen, so hat sich derselbe vorläufig auf die beschriebenen Versuche beschränkt. Doch sollen dieselben möglichst bald nach verschiedenen Richtungen er-

weitert werden. Als naheliegende Gesichtspunkte bieten sich besonders die folgenden dar:

a) Strömung einer gefärbten Flüssigkeit in eine ungefärbte durch eine Oeffnung in dünner Wand. Einige vorläufige Versuche mit einem noch ziemlich unvollkommenen Apparat zeigten, dass die hierbei sich bildenden Strahlen den oben beschriebenen unter sonst gleichen Verhältnissen ähnlich sind.

b) Ausfluss einer Flüssigkeit in eine andere Flüssigkeit von gleichem spec. Gewicht, welche mit der ersten Flüssigkeit nicht mischbar ist. Man wird hierbei auf die von Plateau benutzten Flüssigkeiten: Oel und Alkohol von gleichem spec. Gewicht zurückgehen können. Es entsteht die Frage, in welcher Weise die Strahlbildung durch die Capillarwirkungen modificirt wird.

c) Strömung von Luft in bewegte Luft, wobei letztere etwa durch Rauch sichtbar gemacht werden kann.

8. Die Resultate der mitgetheilten Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

a) Die Reibung der Flüssigkeiten verhindert nicht die Bildung stationärer, discontinuirlicher Flüssigkeitsbewegungen. Dieselben werden zwar bei ihrer Entstehung infolge der Reibung durch gleichzeitige, spiralförmige Bewegungen wesentlich modificirt; doch bilden sich bei anhaltender Strömung scharf begrenzte Flüssigkeitsstrahlen.

b) Die erzeugten Strahlen sind bei geringen Geschwindigkeiten sehr stabil und nehmen auch nach kleinen Störungen sofort wieder ihre ursprüngliche Form an. Bei grösseren Geschwindigkeiten werden sie dagegen sehr empfindlich. Uebersteigt die Geschwindigkeit einen gewissen Grenzwert, so bilden sich nur noch ganz kurze Strahlen in grösster Nähe der Oeffnung.

c) Die Strahlen werden in ihrer Bewegung nicht allein durch feste Körper, sondern auch durch die an denselben haftende Flüssigkeit modificirt. Letztere wird langsam durch den Strahl verdrängt. Ist dann der Körper durch

eine continuirlich gekrümmte Fläche begrenzt, so umgibt die strömende Flüssigkeit denselben in einer dünnen Schicht. Ist dagegen der feste Körper durch eine Fläche begrenzt, welche an einzelnen Stellen eine unendlich grosse Krümmung hat (scharfe Kante), so folgen die Strömungslinien derselben nur bis zu dieser Kante und verlassen von da ab den festen Körper.

d) Die Theorie der discontinuirlichen Flüssigkeitsbewegungen, wie sie Helmholtz und Kirchhoff bisher entwickelt haben, gibt im ganzen auch die Erscheinungen in einer der Reibung unterworfenen Flüssigkeit wieder. Nur ist die Entstehung der Strahlen gleichzeitig mit Wirbelbewegungen verbunden.

Zum Schluss mag noch darauf hingewiesen werden, dass sich in der Natur eine ganze Reihe von Vorgängen finden, welche mit den eben beschriebenen gemeinsamen Ursprungs sind. Dieselben sind bei den Strömungen in Flüssen und Kanälen zu beobachten, besonders an Stellen, wo die Uferwände scharfe Ecken haben oder feste Körper (z. B. Brückenpfeiler) die gleichmässige Bewegung verhindern. Die dort auftretenden Strudelbewegungen zeigen deutlich, wo ruhende und bewegte Flüssigkeit aneinandergrenzen. Da sich als besonders bemerkenswerthes Resultat der mitgetheilten Untersuchung ergeben hat, dass auch schon bei sehr kleinen Druckdifferenzen discontinuirliche Bewegungen entstehen, so lässt sich leicht übersehen, dass dieselben bei den erwähnten Strömungen häufig genug vorkommen müssen.

Berlin, 3. Juni 1877.

II. *Zur Erklärung der Versuche Dufour's und Merget's über die Diffusion der Dämpfe;*
von A. Kundt.

Bei seinen Untersuchungen über die Temperaturänderungen, welche bei der Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände auftreten, wurde Herr L. Dufour darauf geführt, die gegenseitige Diffusion trockener und feuchter Luft durch solche Scheidewände näher zu erforschen.

Er hat seine Versuche in zwei Abhandlungen in den Bulletins des séances de la Société Vaudoise des sciences naturelles vol. XIII. beschrieben.

Am Schluss der zweiten Abhandlung stellt er die Resultate kurz zusammen.

Das erste derselben lautet:

Lorsqu' une paroi de terre poreuse (vases poreux des éléments de pile à deux liquides) sépare deux masses d'air à des états hygrométriques différents, il se produit à travers la paroi, deux courants inverses et inégaux de diffusion. Le courant le plus abondant va de l'air plus sec vers l'air plus humide. La différence des deux courants dépend principalement de la différence entre les tensions de la vapeur d'une part et d'autre de la cloison poreuse.

Es soll mithin die specifisch leichtere, feuchte Luft langsamer durch eine poröse Platte diffundiren, als die schwerere trockene. Wir hätten also hier eine eclatante Verletzung des Graham'schen Diffusionsgesetzes. Nach diesem Gesetz ist bekanntlich die Geschwindigkeit der Diffusion eines Gases durch eine poröse Scheidewand der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewicht umgekehrt proportional. — Freilich sind gegen dieses Gesetz insbesondere von Bunsen Einwendungen erhoben, doch ist später von Graham gezeigt worden, dass, wenn die Diffusionsplatte nur geeignet gewählt ist, d. h. wenn nur ihre Poren so eng sind, dass ein Gas nicht in Masse, sondern

gewissermaassen nur moleculweise durch dieselbe strömen kann, das obige Gesetz durch die Versuche genau bestätigt wird. — Jedenfalls sind auch die bisher beobachteten Abweichungen vom Graham'schen Gesetz bei Benutzung von Thon- oder Gypsplatten nie derartige gewesen, dass ein leichteres Gas langsamer diffundirt hätte als ein schwereres.

Sodann hat Herr Reusch¹⁾ einen Versuch beschrieben, bei welchem trockene und feuchte Luft durch eine Hydrophanplatte gegen einander diffundirten. — In einer Glasröhre, die an einem Ende mit einer Hydrophanplatte geschlossen ist, und welche mit dem anderen offenen Ende in ein Gefäss mit Wasser getaucht ist, steht das Wasser tiefer als das Niveau des Sperrwassers, wenn die umgebende Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist.

Herr Reusch bemerkt hierzu:

Die für einen gegebenen anhaltenden Zustand der Atmosphäre constante Depression des Wassers im Rohre erklärt sich nun in befriedigender Weise damit, dass der schwächere Diffusionsstrom der [mit Wasser gesättigten inneren Luft nur mit Hülfe eines Ueberdruckes den Gegenstrom der relativ trockneren Luft zu compensiren vermag.

Es muss hiernach scheinen, als ob auch Herr Reusch in der That eine langsamere Diffusion der feuchten Luft gegenüber der trockenern zulässt.

Sodann hat Herr Merget²⁾ eine Reihe von Versuchen über die Diffusion von Luft durch poröse Scheidewände, die mit Wasser oder andern Flüssigkeiten getränkt waren, angestellt.

Ausgehend von den oben citirten Versuchen von Dufour und der von Feddersen³⁾ entdeckten und unter dem Namen „Thermodiffusion“ beschriebenen Erscheinung sucht Herr Merget die Gasabscheidungen, welche gewisse Blätter, insbesondere die von Nelumbium, bei der

1) Pogg. Ann. CLII.

2) C. R. 1874.

3) Pogg. Ann. CXLVIII.

Bestrahlung durch Sonne zeigen, als ein durch „Thermodiffusion“ bedingtes Phänomen zu erklären.

Es ist nicht nöthig, hier auf die Vorgänge bei den Pflanzen näher einzugehen; wir beschränken uns auf die Besprechung der Versuche, die Herr Merget mit unorganischen porösen Scheidewänden angestellt hat und in seiner zweiten Mittheilung beschreibt.

Herr Merget nahm wie Dufour einen Thoncyylinder, wie derselbe zu galvanischen Elementen gebraucht wird, füllte ihn noch mit Scherben von porösem Thon oder mit Bimsstein, durchtränkte den Thoncyylinder sammt der Füllung mit Wasser (oder einer andern flüchtigen Substanz, wie Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff) und verschloss das offene Ende mit einem Pfropf, durch welchen ein Glasrohr gesteckt war. An dieses Glasrohr kann man mit einem Stückchen von gut schliessendem Kautschukrohr entweder ein offenes Quecksilbermanometer oder ein Gasentbindungsrohr ansetzen.

Wird ein Gasentbindungsrohr angesetzt und dessen offenes Ende unter Wasser getaucht, und nun der Thoncyylinder durch Bestrahlung oder mittelst eines Bunsen'schen Brenners erhitzt, so treten aus dem Gasentbindungsrohr in schneller Folge Gasblasen aus; diese Gasblasen sind atmosphärische Luft. Wird die Erwärmung fortgesetzt, so dauert die Gasentwicklung so lange an, als in dem Thoncyylinder noch Feuchtigkeit enthalten ist. Das Volumen des entwickelten Gases ist das 30- bis 40fache des Volumens des Thoncyinders, ja unter Umständen noch viel mehr. — Dies Gas ist von aussen durch die Wand des Cylinders nach innen diffundirt.

Erhitzt man mit mehreren Bunsen'schen Brennern sehr stark, so ist die Gasentbindung eine sehr stürmische und man kann, wie ich mich selbst überzeugt habe, mit einem Thoncyylinder der gewöhnlichen Elemente bei starker Erhitzung ein Liter Gas in weniger als einer Minute erhalten.

Setzt man an das Ende des Glasrohres statt eines

Gasentbindungsrohres ein Quecksilbermanometer, so erhält man nach Herrn Violle,¹⁾ der über die Versuche Merget's im Journal de Physique referirte, einen Druck im Innern des Thoncyinders bis zu 3 Atmosphären, wenn man bis zur Rothglut erhitzt.

Herr Merget fasst das Gesamtergebniss seiner Versuche mit folgenden Worten zusammen:

Dans un diaphragme poreux mouillé, dont les faces sont le siège de mouvements évaporatoires inégaux, cette inégalité devient une cause de diffusion dans un seul et même gaz, primitivement au même état des deux côtés. Le courant gazeux qui s'établit alors est dirigé de la surface qui évapore le plus à celle qui évapore le moins.

Ob Herr Merget der Ansicht ist, dass, weil die stärker verdampfende Seite des Diaphragmas die kältere ist, man nun entsprechend den Versuchen von Feddersen einen Diffusionsstrom von der kälteren Seite des in dem Diaphragma verdichteten Gases zur wärmeren Seite habe, ist nicht bestimmt ausgesprochen, doch scheint es so, da er sich auf die Versuche von Feddersen bezieht und für die Erscheinung den Namen Thermodiffusion benutzt.

Es ist übrigens das grosse Verdienst des Herrn Merget, auf die Wichtigkeit der von ihm und von Dufour studirten Erscheinungen für sehr viele Vorgänge in den Organismen aufmerksam gemacht zu haben.

Herr Violle (l. c.) hält die von Herrn Merget beobachtete Erscheinung für ein Phänomen, welches seinem Wesen nach von der Feddersen'schen Thermodiffusion, wie überhaupt von den Vorgängen der gewöhnlichen Diffusion, völlig verschieden sei.

Auch Herr Violle macht, wie Merget und ebenso auch Dufour, auf die grosse Wichtigkeit der Diffusion der Luft bei Gegenwart von Wasser für die Physiologie der Thiere und Pflanzen aufmerksam. Der auffallende Widerspruch, in welchem Dufour's Versuche mit dem

1) Journ. de Phys. 1875.

Graham'schen Diffusionsgesetz stehen, sowie die Angaben Merget's und Violle's über die ausserordentliche Stärke des Diffusionsstromes bei der Anordnung des Versuchs nach Merget, endlich das Bestreben zu versuchen, ob nicht das Merget'sche Phänomen auf bereits bekannte Erscheinungen zurückzuführen sei, veranlassten mich, die Versuche Dufour's und Merget's zu wiederholen; ich habe besonders die letzteren mannigfach variirt. Meine Versuche haben mir lediglich die von Dufour und Merget beobachteten Thatfachen bestätigt; ich kann sie daher unerörtert lassen, und werde nur zum Schluss den Merget'schen Versuch in einer Form beschreiben, wie er sich besonders für Demonstrationen eignet.

Bei diesen Versuchen hat sich mir aber die Ueberzeugung aufgedrängt, dass sowohl die Dufour'schen wie die Merget'schen Versuche völlig verständlich und erklärbar sind aus den bekannten Gesetzen der Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände. Der Zweck dieser Mittheilung ist lediglich dies auszusprechen.

Es wird zweckmässig sein, die Anschauung, die ich von jenen Versuchen gewonnen habe, bestimmt formulirt voranzuschicken:

1) In Dufour's Versuchen, bei welchen zwei Luftmassen von ungleichem Feuchtigkeitsgehalt durch eine poröse Platte getrennt sind, diffundirt die trockenere Luft nur scheinbar schneller als die feuchtere. Die sämmtlichen Beobachtungen Dufour's können erklärt werden, wenn der Wasserdampf entsprechend dem Graham'schen Gesetz schneller diffundirt als die Luft.

2) Die Merget'schen Versuche sind der Hauptsache nach identisch mit denjenigen Dufour's. Es ist lediglich das Phänomen ein so viel energischeres, weil bei den Versuchen wegen höherer Temperatur die Spannkraft des Wasserdampfes grösser ist. Auch Merget's Versuche sind ein einfaches Diffusionsphänomen, bei welchem der Wasserdampf schneller diffundirt als die atmosphärische Luft.

Zur Erläuterung des sub 1) Gesagten nehme man wie Dufour that, einen Thoncyylinder, schliesse denselben mit einem Kork, in welchen ein Gasentbindungsrohr eingesetzt ist, das ein wenig unter Wasser taucht.

Es sei nun der Thoncyylinder mit Wasser angefeuchtet, und aussen sei trockene Luft. — Abgesehen von der kleinen das Gasentbindungsrohr sperrenden Flüssigkeitsschicht haben wir innen und aussen gleichen Druck. Dieser Gasdruck wird aussen nur von der trockenen Atmosphäre geliefert, setzt sich innen aber aus 2 Partialdrucken zusammen, dem der trockenen Luft p , welcher kleiner ist als der Druck der trockenen Luft P aussen, und dem Druck des Wasserdampfes W .

Es tritt mithin ein doppelter Diffusionsstrom ein, der trockener Luft von aussen nach innen und der des Wasserdampfes von innen nach aussen. Wie stark auch letzterer sein mag, es wird durch denselben der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre nicht merklich geändert, der Gesamtdruck aussen bleibt merklich derselbe. Innen aber würde, da nach dem Graham'schen Gesetz die Luft langsamer hinein als der Wasserdampf heraus diffundirt, der Druck abnehmen, wenn nicht Wasser von den feuchten Wänden des Cylinders neu verdampfte. Letzteres ist aber zweifellos der Fall und nimmt man an, dass die Verdampfung stets den hinausdiffundirenden Wasserdampf ersetzt, so würde man, nachdem sich der Druck der Luft innen und aussen durch Diffusion ausgeglichen hat, aussen den Druck P , innen den Druck $P + W$ haben. Ist der Innenraum nicht abgeschlossen, sondern steht er durch ein Gasentbindungsrohr mit einem mit Wasser gefüllten Aufgangcyylinder in Communication, so wird von innen Gas in den Cylinder treten, aber nicht bloß Wasserdampf, sondern Wasserdampf und Luft, mithin der Partialdruck der Luft innen sinken und neue Luft durch Diffusion eintreten. — Es wird daher, so lange in dem Thoncyylinder noch Wasser zum Verdampfen vorhanden ist,

ein continuirlicher Strom von feuchter Luft durch das Entbindungsrohr des Cylinders austreten.

Man erhält also scheinbar einen continuirlichen Strom von aussen nach innen, obgleich von innen mehr heraus diffundirt als von aussen hinein. Der herausdiffundirende Wasserdampf wird eben immer durch Verdampfung neu ersetzt.

Zu 2) ist lediglich zu bemerken, dass, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes innen sehr hoch ist, man innen einen sehr beträchtlichen Ueberdruck gegen aussen hat und dadurch das Gemisch von Luft und Wasserdampf sehr schnell durch das Entbindungsrohr austritt und mithin eine ziemlich beträchtliche Druckdifferenz zwischen der trockenen Luft innen und aussen erzeugt wird, die nun ihrerseits einen energischen Diffusionsstrom der trockenen Luft hervorruft. Die vorstehenden Bemerkungen genügen, wie mir scheint, völlig, zu zeigen, dass Dufour's und Merget's Versuche durchaus nicht im Widerspruch mit Graham's Diffusionsgesetz stehen.

Ich will hinzufügen, dass sich der Merget'sche Versuch für Demonstration sehr geeignet in folgender Weise anstellen lässt.

Man tauche einen Thoncylinder bis nahe an sein offenes Ende in absoluten Alkohol, so dass die Wände gut durchtränkt sind, setze dann einen Pfropf mit einem Gasentbindungsrohr auf und zünde nun den Alkohol aussen an (Taf. II Fig. 1). Man hat dann aussen Luft, innen Luft und Alkoholdampf, und nun tritt, selbst durch die Flamme hindurch, eine so energische Diffusion von Luft ein, dass in circa 2 Minuten ein Liter Luft aus dem Entbindungsrohr austritt. Diese Luft ist selbstverständlich etwas durch Flammengase verunreinigt.

Ein Nachtrag zu einer Arbeit des Herrn Puluj:¹⁾ „Ueber Diffusion der Dämpfe“ (Wien. Ber. Bd. LXXV),

1) Die Arbeit des Herrn Puluj erscheint in einem der nächsten Hefte. Die Red.

in welchem auf Dufour's Versuche Bezug genommen wird, veranlasst mich zu bemerken, dass die vorstehende Mittheilung bereits im Winter 1875/76 in der hier vorliegenden Form niedergeschrieben, und dem hiesigen medicinisch-naturwissenschaftlichen Verein im Frühling 1876 vorgetragen wurde.

III. *Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten;*¹⁾ von A. Johannisjanz.

Die ersten und umfangreichsten Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten sind bekanntlich von Graham²⁾ angestellt. Gegen die von Graham angewandte Methode lassen sich indess, wie Beilstein³⁾ und E. Voit⁴⁾ gezeigt haben, Einwendungen machen, so dass aus Graham's Beobachtungen genaue Diffusionsconstanten der Flüssigkeiten nicht berechnet werden können.

Einige Jahre darauf hat Prof. Fick⁵⁾ in einer Arbeit „Ueber Diffusion“ der Erscheinung der Diffusion eines gelösten Salzes im Lösungsmittel eine theoretische Grundlage zu geben gesucht, indem er die Hypothese machte, dass die Verbreitung einer gelösten Substanz im Lösungsmittel nach demselben Gesetze vor sich gehe, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat und welches Ohm auf die Verbreitung der Electricität übertragen hat.

Nach dieser Annahme hätte man in der Fourier'schen Theorie das Wort „Wärmemenge“ mit dem Worte

1) Die vorliegende Untersuchung ist in dem physikalischen Laboratorium der Universität Strassburg unter der Leitung des Herrn Prof. Kundt ausgeführt.

2) Philos. Trans. 1850. I u. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVII u. LXXX.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX.

4) Pogg. Ann. CXXX.

5) Pogg. Ann. XCIV. p. 59.

„Menge der gelösten Substanz“ und das Wort „Temperatur“ mit „Concentration“ zu vertauschen, während die „Diffusionsconstante“ dem „Wärmeleitungsvermögen“ entspricht.

Hat man mithin ein cylindrisches oder prismatisches Gefäß, worin ein Lösungsmittel über eine Lösung geschichtet ist; nimmt man ferner an, dass die Wände des Gefäßes gar keinen Einfluss auf die Diffusion haben, und bezeichnet man mit u die Salzconcentration an irgend einer Stelle des Gefäßes (nachdem die Diffusion begonnen hat), so soll nach der Theorie u je in einer Horizontalschicht constant sein und nur mit der Erhebung x dieser Schicht über dem Boden des Gefäßes und auch mit der Zeit variiren, so dass:

$$(1) \quad u = f(x, t).$$

Nach derselben Hypothese soll ferner in einem Zeitelement der Uebergang der Salzmenge aus einer Schicht in die benachbarte proportional sein dem Querschnitt des Gefäßes und der Concentrationsdifferenz beider Schichten, d. h.:

$$(2) \quad ds = -kq \frac{\partial u}{\partial x} dt.$$

q ist der Querschnitt des Gefäßes und k heisst die Diffusionsconstante; k bedeutet mithin diejenige Salzmenge, welche, bei stationärem Zustand, in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes¹⁾ gleich der Längeneinheit wäre und in seinen Enden die Concentrationsdifferenz Eins stattfände. Angenommen wird dabei, dass k von der Concentration nicht abhängt.

Ist der Querschnitt des Gefäßes constant, so ist die allgemeine Differentialgleichung der Wärmeleitung und

1) So soll das Gefäß, worin beide Flüssigkeiten über einander geschichtet sind und worin die Diffusion vor sich geht, in der Folge genannt werden.

mithin nach der Hypothese von Fick auch die des Diffusionsstromes:

$$(3) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

die beim stationären Zustand übergeht in:

$$(4) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0.$$

Die Versuche von Fick waren nicht geeignet, wie er selbst bemerkt, die obige Hypothese experimentell streng zu beweisen; einerseits deshalb, weil seine Methoden einige nicht zu beseitigende Fehlerquellen enthielten; andererseits auch deshalb, weil seine Berechnungen unter der Annahme gemacht wurden, dass bei den Bestimmungen der stationäre Zustand der Diffusion eingetreten sei. Genau festzustellen, wann dies der Fall sei, ist indessen sehr schwierig.

Fick hat hauptsächlich die Diffusionsconstante von Kochsalz zu bestimmen gesucht.

Aus der von ihm mitgetheilten Tabelle der besten Versuche erhält man:

	<i>k</i>	
15.3°	9.55	Die Einheiten, welche bei dieser Rechnung angewandt sind, sind folgende: Als Querschnittseinheit der Querschnitt der Röhren oder die Oberfläche eines Kreises von 1 Ctm. Halbmesser, als Längeneinheit 1 Mm., als Zeiteinheit der Tag.
15.75°	9.57	
16.25°	9.94	
18°	10.79	
18.5°	10.76	
20°	11.07	
20.5°	11.36	
20.5°	11.44	

Beilstein¹⁾ hat eine andere Methode zur Bestimmung der Diffusionsconstante benutzt.

Sein Solutionsglas bestand aus einer unten umgebogenen Glasröhre, deren unteres Ende etwa 1 Mm. über

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX—C. p. 165.

der Umbiegungsstelle eben abgeschliffen war; das obere Ende der Röhre wurde durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen. Zu dem Versuche füllte er das ganze Solutionsglas mit der zu untersuchenden Lösung und setzte es in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss so ein, dass die offene Mündung der Röhre ganz horizontal war und einige Linien hoch mit Wasser bedeckt wurde.

Die Versuche wurden mit wenig concentrirten Lösungen angestellt und jedesmal nach 24 oder 48 Stunden unterbrochen. Sollte die Diffusion unterbrochen werden, so wurde das Solutionsglas herausgenommen und der Procentgehalt der übriggebliebenen Lösung aus Wägungen vor und nach dem Eindampfen berechnet.

Beilstein machte auch, wie Fick, die Annahme, dass in einem Zeitelement die aus dem Solutionsglas tretende Salzmenge dem Querschnitt der Mündung des Gefässes, sowie der Concentrationsdifferenz zu beiden Seiten desselben proportional sei, mit dem Unterschiede, dass im Gläschen eine mit der Zeit zwar abnehmende, aber doch in jedem Zeitmoment durch Strömung gleichmässige Dichtigkeit im ganzen Gefäss herrschen soll.

Auf Grund dieser Annahme hat Beilstein eine einfache Formel hergeleitet und mit deren Hülfe eine Reihe von Verhältnisszahlen der Diffusionsconstanten mehrerer Substanzen berechnet.

Da alle seine Versuche, die nie länger als 48 Stunden dauerten, gezeigt haben, dass die Diffusionsconstante einer Substanz, berechnet aus der in den ersten 24 Stunden diffundirten Salzmenge, grösser ausfällt, als die aus der in 48 Stunden diffundirten Salzmenge, so schliesst er daraus, dass der Uebergang einer Salzmenge aus einer Schicht in die benachbarte nicht proportional der Concentrationsdifferenz, sondern grösser ist.

Dagegen haben Wild und Simmler¹⁾ später darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme von Beilstein,

1) Pogg. Ann. C. p. 134.

dass in jedem Zeitelement in dem Solutionsglase eine gleichförmige Concentration herrsche, unrichtig ist, weil bei der erwähnten Anordnung des Versuches die Diffusion in dem Solutionsglase einen anderen Zustand hervorruft.

Später haben die Herren Wild und Simmler¹⁾ vorgeschlagen, nicht den stationären Zustand, sondern variable Zustände zur Bestimmung der Diffusionsconstante zu benutzen, da es sehr schwierig ist festzustellen, wann der stationäre Zustand mit hinreichender Annäherung eingetreten ist.

Auf Grundlage der Fick'schen Theorie entwickeln sie die Formeln für den Verlauf der Diffusion in einigen bestimmten Fällen und geben einige neue Methoden an, darunter auch optische, zur Beobachtung des variablen Zustandes. Bestimmungen der Diffusionsconstante haben sie aber nicht gemacht.

Unter Annahme der Fick'schen Theorie hat desgleichen Beez²⁾ zur Bestimmung der Diffusionsconstante aus gewissen variablen Zuständen eine Formel hergeleitet, die nur für einen oben und unten unbegrenzten Cylinder gilt, die aber auch, wie er bemerkt, für das erste Stadium eines Diffusionsstromes in einem begrenzten Gefässe benutzt werden kann, solange der Diffusionsstrom weder den oberen, noch den unteren Rand des Diffusionsgefässes erreicht hat.

Er brachte unter eine Wassersäule eine gleich hohe Säule von Kupfervitriollösung, bestimmte durch Senkung eines Triangels von Glas in das Diffusionsgefäss (von etwa 1 Fuss Höhe und 2—3 Fuss Durchmesser) das specifische Gewicht des Triangels und dadurch die Concentration verschiedener Schichten, deren Intervall 2.85 Mm. betrug, und berechnete so die Diffusionsconstante des Kupfervitrioles für jede Schicht einzeln.

Die Werthe von k einer einzelnen Versuchsreihe zeigen

1) Pogg. Ann. C. p. 217.

2) Schlömilch Z.S. IV. p. 212.

grosse Abweichungen unter einander (über 20 ‰), aber die mittleren Werthe aus jeder der drei Versuchsreihen stimmen gut mit einander überein.¹⁾

Nur bei einer Versuchsreihe ist die Temperatur angegeben, während sie bei zwei anderen fehlt.

Eine umfangreiche Untersuchung, inwieweit die Diffusion der von Fick aufgestellten Differentialgleichung genügt, ist von E. Voit²⁾ angestellt.

Seine Methode bestand der Hauptsache nach im Folgenden:

Er füllte parallelepipedische, aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzte Kästchen bis zu einer gewissen Marke mit destillirtem Wasser; mit Hülfe eines Ausflussröhrchens wurde sodann durch einen Trichter eine Rohr- oder Traubenzuckerlösung eingefüllt, bis diese wieder gerade an die erwähnte Marke reichte.

Nach passenden Zeiträumen wurde die Concentration der Lösung in verschiedenen Höhen mit Hülfe eines Dubosq-Soleil'schen Saccharimeters, das an den Schlitten eines Kathetometers angeschraubt war, bestimmt.

Waren somit die Concentrationen bestimmt und die Höhen gemessen, so berechnete er die Diffusionsconstante durch eine von Wild und Simmler gegebene Formel.

Durch diese Berechnungen stellte sich heraus, dass die Werthe der Diffusionsconstante mit der Concentration scheinbar zunehmen. Voit erklärt diese Erscheinung folgendermaassen:

Die Menge des in dem Diffusionsstrom enthaltenen Zuckers ist während der ganzen Beobachtungsdauer constant, diese Menge berechnet sich aus den Versuchen anfänglich zu klein, wächst sodann und erreicht wieder denselben Werth, den sie bei der Füllung hatte. Es kann dies bei dem regelmässigen Wachsen der Zahlen nicht in

1) Ueber die Fehler der in der genannten Arbeit vorkommenden Formeln, siehe Carl's Repert. XI. p. 191—197.

2) Pogg. Ann. CXXX. p. 227 u. 393.

der Ungenauigkeit der Beobachtungen liegen, sondern nur darin, dass die Angaben des Saccharimeters im Moment der Mischung unrichtig sind. Während der Diffusion, d. h. während die concentrirte Lösung sich in dem Lösungsmittel vertheilt, gibt das Saccharimeter einen viel zu geringen Zuckergehalt an, und zwar ist der begangene Fehler um so grösser, je stärker die Diffusion, oder je stärker der Concentrationsunterschied in den aufeinanderfolgenden Schichten ist, und erst, wenn die Mischung schon eine ziemlich vollständige ist, wird der Fehler ein kleiner.

Ohne dass man Correctionen an den einzelnen Zahlenresultaten anbringt, darf man sie nicht zur Berechnung von k anwenden, ausser wenn die aus allen Beobachtungen eines Tages gefolgerte Zuckermenge wenigstens näherungsweise mit der bei Beginn der Diffusion gefundenen Menge übereinstimmt.

Bei seinen Versuchen ist eine solche Uebereinstimmung für Rohrzuckerlösung erst von dem 50ten Beobachtungstag, und für Traubenzuckerlösung von dem 40ten Tag eingetreten.

Er fand dann, dass die Diffusionsconstante k bei einer Temperatur von 14° — 15° C.

Für Rohrzucker 0.3144

„ Traubenzucker 0.3180

ist.

Die Diffusionsconstante k bedeutet in diesem Falle diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustand in einem Tag durch einen Querschnitt von $1 \square$ Ctm. fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefässes 1 Ctm. wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied von 1 Gramm stattfände.

Die saccharimetrische Methode zum Studium des Diffusionsprocesses wurde schon vor Voit von Prof. Hoppe-Seyler¹⁾ benutzt, doch wurde dabei keine Diffusionsconstante berechnet.

1) Medic. chem. Untersuchungen von Hoppe-Seyler, I. p. 1.

Zum Schluss möge noch eine unvollendete Arbeit von S. May¹⁾ erwähnt werden. In derselben macht der Verfasser einige Angaben über die Bestimmung der Diffusionsconstante des schwefelsauren Kali; der schliessliche Werth der Constante ist aber nicht festgestellt worden.

Wenn, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, auch bereits eine grosse Anzahl von Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten vorliegt, so sind doch dieselben fast alle nicht geeignet zu zeigen, ob und in welchen Grenzen der Vorgang der Diffusion wirklich in Uebereinstimmung mit der von Fick zu Grunde gelegten Theorie ist. Nur die Versuche von Voit und Beez erlauben eine strenge Vergleichung zwischen Theorie und Versuch, doch geben sie keinen Aufschluss über den Vorgang der Diffusion im ersten Stadium; aber gerade da kommen Prozesse vor, die einen gewissen Einfluss auf die Werthe der Diffusionsconstante ausüben.

Der Nachweis, ob und in welchen Grenzen auf die Diffusion eine ähnliche theoretische Behandlung anwendbar ist, wie sie Fourier auf die Wärmeleitung angewandt hat, ist aber von grosser Bedeutung. Mit dem strengen Nachweis einer Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erscheinung würde für weitere experimentelle Untersuchungen ein sicheres Fundament zur Bestimmung von Diffusionsconstanten der verschiedensten Flüssigkeiten gelegt sein. Die Ermittlung derselben, wie leicht ersichtlich ist und mehrfach hervorgehoben wurde, ist für die Molecularphysik von wesentlichem Interesse. Die saccharimetrische Methode hat, wie wir schon gesehen haben, nach Voit auch den Mangel, dass die saccharimetrischen Angaben in den ersten Tagen der Diffusion zu klein sind.

Die von Fick und Beez angewandte Methode ist allerdings die einfachste, aber, ungeachtet der guten Resultate von Fick und Beez, erlaubt sie nicht immer eine

1) Carl Repert. XI. p. 185.

bequeme und sichere Bestimmung. Andererseits erlaubt sie keineswegs einen Gesamtüberblick über den Gang der Diffusion.

Meiner Ansicht nach soll bei der Untersuchung über die Diffusion der Flüssigkeiten das Bestreben des Experimentators dahin gerichtet sein, bei den Bestimmungen das Diffusionsgefäss vollständig unberührt zu lassen.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, von neuem mit einer möglichst einfachen und, wie es scheint, hinlänglich fehlerfreien Methode, welche eine leichte Beobachtung des variablen Zustandes der Diffusion erlaubt, die Theorie der Diffusion, wie sie zuerst von Fick ausgesprochen ist, an der Erfahrung zu prüfen.

Ich habe als diffundirende Substanzen diejenigen gewählt, deren sich auch Fick bedient hat, nämlich Kochsalzlösung und Wasser.

Im Folgenden gebe ich eine Darstellung der von mir benutzten Methode und die Resultate, die ich erhielt.

Das Resultat dieser Versuche lässt sich dahin aussprechen, dass die Diffusion zwischen Kochsalzlösung und Wasser, freilich innerhalb ziemlich weiter Grenzen, in Uebereinstimmung mit der Theorie der Diffusion ist, wenn man von der Diffusion in dem ersten Stadium (etwa 24 Stunden) absieht.

Auf die Diffusion in den ersten 24 Stunden ist die Theorie, falls man nicht complicirte Grenz- und Anfangsbedingungen einführen will, nicht streng anwendbar. Am Schluss der Arbeit werde ich zu zeigen suchen, woher die Abweichungen im Gange der Diffusion beim Beginn derselben rühren.

Dass es mir nicht gelungen ist, die Diffusionsconstante aus den einzelnen Beobachtungen im späteren Verlauf der Diffusion in engere Fehlergrenzen einzuschliessen, kann, soviel ich sehe, nur davon herrühren, dass es eben nicht möglich ist, kleine Temperaturschwankungen und damit Strömungen in der Flüssigkeit auszuschliessen.

Die Methode.

Die Herren Wild und Simmler¹⁾ haben bereits früher vorgeschlagen, ein prismatisches oder cylindrisches Gefäß von constantem Querschnitt zu nehmen, worin eine Säule vom Lösungsmittel, z. B. Wasser, über einer solchen von der Salzlösung geschichtet ist, und die Concentration u an irgend einer Stelle des Diffusionsgefäßes zu irgend einer Zeit durch Ermittlung des Brechungsexponenten der Lösung an der betreffenden Stelle zu bestimmen. Bei solcher Anordnung des Versuches hat man einen variablen Zustand der Diffusion.

Ein particuläres Integral der für variable Zustände geltenden Differentialgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

ist:

$$u = e^{-m^2 k t} (A \cos m x + B \sin m x).$$

Durch Bestimmung der Constanten dieses Integrals aus den gegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen²⁾ des Versuches findet man für die Concentration u an irgend einer Stelle x der Flüssigkeitssäule (von der Oberfläche an gerechnet) die folgende Formel:

$$(5) \quad u = \frac{u_0 h_1}{H} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{1}{p} \sin \frac{p\pi}{H} h \cos \frac{p\pi}{H} x e^{-\left(\frac{p\pi}{H}\right)^2 k t}.$$

Ist

$$h = h_1 = \frac{H}{2},$$

so geht diese Gleichung in die folgende über:

$$(6) \quad u = \frac{u_0}{2} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{2p+1} \cos \frac{2p+1}{H} \pi x e^{-\left(\frac{2p+1}{H} \pi\right)^2 k t}.$$

1) Pogg. Ann. C. p. 228–231.

2) Diese Bedingungen sind:

$$u(x=0) = 0, \quad u(x=h) = 0 \quad \text{für } t = 0.$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}(x=0) = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x}(x=H) = 0 \quad \text{für jedes } t.$$

u_0 ist die ganze Concentration, h die Höhe der Wassersäule, h_1 die Höhe der Salzlösung, und $h + h_1 = H$; p nimmt in der ersten Formel alle Werthe von 1 bis ∞ , in der zweiten alle Werthe von 0 bis ∞ an.

Es kann mithin, wenn zusammengehörige Werthe von x , u und t beobachtet sind, mittelst der obigen Formel die Diffusionsconstante gefunden werden.

Die Bestimmung der Concentration durch Beobachtung des Brechungsexponenten ist nicht blos eine sehr mühsame, sondern auch eine ziemlich unsichere, wie eine einfache Ueberlegung ergibt.

Ich habe im Folgenden eine einfache optische Methode zur Bestimmung der Concentration an verschiedenen Stellen während des variablen Zustandes benutzt, welche von den hauptsächlich störenden Fehlerquellen der oben genannten Methoden frei ist.

Das Princip dieser Methode, deren Hauptgedanken ich Herrn Prof. Kundt verdanke, ist im allgemeinen Folgendes:

Hat man ein parallelepipedisches, mit planparallelen Glaswänden begrenztes Gefäss und hängt man hinter dasselbe einen schwarzen Faden, so ist das Bild des Fadens durch das Gefäss gesehen bekanntlich eine gerade Linie. Es bleibt noch eine gerade Linie, wenn in dem Gefässe eine homogene Flüssigkeit, z. B. Wasser, sich befindet.

Denken wir uns jetzt ein dreieckiges, gleichseitiges Prisma (mit Fusschrauben versehen) auf den Boden des Gefässes so gestellt, dass dessen eine Seite db (Taf. II Fig. 2a) zu zwei parallelen Flächen des Gefässes senkrecht steht. Befindet sich in dem Prisma, ebenso wie in dem äusseren Gefässe Wasser und hängt der Faden dem Prisma gegenüber, so erscheint er durch Wasser und Prisma gesehen wiederum als eine gerade Linie. Erlauben die hohen, unter dem Prisma angebrachten Fusschrauben den Faden zugleich einerseits zwischen dem Boden des Prismas und dem des Gefässes und andererseits durch das Prisma selbst zu sehen, so ist das Bild des Fadens eine einzige gerade Linie.

Befindet sich dagegen in dem Prisma anstatt des Wassers irgend eine andere Flüssigkeit, so besteht das Bild des Fadens aus zwei scharf getrennten Linien, aus demjenigen Theile *ab* (Taf. II Fig. 2 b), der durch diese Flüssigkeit im Prisma gebrochen wird. und aus dem ungebrochenen Theile des früheren Bildes *cd*.

Sind in dem Prisma zwei Flüssigkeiten über einander geschichtet, z. B. in dem unteren Theile eine Salzlösung ganzer Concentration und oben Wasser, bilden beide noch eine scharf begrenzte Trennungsfäche *fg* (Taf. II Fig. 2 c), und befindet sich in dem äusseren Gefässe Wasser, so besteht das Bild des Fadens aus drei getrennten Theilen: *ab*, *cd* und *kl*, unter welchen *kl* dieselbe Lage hat, wie *ab*. Aber schon beim Beginn der Diffusion fängt eine allmähliche Verschmelzung der Linien *ab* und *cd* an ihren Enden *b* und *c* an, und das Bild des Fadens nimmt die Form einer Curve *ab* an (Taf. II Fig. 2 d), die wir Concentrationscurve nennen wollen.

Jeder Punkt dieser Curve entspricht einer gewissen Concentration, die zwischen der Maximal- und der Minimal-Concentration der Flüssigkeitssäule liegt.

Hat man nun aber in dem äusseren Gefäss anstatt des Wassers eine Lösung, deren Concentration zwischen der Maximal- und der Minimal-Concentration des Prismas liegt, so hat *kl* (Taf. II Fig. 2 c), wie leicht zu verstehen ist, immer eine Lage zwischen *ab* und *cd*.

Bringt man jetzt das Fadenkreuz eines Kathetometers mit *kl* in Coïncidenz und geht man mit dem Fernrohre in einer verticalen Ebene hinauf, dann bezeichnet der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit der Concentrationscurve den Punkt, resp. die horizontale Schicht, wo die nämliche Concentration vorhanden ist, wie in dem Behälter selbst.

Wie man sieht, ist das Verfahren sehr einfach.

Zum besseren Verständniss möge die Methode noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Schichtet man in dem Prisma Wasser über eine Salz-

lösung ganzer Concentration und giesst man in den Behälter eine Lösung desselben Salzes, aber von kleinerer Concentration, z. B. $\frac{3}{4} u_0$, $\frac{1}{4} u_0$, $\frac{1}{8} u_0$, u. s. w., lässt man das Fadenkreuz des Kathetometers mit dem Bilde des Fadens unter dem Prisma zusammenfallen, geht man nachher mit dem Fernrohre in der verticalen Ebene hinauf, so bezeichnet der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit der Concentrationscurve die Lage derjenigen Schicht, welche die nämliche Concentration besitzt, wie die Lösung in dem Behälter.

Ermittelt man somit die Lage einer gewissen Concentration und macht man dieselbe Bestimmung jede 24 Stunden, vom Anfang der Diffusion an gezählt, so hat man in den Formeln (5) und (6) für ein bestimmtes u eine Anzahl zugehöriger Werthe von x und t .

Anordnung der Apparate.

In einem kleinen Zimmer mit steinernem Fussboden, in welchem die Temperaturschwankungen während 24 Stunden 2° C. und während der ganzen Versuchsdauer 3° C. selten überschritten haben, war auf einem grossen, sehr soliden Tisch auf einer eisernen, mit Stellschrauben versehenen Platte der Apparat aufgestellt, und in einer Entfernung von ungefähr 1.5 M. von dem Apparate auf einer isolirten Steinplatte befand sich das Kathetometer.

Der Behälter war sorgfältig gearbeitet; seine Wände sowie sein Boden bestanden aus planparallelen Glasscheiben. Die Wände standen ganz senkrecht zum Boden, dem andererseits bei jedem Versuche mit Hülfe einer Libelle eine genau horizontale Lage gegeben wurde.

In den Behälter stellte ich meistens zwei dreiseitige Prismen, die mit Fusschrauben versehen waren. Die Prismen wurden vor jedem Versuche sorgfältig gereinigt, und alle äusseren Metallflächen mit einer dünnen Schicht von Schellack überzogen.

Ich habe meine Versuche nur mit Kochsalzlösung und Wasser angestellt. Vor jedem Versuche wurden beide

Flüssigkeiten sorgfältig filtrirt und durch langes Kochen luftfrei gemacht.

Zuerst goss ich in den Behälter vorsichtig, um jede Verrückung der Prismen aus den einmal gegebenen Lagen zu vermeiden, die Lösung $\frac{1}{8} u_0$ Concentration; brachte nachher in jedes der Prismen etwa je 100 Cc. Wasser und mass die Höhen dieser Wassersäulen mit Hülfe des Kathetometers. Sodann wurden mit Hülfe eines fein ausgezogenen Hebers oder häufiger eines Ausflussröhrchens (von etwa 1 Mm. Durchmesser) ungefähr 100 Cc. concentrirte Kochsalzlösung (u_0) unter das Wasser hineingebracht. Trotz der Sorgfalt, mit der diese Operation jedesmal vorgenommen wurde, haben genaue Messungen gezeigt, dass selten die Höhen der Flüssigkeiten absolut gleich ausfielen.

Jedes Prisma wurde mit einer Glasplatte, deren Ränder mit Fett geschmiert waren, bedeckt, sowie auch der Behälter, in den ich vorher noch zwei Thermometer in gegenüberliegende Ecken stellte.

Hinter den Behälter, an einen festen horizontalen Stab in einer der Wand des Behälters parallelen Ebene, gegenüber jedem Prisma, wurde ein Loth an einem schwarzen, dünnen Seidenfaden gehängt. Die Bilder dieser Fäden waren es, die mir bei den Versuchen die Concentrationscurve lieferten (Fig. 2e).

Jede Ablesung machte ich mindestens dreimal. Die Ablesungen wurden alle 24 Stunden, vom Anfang des Versuches an gezählt, gemacht.

Ich habe häufig ein Kerzenlicht während meiner Ablesungen gebraucht. Dasselbe wurde nicht weit von dem Apparate aufgestellt, um den Hintergrund, wo die Fäden aufgehängt waren, etwas heller zu machen. Die Temperatur des Zimmers wurde dadurch nicht merklich geändert.

Dieselbe wurde durch ein Rumford'sches Max.- und Min.-Thermometer und noch durch einige andere Thermometer bestimmt.

Vor dem einzigen Fenster des Zimmers, welches immer geschlossen war, befand sich ein Reservoir, das ich während der Versuchsdauer voll reinen Wassers hielt. Die Wasseroberfläche war ziemlich gross, was dazu beitragen konnte, die Luft immer mit Wasserdampf gesättigt zu halten, um jede merkliche Verdunstung in dem Versuchsapparate zu verhindern.

Resultate.

Nach einer grösseren Anzahl von Vorversuchen, die ich anstellte, um mich mit den Beobachtungen vertraut zu machen, auch die etwaigen Fehlerquellen der Methode kennen zu lernen, habe ich vier definitive Versuchsreihen durchgeführt. Bei den drei ersten Versuchsreihen standen in dem weiteren Behälter zwei Diffusionsprismen (Fig. 2e), bei der vierten nur eins.

Zur Berechnung der Diffusionsconstante aus den ersten drei Versuchsreihen habe ich die Formel (5), bei dem letzten Versuche die Formel (6) benutzt, weil in diesem Falle die Bedingung, dass $h = h_1$ ist, erfüllt war.

Die in der Rechnung gebrauchten Einheiten sind als Längeneinheit Centimeter, als Flächeneinheit $\square\text{Ctm.}$, als Zeiteinheit der Tag und als Gewichtseinheit das Gramm. Alsdann ist die Diffusionsconstante diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustand in einem Tage durch 1 $\square\text{Ctm.}$ fliessen würde, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule gleich 1 Centimeter und die Concentrationsdifferenz an beiden Enden der Flüssigkeitssäule ein Gramm wäre.

Was die Rechnung betrifft, so habe ich Folgendes zu bemerken. Je grösser t in der von mir benutzten Reihe ist, desto rascher convergirt dieselbe bekanntlich. Auf keinen Fall darf man sich für die ersten Versuchstage mit dem ersten, oder dem ersten und zweiten Gliede der Reihe begnügen, da die Werthe der folgenden Glieder relativ zu dem Werthe des ersten ziemlich gross ausfallen können. Ich habe immer so viel Glieder benutzt, bis der absolute Werth der letzten von ihnen höchstens 0.001 von

dem Werthe des ersten erreichte. Von dem achten bis zehnten Tage an genügte es, zwei oder drei Glieder zu nehmen.

Ich lasse nun zunächst die Beobachtungen der vier Versuchsreihen folgen. Die erste Columne in denselben enthält die Zeit der Ablesung. Unter x befinden sich die durch das Kathetometer bestimmten Lagen der $\frac{1}{8} u_0$ Concentration, von der Oberfläche an gerechnet; unter $(h-x)$ die Abstände derselben Concentration von der ursprünglichen Trennungsfäche. Die Columne, welche mit k überschrieben ist, enthält die aus jeder einzelnen Beobachtung berechneten Diffusionsconstanten.

Die genauen Werthe von k wurden erst aus den Beobachtungen vom 6. Tage an berechnet; für die kleineren Werthe von t erhält man aus dem ersten Gliede der Reihe allein negative Werthe für die Diffusionsconstante. Aber indem man den mittleren Werth der Constante aus den späteren Tagen benutzt, kann man leicht auch die Beobachtungen von den ersten 5 Tagen zur Berechnung von k verwenden.

Versuch I.

Anfang 14. IX. 1875. Es ist der Diffusionsgang $\frac{1}{8} u_0$ Concentration beobachtet worden. Prisma I. $h = 5.626$ Ctm.

$$h_1 = 5.710 \text{ Ctm. } H = 11.336 \text{ Ctm. } T = 13-16^\circ \text{ C.}$$

Zeit der Ablesungen.		x	$h-x$	k
	t .	Ctm.	Ctm.	
1.	IX. 15. 9 h. 50 m.	4.466	1.160	
2.	„ 16. „	4.106	1.520	
3.	„ 17. „	3.748	1.878	
4.	„ 18. „	3.499	2.127	
5.	„ 19. „	3.278	2.348	0.475
6.	„ 20. „	3.021	2.605	0.469
7.	„ 21. „	2.860	2.766	0.466
8.	„ 22. „	2.651	2.975	0.469
9.	„ 23. „	2.320	3.306	0.504
10.	„ 24. „	2.108	3.518	0.520

Versuch I.

Prisma II. $h = 5.50$ Ctm. $h_1 = 5.60$ Ctm. $H = 11.10$ Ctm.

Zeit der Ablesungen.		x	$h - x$	k
	<i>t.</i>	Ctm.	Ctm.	
1.	IX. 15. 10 h. 10 m.	4.273	1.227	
2.	„ 16. „	3.928	1.572	
3.	„ 17. „	3.570	1.930	
4.	„ 18. „	3.286	2.214	
5.	„ 19. „	3.072	2.428	
6.	„ 20. „	2.860	2.640	0.420
7.	„ 21. „	2.589	2.911	0.430
8.	„ 22. „	2.418	3.082	0.427
9.	„ 23. „	2.008	3.492	0.445
10.	„ 24. „	1.658	3.842	0.478

Versuch II.

Anfang 22. X. 1875. Prisma I. $h = 5.570$ Ctm.
 $h_1 = 5.710$ Ctm. $H = 11.280$ Ctm. $T = 13-15^\circ$ C.

Zeit der Ablesungen.		x	$h - x$	k
	<i>t.</i>	Ctm.	Ctm.	
1.	X. 23. 10 h. 25 m.	4.644	0.926	
2.	„ 24. „	—	—	
3.	„ 25. „	3.951	1.619	
4.	„ 26. „	3.715	1.855	
5.	„ 27. „	3.374	2.196	
6.	„ 28. „	3.254	2.316	
7.	„ 29. „	3.106	2.464	0.433
8.	„ 30. „	2.920	2.650	0.439
9.	„ 31. „	2.708	2.862	0.431
10.	XI. 1. „	2.526	3.044	0.421
11.	„ 2. „	2.136	3.434	0.420
12.	„ 3. „	1.905	3.665	0.424
13.	„ 4. „	1.648	3.922	0.425
14.	„ 5. „	—	—	—
15.	„ 6. „	0.988	4.582	0.441

Versuch II.

Prisma II. $h = 5.486$ Ctm. $h_1 = 5.680$ Ctm. $H = 11.166$ Ctm.

Zeit der Ablesungen.			x	$h - x$	k
		$t.$	Ctm.	Ctm.	
1.	X.	23. 10 h. 48 m.	4.358	1.128	
2.	"	24. "	—	—	
3.	"	25. "	3.660	1.826	
4.	"	26. "	3.346	2.140	
5.	"	27. "	3.170	2.316	
6.	"	28. "	2.878	2.608	
7.	"	29. "	2.730	2.756	0.415
8.	"	30. "	2.484	3.002	0.427
9.	"	31. "	2.254	3.232	0.438
10.	XI.	1. "	1.865	3.621	0.466
11.	"	2. "	1.601	3.885	0.463
12.	"	3. "	1.259	4.227	0.465
13.	"	4. "	0.915	4.571	0.447
14.	"	5. "	—	—	—
15.	"	6. "	0.174	5.312	0.420

Versuch III.

Anfang 6. XII. 1875. Prisma I. $h = 5.709$ Ctm.
 $h_1 = 5.661$ Ctm. $H = 11.370$ Ctm. $T = 7-10^\circ$ C.

Zeit der Ablesungen.			x	$h - x$	k
		$t.$	Ctm.	Ctm.	
1.	XII.	7. 6 h.	4.475	1.234	
2.	"	8. "	4.185	1.524	
3.	"	9. "	3.612	2.097	
4.	"	10. "	3.420	2.289	
5.	"	11. "	3.146	2.563	
6.	"	12. "	2.890	2.819	0.482
7.	"	13. "	2.485	3.224	0.504
8.	"	14. "	2.142	3.567	0.495
9.	"	15. "	—	—	—
10.	"	16. "	1.131	4.578	0.571
11.	"	17. "	0.865	4.844	0.550

Versuch III.

Prisma II. $h = 5.788$ Ctm. $h_1 = 5.705$ Ctm. $H = 11.443$ Ctm.

Zeit der Ablesungen.			x	$h-x$	k
	$t.$		Ctm.	Ctm.	
1.	XII. 7.	6 h. 15 m.	4.627	1.161	
2.	„ 8.	„	4.335	1.453	
3.	„ 9.	„	3.927	1.861	
4.	„ 10.	„	3.660	2.128	
5.	„ 11.	„	3.290	2.498	
6.	„ 12.	„	3.055	2.733	
7.	„ 13.	„	2.985	2.803	0.463
8.	„ 14.	„	2.745	3.043	0.460
9.	„ 15.	„	—	—	—
10.	„ 16.	„	2.005	3.783	0.534
11.	„ 17.	„	1.675	4.113	0.532

Versuch IV.

Anfang 6. I. 1876. $h = 5.648$ Ctm, $h_1 = 5.652$ Ctm.
 $H = 11.300$ Ctm. $T = 7-10^0$ C.

Zeit der Ablesungen.			x	$h-x$	k
	$t.$		Ctm.	Ctm.	
1.	I. 7.	10 h.	4.503	1.145	0.501
2.	„ 8.	„	4.169	1.479	0.390
3.	„ 9.	„	3.842	1.806	0.405
4.	„ 10.	„	3.561	2.087	0.389
5.	„ 11.	„	3.431	2.217	0.395
6.	„ 12.	„	3.195	2.453	0.425
7.	„ 13.	„	2.948	2.700	0.419
8.	„ 14.	„	2.766	2.882	0.390
9.	„ 15.	„	2.525	3.123	0.406
10.	„ 16.	„	2.280	3.368	0.417
11.	„ 17.	„	1.941	3.707	0.443
12.	„ 18.	„	1.403	4.245	0.482
13.	„ 19.	„	1.162	4.486	0.469

Meine Versuche haben, wie man sieht, keinen directen Beweis dafür geliefert, dass die Werthe der Diffusions-

constante bei höheren Temperaturen grösser ausfallen, als bei niederen. Im Gegentheil, die Versuchsreihe III hat bei einer niedrigeren Temperatur sogar grössere Werthe geliefert.

Betrachtet man nun die Werthe von k in einer einzelnen Versuchsreihe (Verticalcolumnne), so findet man ziemlich starke Schwankungen (Abweichungen der Zahlen unter einander sogar bis zu 19%).

Ein bestimmter Gang, welcher eine Veränderung von k mit der Versuchsdauer erkennen liesse, ist in der bei weitem grössten Zahl der Beobachtungen nicht ersichtlich.

Die Beobachtungsmethode ist jedenfalls eine so zuverlässige, dass aus Einstellungsfehlern die Differenzen zwischen den einzelnen Werthen von k nicht erklärt werden können. Diese Abweichungen dürften auf keine andere Ursache zurückgeführt werden können, als auf kleine, oder plötzlich während des Versuches vorkommende Temperaturschwankungen, welche Strömungen in der Flüssigkeit veranlassen und dadurch den Vorgang der reinen Diffusion stören. Ob es möglich sein wird, in einem geeigneteren Locale diese Temperaturschwankungen geringer zu machen, als sie bei meinen Versuchen waren (2 bis 3° während der Dauer des Versuches), muss dahingestellt bleiben. Ich bemerke, dass besonders bei der Versuchsreihe III einige plötzliche Temperaturschwankungen vorkamen, die die Resultate von III weniger vertrauenswerth machen, als diejenigen in I, II und IV.

Die mittleren Werthe der Diffusionsconstanten aus den Versuchsreihen sind:

		Mittel
Versuch I.	{ Prisma I — $k = 0.483$	} 0.461
$T = 13-16^{\circ} \text{ C.}$	{ Prisma II — $k = 0.440$	
Versuch II.	{ Prisma I — $k = 0.429$	} 0.435
$T = 13-15^{\circ} \text{ C.}$	{ Prisma II — $k = 0.442$	
Versuch III.	{ Prisma I — $k = 0.520$	} 0.508
$T = 7-10^{\circ} \text{ C.}$	{ Prisma II — $k = 0.497$	
Versuch IV.	{	} 0.418.
$T = 7-10^{\circ} \text{ C.}$	$k = 0.418$	

Fragt man nun, was man aus den Beobachtungen bezüglich der zu Grunde gelegten Theorie schliessen muss, so wird man die Antwort dahin präcisiren können:

Die Beobachtungen, auf welche die Theorie zur Berechnung von k angewandt wurde, widersprechen der Fick'schen Theorie nicht, vielmehr liefern sie eine Bestätigung derselben insofern, als die einzelnen Werthe von k , freilich in ziemlich weiten Grenzen, um die Mittelwerthe schwanken. Ob es je möglich sein wird, diese Schwankungen geringer zu machen und mithin die Theorie scharf zu controliren, möchte ich bezweifeln, falls es nicht gelingt, die Temperaturschwankungen absolut auszuschliessen.

Reducirt man schliesslich noch die Werthe von k , welche Fick für Kochsalz erhalten, auf dieselben Einheiten, wie diejenige, die wir zu Grunde gelegt haben, so erhält man als Mittel $k = 0,336$.¹⁾ Vergleicht man diese Zahl mit den von mir gefundenen, so findet man, dass sie um 20% kleiner ist.

Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung ist vielleicht in dem Umstande zu suchen, dass alle Fick'schen Bestimmungen unter der Voraussetzung gemacht sind, dass bei der Bestimmung der stationäre Zustand der Diffusion eingetreten war. Fick gibt die Grösse der Versuchsdauer nicht an, und da kein genaues Maass zur Constatirung des Eintretens des stationären Zustandes vorhanden ist, so darf man annehmen, dass dieser noch nicht eingetreten war.

Berechnet man für $t = 1$, also für die Dauer des ersten Tages die Diffusionsconstante, so erhält man einen grösseren Werth von k , als aus sämtlichen Beobachtungen an den späteren Tagen. (Siehe oben, Versuch IV.)

Der grosse Werth von k für die Diffusionsconstante während des ersten Tages hat sich bei allen Versuchen

1) Der Werth von k für Na Cl, der aus der Arbeit von Voit angenommen ist und in den Lehrbüchern irrthümlich für den wahren angegeben wird, ist nur eine Verhältnisszahl, die Voit benutzt hat, um sie mit Beilstein'schen Zahlen zu vergleichen.

gezeigt; während die Diffusionsconstante für $t = 2$ sich bereits dem Werth, welchen grosse Werthe von t geben, sehr nähert.

Es entsteht die Frage, woher die Abweichung im Gange der Diffusion, welche durch den grossen Werth von k für den ersten Tag angezeigt wird, herrührt?

Man könnte zunächst glauben, dass diese Erscheinung daher rühre, dass beim Einbringen der Salzlösung in das Prisma eine theilweise Vermischung derselben mit dem bereits in dem Prisma befindlichen Wasser eintritt. Wenn eine solche auch nicht völlig zu vermeiden ist, so ist dieselbe jedenfalls dadurch, dass der Ausfluss der Salzlösung unter das Wasser durch eine sehr feine Spitze des Hebers oder des Ausflussröhrchens langsam und vorsichtig geschieht, möglichst klein gemacht, was sich schon daraus schliessen lässt, dass jedesmal eine schöne, sehr scharfe, spiegelnde Trennungsfläche entsteht.

Muss eine solche Vermischung beim Zusammengiessen die Diffusion während der ersten Zeit merklich beeinflussen und mithin die zu berechnende Diffusionsconstante für den Anfang fälschen, so ist doch noch eine andere Ursache vorhanden, welche für die erste Zeit die Diffusion merklich beeinflussen muss; es sind dies die Capillarscheinungen zwischen den Flüssigkeiten selbst und den Wänden des Diffusionsgefässes. Es ist, soviel mir bekannt, noch niemals darauf aufmerksam gemacht, dass diese Erscheinungen den Diffusionsgang am Anfang wesentlich modificiren müssen.

Die Theorie, die wir zu Grunde gelegt, setzt voraus, dass die Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten absolut horizontal sei und die Wände auf beide Flüssigkeiten gar keinen Einfluss ausüben.

Bei der Uebereinanderschichtung zweier Flüssigkeiten von verschiedenen specifischen Gewichten, wenn diese mit Vorsicht geschieht, erhält man aber bekanntlich eine Trennungsfläche, die nie eine absolut horizontale Lage hat; sie ist convex oder concav, je nach der Natur der

Flüssigkeiten. Kochsalzlösung und Wasser geben für die erstere eine nach oben convexe Trennungsfläche, die an den Rändern ziemlich steil abfällt. Schwefelkohlenstoff und Benzol geben gleichfalls eine stark nach oben convexe Trennungsfläche, die sogar dem blossen Auge noch einige Tage lang sichtbar bleibt.

Diese Thatsache hat insofern eine Bedeutung, als bei der Diffusion zwischen zwei Flüssigkeiten eine horizontale Schicht nicht in ihrer ganzen Ebene gleiche Concentration besitzt, vielmehr im Anfange die Fläche gleicher Concentration nahe parallel der ursprünglichen Trennungsfläche bleibt. Bei Kochsalzlösung und Wasser bleibt sie eine Zeitlang convex. Um diese Thatsache auch durch directe Messung zu bestätigen, habe ich vor dem Prisma gerade gegenüber den Ecken noch zwei Fäden aufgehängt und jetzt die Lagen gleicher Concentration an drei Orten des Prismas, in der Mitte und in den beiden Grenzschichten dicht neben den Wänden, gemessen. Das Resultat der Messung hat gezeigt, dass in den ersten 24 Stunden die Fläche gleicher Concentration noch eine convexe war, d. h. dass sie neben den Wänden eine niedrigere Lage hatte, als in der Mitte des Prismas.

Es liegt auf der Hand, dass die erwähnte Erscheinung von wesentlichem Einfluss auf die ersten Stadien der Diffusion sein muss; in welchem Sinne dieselbe wirkt, lässt sich freilich nicht wohl a priori mit Sicherheit entscheiden.

Vielleicht ist der Vorgang dahin zu beschreiben, dass das Wasser von oben sich capillar zwischen die Salzlösung und die Glaswände hineindrängt und dadurch die Salzlösung in dem grössten Theile des Querschnittes nach oben treibt.

Nach Verlauf eines Tages ist, wie schon bemerkt, die Trennungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten, Wasser und Kochsalzlösung, fast völlig verschwunden, alsdann wird auch die Concentration in einer horizontalen Schicht merklich constant sein und damit der Diffusionsgang ein solcher, wie ihn die Theorie zu Grunde legt. Man wird daher aus

den Beobachtungen an den folgenden Tagen nahe übereinstimmende Diffusionsconstanten erhalten.

Bemerken muss ich, dass der absolute Werth dieser Constante, wie er oben aus der Beobachtung an späteren Tagen berechnet wurde, durch die Störung am ersten Tage etwas beeinflusst werden kann. Um dies zu vermeiden, müsste man die Constante eventuell nicht aus den für bestimmte t beobachteten Werthen der Lage der Concentration, sondern aus dem Vorrücken der Concentration für bestimmte Zeitdifferenzen berechnen. Bei der grossen Fehlergrenze der Beobachtungen scheint eine solche Berechnung nicht nöthig.

Wollte man den Einfluss der Capillarität zwischen den Wänden und der Flüssigkeit genau studiren, so müsste man die Diffusionsversuche mit Gefässen von sehr verschiedenem Querschnitt anstellen. Ob es gelingen wird, Resultate zu erhalten, welche uns einen sicheren Einblick in die Wirkung dieser Kraft auf die Diffusion liefern, muss dahingestellt bleiben.

Ich begnüge mich, auf den Einfluss der Trennungsfläche und der Wände für die Diffusion in dem ersten Stadium derselben hingewiesen zu haben.

Ob noch andere Ursachen, als die mechanische Mischung beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten und die oben besprochene Capillarerscheinung vorhanden sind, welche die Diffusion im Anfang direct oder indirect vergrössern, konnte ich nicht entscheiden.

Strassburg i/E., Juli 1876.

IV. *Ueber die innere Reibung fester Körper; von Dr. Paul Moritz Schmidt in Breslau.*¹⁾

§. 1. Einleitung.

Ausser den dauernden Formveränderungen, welche ein fester elastischer Körper erfährt, sobald man irgend welche Kräfte auf ihn wirken lässt, die seinen Theilchen Verrückungen aus der Gleichgewichtslage über die Elasticitätsgrenze hinaus ertheilen, gibt es bekanntlich auch innerhalb dieser Grenze noch andere, welche sich von jenen wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie mit der Zeit abnehmen und endlich ganz und gar verschwinden.

Diese Erscheinungen sind zuerst von W. Weber unter dem Namen der „elastischen Nachwirkung“ zusammengefasst und in der bekannten Arbeit (Götting. Gelehr. Anzeiger, 1835, Stück 8) studirt worden. Dort bezeichnet er mit diesem Namen „diejenige Ausdehnung eines durch ein Gewicht gespannten Fadens, welche nach erfolgter Anspannung im Verlaufe längerer Zeit noch nachfolgt und die man als Function der Fortdauer der Spannung zu betrachten hat“. Nach dieser Erklärungsweise würde man demnach für die Torsion unter „elastischer Nachwirkung“ die zeitweilige Entfernung der Theilchen eines festen Körpers aus ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage nach Aufhebung einer vorhergegangenen Torsion zu verstehen haben; d. h. also: die durch eine primäre Deformation erzeugten Verrückungen secundärer Natur, die Nachwirkungsdeformationen.

Diese Auffassung, der man in jüngster Zeit wiederholt Raum gegeben hat, steht jedoch nicht im Einklang mit der Anschauung, welche wir mit dem Begriff der Elasticität verknüpfen. Ihr entsprechend werden wir vielmehr diejenige Kraft, welche die Nachwirkungsdeforma-

1) Inauguraldissertation mit einigen Kürzungen. Die Red.

tionen aufzuheben strebt, mit vollem Recht als „nachwirkende Elasticität“ oder als „elastische Nachwirkung“ bezeichnen können.¹⁾ Die Auseinanderhaltung und Präcision der Begriffe bietet besonders dann grossen Vorthail, wenn es sich darum handelt, den Einfluss jener Kräfte auf ein anderes Phänomen, die „innere Reibung“, nachzuweisen und zu untersuchen. Diese letztere bildet den eigentlichen Gegenstand meiner zweijährigen Beobachtungen.

Ueber die innere Reibung liegen uns bis jetzt so wenig Untersuchungen vor und ausserdem entbehren sie in ihren Resultaten einer befriedigenden Uebereinstimmung so sehr, dass es unmöglich ist, von ihnen aus einen sicheren Schluss auf das Wesen der innern Reibung machen, geschweige denn eine vollständige, mathematisch strenge Theorie derselben aufstellen zu können. Ausserdem ist man nach der jetzigen Lage des experimentellen Materials ganz ausser Stande, über den Zusammenhang jener obenerwähnten Nachwirkungsdeformationen mit der innern Reibung zu entscheiden; ja, man kann nicht einmal mit einiger Sicherheit den Nachweis führen, dass eine Abhängigkeit zwischen beiden Erscheinungen factisch bestehe, wenn dieselbe auch mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist. Um so mehr ist es zu bedauern, wenn in den experimentellen Abhandlungen nur die Resultate der Beobachtungen mitgetheilt werden, oder letztere nur in dem Umfange, dass eine Vergleichung mit den eigenen Beobachtungen unmöglich gemacht wird.

So existirt über die innere Reibung nur eine einzige Arbeit von Herrn Streintz²⁾, welche ein reiches Beobachtungsmaterial liefert und in enger Beziehung zu der meinigen steht.

1) Vgl. auch Pernet, Beiträge zur Thermometrie; Inauguraldissertation 1875. p. 4 oder Carl Repert. XI. p. 257. 1875.

2) Wien. Ber. LXIX. II. Abth., Jahrg. 1874; auch Pogg. Ann. CLI. Jahrg. 1874.

der Widerstand, welchen ihre Oberfläche bei der Bewegung durch die Luftreibung erfuhr, gegenüber dem an der Kugel vernachlässigt werden durfte.

Um den Draht auf beliebige Längen verkürzen zu können, waren vertical unter dem bereits erwähnten Kniestück noch zwei andere ebensolche in die Wand eingemauert, zwischen welchen ein in Millimeter getheilter verticaler Messingstab (Taf. II Fig. 3) festgeschraubt war. Auf ihm konnte ein verschiebbares Messingstück, welches an seinem vorderen Ende einen durchbohrten Torsionskreis trug, in beliebiger Höhe festgeschraubt werden. Der verschiebbare Torsionskreis, welcher nach unten in eine ebensolche Klemmvorrichtung endigte, wie ich sie oben an der Kugel beschrieben habe, kam genau vertical unter dem oberen zu liegen. Um den Draht auf einen beliebigen Theil seiner Länge zu verkürzen, wurde er von oben herab durch den unteren Torsionskreis gezogen und, nachdem das untere Ende in die Kugel eingespannt war, die Klemme desselben festgezogen.)

Um endlich die Kugel bei ihren Torsionsschwingungen vor Luftströmungen zu schützen, war unter derselben ein Fussgestell mit drei Stellschrauben aufgestellt, welches ein sechseckiges Holztischchen trug (30 Ctm. Durchmesser), das zur Aufnahme eines ebensolchen, 25 Ctm. hohen, Glaskastens diente. In diesem Kasten, welcher oben noch durch zwei halbkreisförmige Glasplatten geschlossen werden konnte, die den Draht durch einen kreisrunden Ausschnitt (1—2 Ctm. Durchmesser) durchliessen, hing die Kugel. — Um die Kugel arretiren zu können, war in der Mitte des sechsseitigen Tischchens ein hohler Messingcylinder von 6—7 Ctm. Höhe angebracht, in welchem ein anderer, massiver, von gleichem Durchmesser, mit Zahnstange versehener steckte, der auf seiner oberen Endfläche eine Kugelschale (2—3 Ctm. Durchmesser) trug. Mittelst eines Zahnrades, das an einer durchbrochenen Stelle am Fusse des Hohlcyinders in die Zahnstange eingriff, konnte man den massiven Cylinder in dem hohlen

auf und ab bewegen und dadurch die Schale der Kugel so weit nähern, dass diese in ihr ruhte.

Um die Kugel in Torsionsschwingungen zu versetzen, wurde sie mittelst dieser Vorrichtung arretirt, der Holzboden mit dem Glaskasten um seine verticale Axe gedreht und die Arretirung gelöst. Hierbei darf die Kugel keine seitlichen Stösse erhalten, sie muss also ganz centrisch aufliegen und der Rand der Schale horizontal sein.

Um die Methode der Spiegelablesung benutzen zu können, war in der Kugel ein kleiner Spiegel eingedreht, welcher das Bild einer in angemessener Entfernung horizontal über einem Fernrohr angebrachten Millimeterscala in dieses reflectirte. Der Scalentheil 500 kam dabei senkrecht zur Axe des Fernrohrs zu stehen. Vor jedem Versuch muss man einige Schwingungen vorübergehen lassen, da anfangs der Draht durch die Arretirung eine etwas geringere Spannung erhalten hat. Zwei Thermometer am oberen und unteren Ende des Drahtes dienten vor und nach jeder Beobachtungsreihe zur Bestimmung der Temperatur. Aus diesen Temperaturen derselben wurde das Mittel genommen.

Es wurden zwei solcher Apparate, sowie zwei Kugeln verwendet.

§. 3. Bestimmung der Constanten des Apparats.

Die schwerere Kugel bestand aus einer ausgegossenen Messinghülle. Ihr Gewicht (durch wiederholte Wägung bestimmt) war: $G = 4472.6$ Grm., ihr Radius 49.72 Mm. Der Durchmesser des Spiegels betrug 11.74 Mm.

Zur Bestimmung der Schwingungsdauer T des Apparats wurden durch ein Taschenchronometer oder eine Secundenuhr einmal die Zeiten des 0., 10. . . . 100. Durchgangs des Apparats durch die Gleichgewichtslage, dann die des 5., 15. . . . 105. Durchgangs bestimmt. Ich erhielt dann aus jeder Reihe zehnmal den Ausdruck für die Schwingungszeit von je 10 Schwingungen und als Mittel daraus zwei Werthe für T , welche höchstens um $\frac{1}{20}$ differirten.

Die Entfernung E der Scala von der Drehungsaxe (dem Draht), bestimmte ich jedesmal, wenn ich einen andern Draht eingespannt hatte, von neuem; ebenso nach jeder Verkürzung; im Durchschnitt betrug sie 165.6 Ctm. = 1665.7 Scal. Theil.

Zur Bestimmung des Trägheitsmoments trug ich kein Bedenken, mich bei dieser Kugel der Gauss'schen Methode zu bedienen, da das Trägheitsmoment so gross ist, dass der Widerstand, den die Luft den an einem sehr feinen, über die Kugel gelegten Draht angehängten Gewichten darbietet, keinen Einfluss auf die Schwingungsdauer ausübt. Nach dieser Methode wird das Trägheitsmoment M bekanntlich durch die Formel:

$$M = m \frac{T^2}{T_1^2 - T^2}$$

gegeben, wo m das Trägheitsmoment der angehängten Gewichte, T die Schwingungsdauer des unbelasteten, T_1 die des belasteten Apparats ist. Ich fand für diese Grössen folgende Werthe: $m = 15039.78$; $T_1 = 8.40''$; $T = 7.22''$, woraus sich $M = 42323$ ergibt, bezogen auf Gramm und Centimeter als Einheiten. Bei einem andern Drahte war $M = 42234$; aus beiden Werthen ergibt sich als Mittelwerth: $M = 42278$.

Die zweite Kugel, deren ich mich als spannendes Gewicht bei sehr dünnen oder weichen Drähten bediente, war aus Holz und trug ebenfalls einen eingedrehten Spiegel. Ihr Gewicht ist 350.18 Grm.; ihren Durchmesser bestimmte ich mit einem Schiebermaassstab mit Nonius; welcher eine sehr genaue Ablesung bis auf $\frac{1}{10}$ Mm. gestattete, auf $2r = 2 \times 39.8$ Mm. Der Radius des Spiegels betrug 9.2 Mm. Die Bestimmung des Trägheitsmoments nach der vorigen Methode war bei dieser Kugel nicht anwendbar aus den erwähnten Gründen, welche schon Herr Prof. Meyer in seiner Arbeit: „Ueber die innere Reibung von Flüssigkeiten“¹⁾ einer näheren Discussion unterworfen hat. Ich

1) Pogg. Ann. CXIII.

berechnete es deshalb aus ihrem Gewicht und Radius zu $M = 2219$.

Um den Einfluss des Luftwiderstandes für meinen Apparat zu eliminiren, bediente ich mich des Ausdrucks, welchen Lampe in einer theoretischen Abhandlung¹⁾ über die Reibung der Flüssigkeiten für das logarithmische Decrement der Luftreibung an einer Kugel gegeben hat:

$$\epsilon^1 = \frac{\sigma}{2\sqrt{2}} \frac{\xi}{\alpha} + \sigma \left(1 - \frac{\sigma}{8}\right) \frac{\xi^2}{\alpha^2}.$$

Ist ϵ^1 das log. Decrem. für die Luftreibung, D die Dichtigkeit der Luft, D_1 die der Kugel, η die Reibungsconstante der Luft, r_1 der Radius der Kugel, T die Schwingungsdauer in Secunden, $\pi = 3.1415926\dots$ so bedeutet hierin:

$$\sigma = 5 \frac{D}{D_1}, \quad \xi = \frac{1}{r_1} \sqrt{\frac{\eta}{D}}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\pi}{T}}.$$

Diese Grössen nehmen für meinen Apparat folgende Werthe an: $D = 0.001293$, bezogen auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand; ebenso $\eta = 0.000190$. Ferner ist für die schwere Kugel $D_1 = 8.30$ und $r_1 = 4.972$ Ctm. Die Schwingungsdauer ist natürlich für jeden Draht und jede Länge eine andere. Für die leichtere Kugel ist $D_1 = 1.33$, $r_1 = 3.98$ Ctm.

Aus diesen Grössen habe ich für jeden Draht und für jede Länge des Drahtes das log. Decrement der Luftreibung berechnet und von dem beobachteten Decrement subtrahirt, um den Werth zu erhalten, der allein von der Metalldämpfung herrührt. Bei den meisten Versuchen betrug ϵ^1 nicht mehr als $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ des ganzen Werthes von ϵ . Die Aenderung der Zimmertemperatur von $0-27^\circ$ änderte ϵ^1 erst in der vierten Decimale, und ebenso die Aenderung des Barometerstandes sehr wenig, weshalb ich im allgemeinen bei Berechnung der Luftreibung die Werthe von D und η für eine mittlere Temperatur von

1) Programm des städtischen Gymnasiums in Danzig 1866.

15° und 760 Mm. Barometerstand zu Grunde gelegt habe. Nur bei den Beobachtungen über die Abhängigkeit des Decrements von der Temperatur habe ich Rücksicht darauf genommen. Sämmtliche in der Arbeit angegebenen Werthe der Decremente sind von der Luftreibung befreit, falls ich nicht ausdrücklich das Gegentheil bemerke.

Den Luftwiderstand ganz und gar zu vernachlässigen, ist durchaus unstatthaft. Herr Streintz behauptet zwar in seiner Arbeit (l. c.), dass die innere Reibung der Luft gegenüber der des Drahtes eine zu vernachlässigende Grösse sei und sucht dies wiederholt darzuthun. Durch seine eigenen Zahlen jedoch, sowie durch meine Beobachtungen bin ich gerade zu der entgegengesetzten Ansicht gekommen. Ich will mir erlauben, aus seiner Arbeit folgende Thatsachen zu erwähnen: Er findet bei den Untersuchungen über die Abhängigkeit des Decrements von der Temperatur für einen harten Messingdraht das Decrement $\varepsilon = 0.00194$ für eine Temperatur von 14°. Die besagte Abhängigkeit findet er durch eine Formel: $\varepsilon = \alpha + \beta : e^{\gamma t}$ gegeben, wo α , β , γ Constante sind, t die Temperatur bedeutet. In dieser nimmt er die Constante α als den Theil des log. Decr. an, welcher von der Luftreibung herrührt. Er findet für jenen Draht $\alpha = 0.00048$. In diesem Fall beträgt also die Luftreibung den vierten Theil des ganzen Decrements und würde dieses schon in der zweiten Decimalstelle um 5 Einheiten herabdrücken. — Zu direct falschen Resultaten kann man bei den Untersuchungen über die Abhängigkeit des Decrements von der Länge des Drahtes durch Vernachlässigung der Luftreibung geführt werden. Da letztere nämlich mit der Länge zugleich abnimmt, so kann sie, falls die innere Reibung des Drahtes der Länge umgekehrt proportional ist, dieses Gesetz leicht in den Schatten stellen, indem sich beide Widerstände compensiren und als Summe ein Decrement ergeben, welches mit der Länge zugleich zunimmt oder doch wenigstens für verschiedene Längen als constant erscheint. In der That sind die Streintz'schen Zahlen, wie

man sich unschwer überzeugen kann, von diesem Bedenken durchaus nicht frei.

§. 4. Einfluss der „Nachwirkungsdeformationen“ auf das logarithmische Decrement.

Durchschnittlich beobachtete ich 10—20 Ausschläge in verschiedenen Intervallen, je nachdem die Schwingungen eine grössere oder geringere Abnahme erfuhren.

Die abgelesenen Scalentheile wurden in Bogen verwandelt. Aus den aufeinanderfolgenden Schwingungsbogen $\varphi_0, \varphi_1 \dots$ wurde das logarithmische Decrement

nach der Formel: $\epsilon = \frac{2}{n(n+1)} \cdot \sum_{p=n}^{p=1} \log \frac{\varphi_0}{\varphi_p}$ berechnet, weil

dadurch der Einfluss der Beobachtungsfehler vermindert wird. Von diesem ϵ zog ich den jedesmal berechneten Werth des Decrements der Luftreibung ab und erhielt so den wahren Werth des Decrements für die innere Reibung des Drahtes.

Die sämtlichen Werthe für die Decremente sind auf vorige Weise auf 4 Decimalstellen berechnet und bei Angabe in dieser Arbeit auf 3 Stellen abgekürzt worden.

Um den Einfluss der Nachwirkungsdeformationen auf das logarithmische Decrement zu prüfen, muss man berücksichtigen, dass jede Deformation, wie klein sie auch immer sein mag, eine Nachwirkungsdeformation zurücklässt, welche erst im Laufe der Zeit verschwindet.

Daraus folgt sofort, dass die Theilchen eines Körpers, sobald man ihnen eine neue Ruhelage vorschreibt, erst einer gewissen Zeit bedürfen (welche unter Umständen sehr gross ist), um aus der alten Ruhelage in die neue überzugehen.

Spanne ich also beispielsweise einen Draht, welcher auf eine Rolle aufgewickelt war, durch ein Gewicht, so werden die Molecüle des Drahtes gezwungen, sich eine neue Ruhelage zu bilden. Wenn sich auch die äussere Form des Drahtes der neuen Gleichgewichtslage angepasst

hat, so gehen im Innern immer noch moleculare Bewegungen vor sich. Versetze ich nun den Draht, noch ehe diese letzteren gänzlich verschwunden sind, in Schwingungen, ertheile ich also den Moleculen regelmässige Bewegungen nach einer bestimmten Richtung hin, so werden die noch vorhandenen unregelmässigen Bewegungen störend auf sie einwirken, wodurch der innere Widerstand, den der Draht der Bewegung darbietet, also auch das log. Decrement vergrössert wird. Diese Vergrösserung des Decrements wird dann in dem Maasse abnehmen, als sich die unregelmässigen Bewegungen vermindern, sie wird endlich gleich Null werden, wenn sämmtliche Moleküle des Drahtes ihre neue Ruhelage vollkommen erreicht haben, d. h. das log. Decr. wird in diesem Falle den von der innern Reibung des Drahtes allein herrührenden constanten Werth annehmen. Selbstverständlich wird sich dieser Vorgang so oft wiederholen, als ich den Theilchen eine neue Ruhelage vorschreibe.¹⁾

Nachwirkungs-Deformationen, hervorgerufen durch Aenderung der Ruhelage, vergrössern also das logarithmische Decrement.

Bestimmt man daher aus einem Satz von Beobachtungen, bald nachdem man den Draht in den Apparat eingespannt hat, das log. Decr. und nimmt diese Bestimmung nach einiger Zeit wieder vor, so findet sich das Decrement in dem letzteren Falle bedeutend verkleinert. Setzt man dieses Verfahren mehrere Tage fort, so nimmt das Decrement immer mehr ab, bis es sich endlich einem constanten Werth nähert.

So ergaben sich an einem vorher auf eine Rolle gewickelten Stahldraht (engl. Clavierseite), für welchen $L = 152.6$ Ctm.; $d = 0.90$ Mm., $E = 1665.7$ Scal.-Theile;

1) Eine Veränderung der Ruhelage seiner Theilchen erfährt der Draht immer, wenn man ihn zum Zweck von Beobachtungen durch ein Gewicht spannt, mag er nun vorher in krummer Lage gewesen oder durch ein anderes Gewicht gespannt gewesen sein.

$T = 3.53''$; $\epsilon^1 = 0.00001124$ war, für die Decremente folgende Werthe:

0.0007040; 0.0006401; 0.0006109; 0.0005864; 0.0005768;
0.0005676; 0.0005472.

Die erste Beobachtung wurde einige Minuten nach Aufhängen des Drahtes gemacht; die übrigen, in der Reihenfolge, wie sie hier angegeben sind, wurden innerhalb 3 Tagen, die letzte aber am vierten Tage ausgeführt. Spätere Beobachtungen zeigten ziemlich genau den letzten Werth. Die Theilchen des Drahtes hatten also erst nach drei Tagen ihre endliche Ruhelage angenommen.

Diese Erscheinung ist keine andere als die, welche Herr Streintz sehr oft beobachtet und „Accommodation“ genannt hat. Er bezeichnet mit diesem Namen „diejenige Eigenschaft der Drähte, zufolge welcher sich der Widerstand derselben gegen Verdrehungen innerhalb der Elasticitätsgrenze vermindert, je öfter solche Verdrehungen stattfinden“; dabei nähert sich das Decrement einer gewissen Grenze. Indess hat dieser Name, welchen Hr. Streintz hiermit für eine specielle Wirkung der „Nachwirkungs-Deformationen“ einführt, keinen Vorzug, da die Annahme, dass die Abnahme des Decrements allein in dem längeren Schwingen liegt, nicht richtig ist. Die Nachwirkungs-Deformationen (N.-D.) verschwinden ebenfalls, auch wenn der Draht in Ruhe verharrt, d. h. keine Schwingungen macht. Zum Beweise dafür mögen folgende Beobachtungen dienen.

Es war für einen Magnesium-Draht ($L = 31.5$ Ctm., $d = 0.30$ Mm.), für welchen ich die anderen Constanten weiter unten angeben werde, das Decrement $\epsilon = 0.01031$. Darauf liess ich den Draht 10 Tage lang hängen, ohne ihn Schwingungen machen zu lassen und fand: $\epsilon = 0.006638$; also fast die Hälfte des ersten Werthes. Ebenso war für einen Kupferdraht ($L = 167.9$ Ctm., $d = 0.33$ Mm.), für welchen $\epsilon^1 = 0.000161$ und $T = 8.55''$ war, $\epsilon = 0.000805$, nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Jahr, während welcher Zeit er unter derselben Spannung keine Schwingungen ausgeführt hatte, $\epsilon = 0.000643$; nach einigen Tagen: $\epsilon = 0.000653$ (die Er-

höhung des letzteren Werthes gegenüber dem zweiten rührt von einer etwas höheren Temperatur her). Bei noch späteren Beobachtungen mit diesem Draht erhielt ich, trotzdem er in der Zwischenzeit öfters Schwingungen ausgeführt hatte, keine kleineren Werthe mehr. Schwingungsbewegungen, wie überhaupt alle Erschütterungen, vermögen nur das Verschwinden der N.-D. zu beschleunigen (s. w. u.).

Für die sogenannte „Accommodation“ findet Streintz, dass sie theilweise wieder verloren geht, d. h. dass sich das log. Decrement von neuem vergrößert, wenn der Draht längere Zeit geruht hat; besonders aber, wenn er einmal in krummer Lage gewesen ist. Der letztere Fall findet seine Erklärung, ebenso wie der erstere, darin, dass durch beide Aenderungen des Zustandes von neuem N.-D. hervorgerufen werden. Um auch diesen Fall einer Beobachtung zu unterwerfen, bestimmte ich für den schon erwähnten Magnesium-Draht ($L=81.5$ Ctm.), welcher schon 14 Tage lang zu Beobachtungen gedient und ein constantes Decrement gezeigt hatte, das log. Decr.: $\epsilon = 0.001756$. Hierauf arretirte ich die Kugel durch die bekannte Vorrichtung, so dass der Draht eine etwas gekrümmte Lage einnahm und liess ihn einen Tag lang in dieser ruhenden Lage hängen. Die Bestimmung des Decrements ergab $\epsilon = 0.002316$. Darauf löste ich die Arretirung und liess die Kugel wieder frei hängen; das Decrement war am zweiten Tage wieder auf $\epsilon = 0.001812$ zurückgegangen. Die durch die krumme und ruhende Lage des Drahtes hervorgerufenen N.-D. hatten also erst das log. Decr. vergrößert und waren nach zwei Tagen wieder verschwunden.

Wird dagegen der Draht z. B. durch die obere Klemmung gekürzt, ohne dabei arretirt und gekrümmt zu werden, so bleibt sein Decrement nachher von Anfang an unverändert.

Endlich will ich zum Beweise dafür, dass die Abnahme des Decrements, die Streintz'sche Accommodation, nur eine secundäre Erscheinung, eine Folge von N.-D. ist, noch eine Thatsache anführen:

So spannte ich einen weichen Messingdraht mehrere

Tage lang durch 4500 Grm.; er wurde beim Einspannen in den Apparat vorübergehend entlastet. Die nachher als spannendes Gewicht dienende Kugel wog 4472 Grm. Die Spannungsdifferenz vor- und nachher war also sehr gering. Nach Einspannung des Drahtes in den Apparat bestimmte ich das log. Decr. $\epsilon = 0.0002205$. Nach 24 Stunden war es auf 0.0001889, nach 48 Stunden auf 0.0001725 herabgegangen; es war innerhalb dieses Zeitraumes schon constant geworden, denn nach abermals 24 Stunden zeigte es fast wieder denselben Werth 0.0001731.

Einen ebensolchen Messingdraht spannte ich durch 12.5 Kilogr. Das Decrement erlangte erst nach 8 Tagen einen constanten Werth, wie die folgenden Tabellen zeigen werden. — Bei dem ersten Draht wirkten also nur die N.-D., welche durch die Abspannung des Drahtes auf einige Augenblicke hervorgerufen waren. Bei dem zweiten kamen die durch die Spannungsdifferenz bewirkten hinzu, welche weit grösser ausfallen mussten, da die Molecüle des Drahtes durch die veränderte Spannung eine ganz neue Ruhelage erhalten.

Welchen Erklärungsgrund für die Erscheinung der N.-D. man nun auch annehmen mag, so ist, ganz besonders aus ihrem allmählichen Verschwinden, jedenfalls ersichtlich, dass sie nur secundärer Natur sind und keinen Antheil an der wahren innern Reibung haben können. Will man also das Wesen, die Gesetze der letzteren allein untersuchen, so muss man sich von dem Einfluss der N.-D. befreien, was bei den Beobachtungen am einfachsten dadurch erreicht wird, dass man erst die Constanz der Decremente abwartet und diese Werthe der weiteren Rechnung und Vergleichung zu Grunde legt.

Herr Streintz hat bei seinen Versuchen keine constanten Decremente erreicht, sie sind von den N.-D. noch in einem so hohen Grade beeinflusst, dass durch sie das Gesetzmässige ganz und gar verdeckt werden muss. Seine Gesetze betreffen also nur die durch N.-D. beeinflusste innere Reibung.

Besteht in der That, wie oben angedeutet, die Identität der bei der elastischen Nachwirkung beobachteten Erscheinungen mit der durch die N.-D. bewirkten Abnahme des Decrementes irischer Idrähte bis zu einem constanten Werth, so müssen die hier auftretenden N.-D. dieselben Gesetze befolgen, welche man für die bei der elastischen Nachwirkung beobachteten gefunden hat. Es kam mir zunächst darauf an, das Gesetz über die Abhängigkeit der N.-D. von der Zeit zu prüfen.

Weber¹ hat zuerst dieses Gesetz für die Dehnungs-Elasticität aufgestellt; später haben Kohlrausch² und Neesen³ für Torsions-Elasticität etwas andere Gesetze gefunden.

Da bei diesen Beobachtungen die N.-D. grösstentheils von der Spannungsverschiedenheit herrühren, also die Dehnungs-Elasticität des Drahtes in Betracht kommt, so zog ich es vor, die Weber'sche Formel in Anwendung zu bringen. Er findet, dass, — nach einem Gesetz von Gauss, welches aussagt, „dass der Rest der Verlängerung oder Verkürzung, der von irgend einem Augenblick an noch zu erwarten ist, der bis zu diesem Augenblick verflossenen, von einem bestimmten Moment an zu rechnenden Zeit umgekehrt proportional ist, — die temporäre Länge $L = L_0 + \frac{a}{b + T}$ ist, wo a und b Constante, L_0 die endliche, d. h. die nach sehr langer Zeit schliesslich erreichte Länge, T die verflossene Zeit ist. Den Werthen für die Längen entsprechen bei meinen Beobachtungen die Werthe für die Decremente, so dass sich das log. Decr. als Function der Zeit durch die analoge Formel: $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{a}{b + T}$ darstellen lassen muss. Diese Formel versuchte ich auf eine Reihe von Decr. anzuwenden, welche ich an einem Messingdraht (ausgeglüht) beobachtet hatte.

1) Pogg. Ann. XXXIV. p. 247 u. LIV. p. 1.

2) Pogg. Ann. CXXVIII. p. 1 u. CXXIX. CLVIII.

3) Berl. Monatsber. 1874; Pogg. Ann. CLIII.

Der Draht hatte folgende Dimensionen: $L = 153.5$ Ctm., $d = 0.89$ Mm.; ferner war $E = 1645.76$ Scal.-Theile, $T = 5.72''$; $\epsilon^1 = 0.0000151$. Nach 9 Tagen zeigte das Decrement 4 Tage hinter einander folgende Werthe: 0.0001214, 0.0001217, 0.0001201, 0.0001213. Ich durfte es daher als constant ansehen und nahm für ϵ_0 das Mittel aus diesen 4 Werthen: $\epsilon_0 = 0.0001211$. Mit diesem Werth bestimmte ich aus den ersten drei beobachteten Werthen in folgender Tabelle die Constanten a und b und berechnete mit Hülfe derselben den 4. Werth, sowie die drei ersten. So ergaben sich folgende Decremente:

Tabelle I.

Nr.	Zeit	Decrement	
		beobachtet	berechnet
1	2775'	0.000146	0.000146
2	4231'	0.000143	0.000143
3	5764'	0.000141	0.000140
4	7221'	0.000136	0.000138

$$a = 0.25089; \quad b = 7217.8, \quad \epsilon_0 = 0.0001211.$$

Als die einem Decrement zugehörige Zeit wurde immer die Anfangszeit der Beobachtungs-Reihe angenommen. Da ich, wie früher, jedes Decrement aus 10 Beobachtungen, welche in Intervallen von 3 Min. ausgeführt wurden, bestimmte, so nahm jeder Satz von Beobachtungen 27 Min. in Anspruch. Für sämtliche Beobachtungen begann ich mit derselben Anfangsamplitude von 17° , für welche die aufeinanderfolgenden Amplituden noch eine geometrische Reihe bildeten. Diese Vorsicht musste angewendet werden, da eine Abhängigkeit zwischen log. Decr. und Amplitude besteht, wie ich später zeigen werde.

Für einen andern Messingdraht von demselben Stück, der über 8 Tage lang durch $12\frac{1}{2}$ Kilogramm. gespannt gewesen, war: $L = 152.5$ Ctm., $d = 0.89$ Mm.; $E = 1662.4$ Scal.-Theile, $T = 5.50''$; $\epsilon^1 = 0.0000147$. Ich konnte bei diesem Draht, da das Wandern der Ruhelage nach einer Seite

hin sehr gering war, bald in den ersten Minuten eine Beobachtungs-Reihe machen. Ausserdem wurde der Draht in seinen Schwingungen nie unterbrochen und immer dieselben Amplituden angewandt. Da es aber sehr lange währte, ehe der Draht nach jeder Beobachtungsreihe wieder vollständig zur Ruhe kam, und ich bei grossen Amplituden auf diese Weise nur wenige Bestimmungen des Decrements hätte ausführen können, wandte ich eine etwas kleinere Anfangsamplitude an, nämlich nur 13° . Das Decrement war auch bei diesem Draht nach etwa acht Tagen constant; ich erhielt aus 2 Werthen: nach 9821 Min.: $\epsilon = 0.0001171$ und nach 11090 Min.: $\epsilon = 0.0001181$; als Mittelwerth $\epsilon_0 = 0.0001176$. Mit diesem Werth und den beobachteten Werthen Tab. II, 1. 2. 3. 5. des Decrements berechnete ich aus der obigen Formel die Constanten a und b nach kleinsten Quadraten. Mit Hilfe der Constanten a und b berechnete ich dann die in der folgenden Tabelle angegebenen Decremente. So war:

Tabelle II.

Nr.	Zeit	Decrement	
		beobachtet	berechnet
1	21'	0.000266	0.000261
2	1120'	0.000164	0.000171
3	1475'	0.000159	0.000162
4	2507'	0.000144	0.000147
5	3800'	0.000142	0.000139
6	5704'	0.000132	0.000132
7	8055'	0.000123	0.000128

$$a = 0.09279; \quad b = 624.4.$$

Die N.-D. entsprechen also in der That ziemlich gut dem obigen Gesetz. Zugleich zeigt Tabelle II, dass N.-D. im Stande sind, das Decrement der wahren inneren Reibung um mehr als das Doppelte zu vergrössern und endlich, dass sie erst nach einer verhältnissmässig langen Zeit gänzlich verschwinden.

Gerade durch die letzten beiden Thatsachen rechtfertigen sich die Behauptungen, welche ich oben in Bezug auf die Beobachtungen von Herr Streintz gemacht habe.

Zugleich lässt sich aus dem Verhalten des harten Stahl- und weichen Messingdrahtes das Resultat ziehen, dass die N.-D. um so grösser ausfallen werden und um so langsamer verschwinden müssen, je geringer die Elasticität des Drahtes ist.

Einerseits setzt ja die grössere Elasticität den Deformationen einen grösseren Widerstand entgegen, andererseits vermag sie natürlich die zurückbleibenden N.-D. schneller aufzuheben. — Weit eclatanter wird sich dies noch bei der Abhängigkeit des Decr. von der Amplitude für einen Magnesiumdraht bestätigen, welcher bekanntlich eine geringe Elasticität, aber eine sehr bedeutende innere Reibung besitzt.

Man darf jedoch von einer grossen Elasticität unmitelbar noch nicht auf eine geringe innere Reibung schliessen; der Stahldraht zeigt z. B. trotz grosser Elasticität doch auch eine grosse innere Reibung im Verhältniss zum Messingdraht. Auch darf man nicht den Schluss ziehen, dass N.-D. um so grösser sein werden, je grösser die innere Reibung ist; es kommt dies vielmehr auf das Verhältniss der Elasticität zur inneren Reibung an. Man ist somit nur berechtigt zu sagen, dass N.-D. um so grösser sein werden, je mehr die innere Reibung die Elasticität überwiegt.

Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, annehmen zu müssen, dass N.-D. nur dadurch entstehen, dass die innere Reibung die Molecüle eines Drahtes verhindert, nach einer Deformation in ihre ursprüngliche Ruhelage zurückzukehren und dass die Elasticität des Drahtes nicht im Stande ist, diesen Widerstand, den die innere Reibung der Rückkehr der Theilchen entgegensetzt, sofort zu überwinden.

Fasse ich schliesslich die Resultate dieses Abschnitts zusammen, so würden dieselben etwa lauten:

1) N.-D., hervorgerufen durch irgend welche Veränderung der jeweiligen Ruhelage des Drahtes, vergrößern das logarithmische Decrement.

2) Dasselbe nähert sich einem constanten Werth und lässt sich als Function der Zeit darstellen durch die Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{a}{b + T}.$$

3) Die Nachwirkungs-Deformationen sind identisch mit jenen, welche man in dem speciellen Fall der „elastischen Nachwirkung“ beobachtet hat; ebenso fällt die von Streintz beobachtete sogenannte „Accommodation“ mit ihnen zusammen.

V. Ueber die Photoelectricität des Flusspathes; von W. Hankel.

(Aus den Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. mitgetheilt
vom Herrn Verf.)

Während früher eine Verschiedenheit in der Ausbildung der beiden Enden einer Axe, wie solche bei den sogenannten hemimorphen Krystallen auftritt, als unbedingt erforderlich zur Entstehung thermoelectrischer Erscheinungen betrachtet wurde, habe ich in einer Reihe von Abhandlungen ¹⁾ nachgewiesen, dass zur Hervorrufung derselben bereits die bloße Verschiedenheit der Axen und der davon abhängigen Cohäsionsverhältnisse in den nicht zum Würfelsysteme gehörigen Krystallen ausreichend ist.

1) Abh. der k. sächs. Ges. d. Wiss. XIV. p. 359, XV. p. 273 u. p. 345, XVIII. p. 203 u. p. 479 Diese Abhandlungen enthalten die thermoelectrische Untersuchung der Krystalle folgender Mineralien: Topas, Schwerspath, Aragonit, Kalkspath, Beryll, Idocras, Apophyllit, Gyps, Diopsid, Orthoklas, Albit und Periklin.

Im Würfelsysteme sind nun allerdings die drei auf einander senkrechten Haupttaxen gleichwerthig; indess zeigen sich in den Cohäsionsverhältnissen nach den mit einer solchen Axe verschiedene Winkel bildenden Richtungen Unterschiede, und es konnte daher wohl gefragt werden, ob nicht auch schon eine solche Differenz für das Auftreten thermoelectrischer Erscheinungen genüge.

Behufs Beantwortung dieser Frage habe ich früher schon wiederholt Krystalle des Flusspathes von Strassberg und von Annaberg einer Prüfung unterworfen, jedoch ohne ein entscheidendes Resultat zu erzielen. Da ich seit jener Zeit die Empfindlichkeit meines Electrometers wesentlich erhöht hatte,¹⁾ so nahm ich die Versuche jetzt von neuem auf, benutzte aber diesmal ziemlich dunkelviolettfärbte Krystalle von Weardale. Nachdem dieselben mehrere Stunden einer Temperatur von 95° C. ausgesetzt gewesen, wurde während des Erkaltens das electricische Verhalten ihrer Oberfläche geprüft, und es erschien in der That eine schwache positive Spannung, welche bei den ersten Versuchen im Verlaufe der Abkühlung bis zu einer Ablenkung des Goldblättchens im Electrometer von 2 Scalentheilen des Mikrometers (im Oculare des zur Beobachtung dienenden Mikroskopes) anwuchs, und dann nach längerer Zeit wieder abnahm.²⁾

Da nun gerade diese Flusspäthe eine starke Fluorescenz zeigen und nach Bestrahlung mittelst Sonnenlichtes eine Zeit lang im Dunkeln phosphoresciren,³⁾ also gegen die Einwirkung des Lichtes so zu sagen empfänglich sind, und da ich ferner vor anderthalb Jahren die Entstehung electricischer Ströme durch die Einwirkung des Lichtes auf

1) Ueber diese Empfindlichkeit s. weiter unten.

2) Ich habe bis jetzt keine Zeit gehabt, diese infolge der Temperaturänderung aufgetretene Spannung ihrer Entstehung und Bedeutung nach weiter zu untersuchen, da die nachstehenden Versuche mich vollständig in Anspruch nahmen.

3) Placidus Heinrich, die Phosphorescenz der Körper I. p. 22. Th. v. Grotthuss, Schweig. J. f. Chem. u. Phys. XIV. p. 133.

in Wasser und Salzlösungen befindliche Metallplatten beobachtet hatte,¹⁾ so hielt ich es für sehr wahrscheinlich, dass auf jenen Flusspäthen auch unter dem Einflusse des Lichtes electriche Erregungen entstehen könnten. Meine Voraussicht ward durch den Versuch auf das glänzendste bestätigt. Diese Flusspäthe wurden nicht nur durch Bestrahlen mittelst des directen Sonnenlichtes, sondern sogar schon durch das Aussetzen an das zerstreute Tageslicht electriche, und es war namentlich die electriche Spannung nach Bestrahlung mittelst directen Sonnenlichtes ziemlich beträchtlich. Zufälligerweise waren die zuerst auf dem Flusspäthe infolge der Bestrahlung durch Licht entstandenen Spannungen gerade entgegengesetzt den zuvor durch Erwärmen erzeugten, und auch beträchtlich stärker als die letzteren; auch waren sie entgegengesetzt der durch Säubern und Reinigen der Krystallflächen mittelst eines Pinsels hervorgerufenen, so dass gleich diese ersten Beobachtungen die Entstehung einer electriche Spannung infolge der Einwirkung des Lichtes vollkommen zweifellos nachwiesen.

Verfahren bei den Beobachtungen.

Ehe ich zu näheren Angaben über die photoelectriche Erscheinungen am Flusspäthe übergehe, wird es zweckmässig sein, einige Bemerkungen über das zur Beobachtung dieser Vorgänge angewandte Verfahren und namentlich über die Empfindlichkeit des dabei benutzten Electrometers vorzuschicken.

Zur Beobachtung und Messung der photoelectriche Spannungen auf den Flusspäthkrystallen diente das von mir construirte Electrometer,²⁾ welches ich auch während der letzten Jahre zur Untersuchung der Thermoelectricität der Krystalle benutzt habe. Es besteht dasselbe aus

1) Ber. d. math.-phys. Classe d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1875. p. 299.

2) Näheres darüber Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1850. p. 71; Pogg. Ann. LXXXIV. p. 28; Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. V. p. 392, IX. p. 6.

einem Goldblättchen, das an dem unteren Ende eines durch Schellack isolirten Messingstäbchens aufgehängt ist. Zu beiden Seiten befinden sich zwei durch Mikrometerschrauben bewegliche, gleichfalls durch Schellack isolirte Messingscheiben, welche mittelst eines Commutators mit den beiden Polen einer Volta'schen Säule in Verbindung stehen. Die Volta'sche Säule ist aus kleinen zusammengelötheten Zinkkupferelementen gebildet, welche in mit Wasser gefüllte und behufs vollkommener Isolirung auf einem grossen Harzkuchen stehende Gläschen eingetaucht sind. Während jedes Ende dieser Säule durch den Commutator, dessen mit Quecksilber gefüllte Näpfchen von Schellackstangen getragen werden, mit je einer Messingscheibe verbunden bleibt, ist die Mitte der Säule durch eine metallische Verbindung mit den Gasröhren des Hauses zur Erde abgeleitet.

Die Empfindlichkeit dieses Instrumentes lässt sich durch die Anzahl der in der angewandten Säule befindlichen Elemente, sowie auch durch die Annäherung oder Entfernung der beiden Messingscheiben gegen das mitten zwischen ihnen hängende Goldblättchen nach Belieben reguliren.

Der Ausschlag des Goldblättchens wird mittelst eines Mikroskops von 40facher Vergrösserung beobachtet, und auf einem im Oculare desselben befindlichen Glasmikrometer gemessen.

Bei mässiger Empfindlichkeit des Electrometers, wenn z. B. die dem Goldblättchen mitgetheilte Spannung eines Elementes Zink-Kupfer-Wasser eine Bewegung des Goldblättchens von 5 Scalentheilen hervorbringt, lässt sich die Spannung an den beiden Polen der in ihrer Mitte abgeleiteten Säule durch Zuhülfenahme einiger Zinn-Kupferelemente (anstatt der viel stärkeren Zinkkupferelemente) so weit gleich machen, dass während der Ableitung des Goldblättchens zur Erde beim Umlegen des Commutators, wodurch die Polarität in den Messingscheiben umgekehrt wird, das Goldblättchen fast unverändert an seinem Orte

bleibt. Bei diesem Zustande des Instrumentes misst man dann zweckmässig die dem isolirten Goldblättchen mitgetheilten electricen Spannungen durch Umlegen des Commutators, wodurch der Ausschlag sich verdoppelt, und die Messung von der Ruhelage des Goldblättchens unabhängig wird.

Steigt jedoch die Empfindlichkeit des Electrometers höher, so ist es ohne zu grosse Weitläufigkeiten nicht mehr möglich, die Einwirkung der beiden Hälften der Volta'schen Säule auf das Goldblättchen absolut gleich zu machen, oder vielmehr in diesem Zustande zu erhalten. Man lässt dann den Commutator in einer bestimmten Lage, und beobachtet einfach die bei eintretender Electricirung des Goldblättchens entstehenden Ausschläge. In dieser Weise ist das Instrument bei den nachfolgenden Versuchen benutzt worden. Die Empfindlichkeit desselben wurde dabei gewöhnlich so regulirt, dass die dem Goldblättchen mitgetheilte Spannung eines Elementes Zinn-Kupfer-Wasser, welches schon sehr lange Zeit in Wasser gestanden hatte, einen Ausschlag von nahe 25 Scalentheilen, und die Spannung eines Elementes Zink-Kupfer-Wasser einen Ausschlag von ungefähr 80 Scalentheilen erzeugte.

Trotz dieser grossen Empfindlichkeit wuchsen aber, da bei der beträchtlichen Zahl der in der Säule benutzten Elemente die Messingscheiben ziemlich weit von dem Goldblättchen abstehen konnten, die Ausschläge bis zu 30 Scalentheilen noch ziemlich nahe proportional den auf dem Goldblättchen befindlichen electricen Spannungen.

Bei den folgenden Versuchen liess sich nun aber, ebenso wie bei den meisten Beobachtungen über das thermoelectriche Verhalten der Krystalle, die zu bestimmende electriche Spannung nicht direct dem Goldblättchen zuführen; es konnte dieselbe vielmehr nur durch die Vertheilungswirkung gemessen werden, welche die Oberfläche des photoelectricen Krystalles auf einen genäherten Leiter ausübte. Hierzu diente dieselbe Vorrichtung, welche

bei der Untersuchung der thermoelectrischen Vorgänge von mir benutzt wird:¹⁾ ein verticaler durch einen äusserst dünnen Platindraht mit dem Goldblättchen des Electrometers leitend verbundener und durch Anschmelzen an einen Glasstab isolirter dickerer Platindraht wurde, nachdem er durch Ableitung zur Erde unelectrisch gemacht war, nach Aufhebung dieser Ableitung mittelst eines Hebelwerkes mit seiner unteren Spitze den verschiedenen Punkten der auf ihr electricisches Verhalten zu untersuchenden Fläche möglichst genähert (jedoch ohne dass Berührung eintrat) und der dabei entstehende Ausschlag des Goldblattes beobachtet.

Die Grösse des Ausschlages hängt bei demselben electricischen Zustande der untersuchten Fläche und bei stets gleicher Annäherung noch wesentlich von der Länge des Leitungsdrahtes (dünnen Platindrahtes), und der auf dem Wege der Leitung bis zum Goldblättchen infolge der Nachbarschaft von Metalltheilen mehr oder minder grossen Bindung der Electricität, sowie auch von der Entfernung ab, bis zu welcher die untere Spitze des dickeren Platindrahtes von der Krystallfläche entfernt wird, um abgeleitet zu werden.

Um daher eine angenäherte Vorstellung von der Grösse der auf den untersuchten Flächen vorhandenen electricischen Spannungen (dieselben als nur an der Oberfläche haftend angenommen) zu gewinnen, mögen folgende Angaben dienen.

Eine ebene, kreisförmige, horizontal liegende Kupferplatte von 95 Mm. Durchmesser wurde isolirt und mit dem einen Pole einer aus Zink, Kupfer und Wasser gebildeten Säule, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war, verbunden. Wurde der Mitte dieser Platte die Spitze des dickeren Platindrahtes, welche ursprünglich bei ihrer Ableitung zur Erde 25 Mm. davon abstand, möglichst ge-

1) Eine ausführliche Beschreibung sowie Abbildung derselben findet sich in den Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. XIV. p. 380 und Taf. IV Fig. 65.

nähert, so entstand ein Ausschlag im Electrometer, welcher für ein mit der Platte verbundenes Element Zink-Kupfer-Wasser ungefähr 1.2 Scalentheile betrug. Wurde die Spitze des Drahtes nicht der Mitte, sondern dem Rande der Platte genähert, so sank jener Ausschlag ungefähr auf die Hälfte herab. Ist nun auch die Vertheilung der Electricität eine andere als auf den später untersuchten Krystallflächen, und sind auch die Oberflächen der Platte und des Krystalles an Grösse verschieden, so kann obige Angabe doch immerhin dienen, um eine angenäherte Vorstellung von der Intensität der electricischen Erregung auf den untersuchten Krystallflächen zu gewinnen.

Das Electrometer stand auf einer breiten Steinplatte, welche anstatt des sonst üblichen Brettes in die Fenster-nische eingemauert war. Um electricische Erregungen durch das Tageslicht während der Beobachtungen zu verhindern, war ein dichtes graues Rouleau zwischen den beiden, zur Abhaltung jedes stärkeren Luftzuges dienenden doppelten Fenstern niedergelassen worden. Schien die Sonne auf das Rouleau, so wurde noch durch einen an das Fenster gestellten Papierschirm die Einwirkung des Lichtes auf die Krystallfläche verhindert.

Die Krystalle waren bei den nachfolgenden Untersuchungen gerade ebenso, wie bei der Prüfung auf ihr thermoelectrisches Verhalten in passende, mit Kupferfeilicht gefüllte kupferne¹⁾ Gefässe eingesetzt, so dass allein diejenige Fläche, welche die Lichteinwirkung empfangen sollte, unbedeckt blieb. Dieses Verfahren hatte noch den grossen Vorthheil, dass bei dem Transporte der so eingehüllten Krystalle von einer Stelle des Zimmers zu einer anderen,

1) Die Gefässe dürfen nicht aus Messing bestehen, indem bei Annäherung der Platinspitze an das Messing bereits ein geringer positiver Ausschlag entsteht. Wurde auf den metallischen Träger, auf welchen die kupfernen Gefässe gestellt werden, eine Zinkplatte gelegt, und zur Erde abgeleitet, so entstand bei Annäherung der Platinspitze an diese Zinkplatte schon ein positiver Ausschlag von 1 Scalentheil.

jedes Entstehen von Reibungselectricität vollkommen ausgeschlossen war, weil die Krystalle in dem Kupferfeilicht sehr fest lagen und in keiner Weise mit der Hand berührt zu werden brauchten. Nachdem die Krystalle in der angegebenen Weise in Kupferfeilicht eingehüllt, sodann mittelst eines feinen Haarpinsels an ihrer Oberfläche vollkommen gereinigt und mittelst Anhauchens möglichst von der durch die letztere Operation erzeugten Electricität befreit waren, wurden sie längere Zeit, gewöhnlich 24 Stunden in einen dunklen Raum (kupfernes ringsum geschlossenes Gefäss) gestellt, darauf nach Verlauf dieser Zeit eine bestimmte Anzahl Minuten hindurch dem Einflusse des Tageslichtes oder auch des Sonnenlichtes ausgesetzt, und dann auf einen neben dem Electrometer befindlichen metallischen und zur Erde abgeleiteten Träger so gestellt, dass die untere Spitze des dickeren Platindrahtes den verschiedenen Punkten der freien Oberfläche der Krystalle mittelst des Hebelwerkes in bequemer Weise genähert werden konnte.

Sollte das Tages- oder Sonnenlicht vor seinem Auftreffen auf die Krystallfläche erst gewisse Modificationen erleiden, so wurden die kupfernen Gefässe mit den in ihnen enthaltenen Flusspäthen in einen schwarzen Kasten gestellt, dessen vordere, dem Lichte oder der Sonne ausgesetzte Seite unter 45° gegen den Horizont geneigt war und eine grosse Oeffnung enthielt, welche entweder durch farbige Gläser oder durch mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllte Glasgefässe bedeckt werden konnte.

Beobachtungen der Photoelectricität des Flusspathes.]

Krystall Nr. I. Blauvioletter Flusspathkrystall von Weardale in Durham (England).

Wie schon oben bemerkt, gab die Untersuchung eines blauvioletten Flusspathes aus Weardale auf sein thermo-electrisches Verhalten die Veranlassung zu der Entdeckung der Photoelectricität desselben.

Der betreffende Krystall war nur mit einem Theile seiner Flächen ausgebildet; die am meisten ausgebildete Fläche ist die in Taf. III Fig. 1 mit 1 bezeichnete;¹⁾ aber auch in diese drangen rechts und links andere Krystalle in zwillingsartiger Verwachsung ein. Auf ihr waren, wie die Zeichnung einigermaassen nachweist, drei Flächen eines sehr stumpfen Pyramidenwürfels sichtbar.

Der beschriebene Flusspathkrystall wurde bis auf die Fläche 1 in Kupferfeilicht eingehüllt, und sodann in einem kupfernen Gefässe mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum mit Wasser angefüllt war, mehrere Stunden einer Temperatur von 95° C. ausgesetzt. Beim Herausnehmen aus diesem Gefässe zeigte er nirgends electriche Spannungen auf seiner Oberfläche; innerhalb einiger Minuten entwickelte sich aber eine positive Spannung von $+0.4$ Scalentheilen des Ocularmikrometers, die in 25 Minuten bis auf 2 Scth. stieg, und im Verlaufe von $4\frac{1}{2}$ Stunden auf $+0.8$ Scth. zurücksank. Ich habe schon oben bemerkt, dass ich noch nicht Zeit gehabt habe, die Entstehung und Bedeutung dieser electriche Erregung weiter zu verfolgen.

Darauf ward der Krystall einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt; in der Mitte der Würfelfläche an der mit e bezeichneten Stelle erschien eine negativ electriche Spannung von -23 Scth. Nachdem der Krystall dann einige Zeit im Dunkeln (in einem kupfernen Kasten) gestanden, war dieselbe bis auf -14 gesunken. Nun wurde der Krystall in dem kupfernen Gefässe (gegen jedes Licht geschützt) 3 Stunden lang einer Temperatur von 95° C. ausgesetzt, und zeigte sich beim Herausnehmen überall auf seiner freien Fläche unelectrisch.

Nachdem der Krystall dann wieder 24 Stunden in einem verschlossenen kupfernen Gefässe (also gegen jedes Licht geschützt) bei der Temperatur des Zimmers gestan-

1) Die Bezeichnung der Flächen eines Würfels durch die Zahlen 1 bis 6 erhellt aus dem Fig. 5 abgebildeten Netze.

den,¹⁾ wurde er in das Licht der etwas verschleierten Sonne gestellt. Es entwickelte sich, wie durch wiederholte Prüfungen nachgewiesen wurde, eine mit der Dauer der Bestrahlung immer stärker werdende Electricität, welche nach $1\frac{1}{4}$ Stunde auf den mit *a*, *b*, *c*, *d*, *e* bezeichneten Punkten der Krystallfläche die folgende Intensität zeigte: auf *a* —7.5, *b* —9.7, *c* —21.5, *d* —16, *e* (Mitte) —19.5, wie solche auch in die Zeichnung Fig. 1 Fläche 1 eingetragen ist. Wie hieraus ersichtlich, war die electricische Spannung an den verschiedenen Punkten nicht gleich gross; das Maximum lag in *c* auf der rechten vorderen, und das Minimum diagonal gegenüber in *a* auf der linken hinteren Ecke.

Wie bereits bemerkt, war der Krystall während der Zeit von $1\frac{1}{4}$ Stunde wiederholt auf seinen electricischen Zustand geprüft worden, und es zeigte sich, dass von Anfang an das Verhältniss der auf den verschiedenen Punkten der bestrahlten Fläche auftretenden Electricitäten stets nahe dasselbe war, wie zwischen den oben angeführten Zahlen. Auch als darauf eine kurze Bestrahlung mittelst durch eine Linse concentrirten Sonnenlichtes angewandt wurde, stiegen die Intensitäten der electricischen Spannungen in nahe gleichem Verhältnisse: es zeigte *a* —9, *b* —10, *c* —26, *d* —19.5, *e* —22.

Als der Krystall ins Dunkle (kupfernes Gefäss) gestellt wurde, und die Intensitäten wieder abnahmen, blieb das Verhältniss ebenfalls nahe dasselbe. Nachdem er 30 Minuten im Dunkeln gestanden, wurde gefunden: *a* —7.5, *b* —9, *c* —19, *d* —13.5, *e* —16. Nach weiterem Stehen im Dunkeln (während 1 Stunde 6 Minuten) zeigte *c* —8.5, *e* —7.

Nachdem noch einige andere Versuche an diesem Krystalle ausgeführt worden, wurde er wieder ins Dunkle gestellt und erschien am andern Tage völlig unelectrisch.

1) Ich theile aus den mit diesem Krystalle ausgeführten Versuchen nur so viel mit, wie für das Verständniss der photoelectricischen Erscheinungen überhaupt Interesse hat.

Während nun bisher stets Sonnenlicht zur Erregung der Photoelectricität angewandt worden, versuchte ich jetzt, ob nicht auch der Einfluss des bloßen zerstreuten Tageslichtes zur Hervorrufung electricischer Spannungen ausreichend sei. Der in das Kupferfeilicht eingehüllte Krystall ward mit seinem kupfernen Gefässe auf den Fensterstein innerhalb des Zimmers gestellt, jedoch gegen die übrigens mit einem ziemlich dichten Wolkenschleier bedeckte Sonne in Schatten. Da ich bei dem schwachen Lichte eine längere Zeit der Bestrahlung für nöthig erachtete, so prüfte ich den Krystall erst nach 2 Stunden, und fand dann $a -0.3$, $b -0.6$, $c -2.2$, $d -1.6$, $e -1.7$.¹⁾

Nachdem am nächsten Tage die Versuche über die Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes mit gleichem Erfolge wiederholt worden, wurde am darauf folgenden Tage der Krystall wieder dem Sonnenlichte ausgesetzt. Da die Erscheinungen den früher beobachteten entsprachen, so wünschte ich durch eine längere Bestrahlung mittelst des durch eine grosse Linse concentrirten Sonnenlichtes die electricischen Spannungen möglichst zu erhöhen; nachdem der Krystall und die kupferne Schale, in welche er eingesetzt war, 30 Minuten lang von demselben bestrahlt worden, fand sich die Schale so weit erhitzt, dass ich sie kaum mit den Händen halten konnte. Bei der unmittelbar darauf folgenden Prüfung ergab sich aber, dass die Fläche 1 dieses Krystalles fast keine Electricität mehr zeigte.

Da eben dieser Krystall früher wiederholt stundenlang einer viel höheren Temperatur (95° C.) als in dem vorstehend berichteten Versuche ausgesetzt gewesen, ohne seine Empfindlichkeit für das Licht zu verlieren, so kann der Verlust dieser Eigenschaft nur durch den Einfluss des

1) Wie wir später sehen werden, genügen bei empfindlichen Krystallen wenige Minuten, um durch das bloße zerstreute Tageslicht ziemlich starke electricische Spannungen zu erzeugen. Der obige Krystall Nr. I war aber durch das wiederholte Aussetzen ins Sonnenlicht und namentlich in das durch Linsen concentrirte Sonnenlicht bereits in seiner Empfindlichkeit sehr geschwächt.

Lichtes bewirkt worden sein; sehr wahrscheinlich ist durch die lange und intensive Lichteinwirkung der Farbstoff des Krystalles verändert worden.

Auch später nach dem Erkalten gewann der Krystall seine frühere Empfindlichkeit nicht wieder, selbst nicht nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln¹⁾ oder Aufbewahren unter Wasser. Unter Einwirkung des Sonnenlichtes gab die Fläche 1 stets äusserst schwache electricische Intensitäten, gegen das zerstreute Tageslicht war sie gar nicht mehr empfindlich.

Dagegen zeigte sich die Fläche 5 dieses Krystalles (die in Fig. 1 mit 5 bezeichnete), welche bei der Bestrahlung der Fläche 1 durch concentrirtes Sonnenlicht infolge des vorliegenden Kupferfeilichts gegen die directen Sonnenstrahlen geschützt gewesen war, selbst gegen das zerstreute Tageslicht noch empfindlich. Nach 1stündigem Aussetzen an das Tageslicht entstanden folgende electricische Spannungen: in a -3.2 , f -1.7 , d -0.2 , c -2.2 , e -2.2 , wie solche in der Abbildung dieser Fläche in Fig. 1 eingetragen worden sind. Das Vorhandensein der Lichtempfindlichkeit auf dieser Fläche ist ein neuer Beweis, dass bei dem obigen Versuche mit der Fläche 1 diese Eigenschaft nicht durch die eingetretene Temperaturerhöhung zerstört worden ist, da die in das Kupferfeilicht eingehüllte Fläche 5 sicher keine niedrigere Temperatur erlangt hat, als die freiliegende Fläche 1.

Krystall Nr. II. Dunkelgrüner Flusspathkrystall von Weardale.

Die dunkelgrünen Flusspathkrystalle von Weardale scheinen gegen das Licht noch empfindlicher zu sein, als die blauvioletten.

Da die zuvor über den Krystall Nr. I berichteten Versuche gelehrt hatten, dass durch die Lichteinwirkung

1) Ob durch noch längeres Verweilen im Dunkeln oder durch andere Mittel sich die verlorene Eigenschaft wiederherstellen lässt, müssen weitere Versuche lehren.

selbst das Vermögen, durch eine solche electricisch zu werden, geschwächt wird, ja so gut wie ganz vernichtet werden kann, so wurden alle späteren Versuche nur mit dem zerstreuten Tageslichte angestellt, und die Krystalle nur kurze Zeit demselben ausgesetzt, sonst aber stets im Dunkeln aufbewahrt.

Gewöhnlich wurde so verfahren: die Krystalle wurden bis auf die zu untersuchende Fläche in Kupferfeilicht eingesetzt, durch Anhauchen möglichst von der durch das Abpinseln erzeugten Electricität befreit, und darauf 24 Stunden im Dunkeln aufbewahrt. Nach dem Herausnehmen wurden sie dann auf das Nichtvorhandensein electricischer Spannungen geprüft und waren sie frei davon befunden, dem Tageslichte eine bestimmte Anzahl Minuten ausgesetzt. Darauf wurden sie auf ihre photoelectricen Spannungen geprüft, und nach dem Entfernen der Electricität durch Anhauchen wieder bis zum andern Tage ins Dunkel gestellt, an welchem dann die Beobachtungen auf derselben Fläche nochmals ausgeführt wurden. Innerhalb der beiden Tage war der Krystall nirgends berührt worden, so dass jede andere Quelle einer Electricitäts-erregung ausser durch das Licht vollkommen ausgeschlossen war. War die Helligkeit des Himmels nahe dieselbe, so erlangten die Krystalle bei der Wiederholung nahe dieselben electricischen Spannungen wieder wie am ersten Tage.

Die kleine Krystalldruse, welcher der Krystall Nr. II angehörte, bestand vorzugsweise aus zwei grösseren, zwilingsartig verwachsenen Krystallen mit glatten Oberflächen und einem dritten etwas kleineren mit gewissermaassen blätterigen Oberflächen. Auf den meisten glatten Würfelflächen liegen sehr niedrige Achtundvierzigflächner oder Ikositetraëder. Die Farbe der beiden grösseren Krystalle war etwas dunkler als die des dritten; im durchgehenden Lichte sahen sie smaragdgrün aus, während sie im auffallenden Lichte fast dunkel sapphirblau und undurchsichtig erschienen.

Von dem grösseren Krystalle, dessen photoelectricches

Verhalten ich nachher genauer angeben werde, waren nur die Flächen 1, 4 und 6 zu einem grösseren, die Fläche 5 und 2 nur zu einem kleinen Theile frei; der übrige Theil der Fläche 2, so wie die Fläche 3 waren durch Bruchflächen ersetzt.

In Fig. 2 sind die Flächen 1, 4, 6 und 5 in halber Grösse abgebildet; ich habe in diese Zeichnung gleich die an den verschiedenen Stellen beobachteten electricen Spannungen eingetragen und bemerke nur, dass die gemessenen electricen Intensitäten wohl auf jeder Fläche unter sich vergleichbar sind, weil sie derselben Lichteinwirkung ihre Entstehung verdanken, dass dies aber nicht mehr gilt für die auf verschiedenen Flächen beobachteten Werthe, weil es bei dem veränderlichen Zustande des Himmels unmöglich war, auch nur angenähert eine gleichstarke Lichteinwirkung abzumessen.

Während nun auf den beiden Flächen des Krystalles Nr. I überall nur negative Electricität beobachtet wurde,¹⁾ erscheint auf den Flächen des Krystalles Nr. II ausserdem noch positive Electricität, und zwar gewinnt es den Anschein, als ob bei den grünen Krystallen die positive Spannung vorzugsweise an den Ecken auftritt, während die negative die Mitte der Flächen einnimmt.

Die Fläche 1 war die erste, welche ich an diesem Krystalle unmittelbar nach den Beobachtungen am Krystalle Nr. I untersuchte, also zu einer Zeit, wo ich das Auftreten positiver Electricität überhaupt nicht kannte. Es fragt sich, ob nicht durch Bedecken der stark negativen Stellen der Mitte auch auf den Ecken dieser Fläche positive Electricität sichtbar gemacht werden kann. Auf den genäherten Platindraht wirken ja sämtliche Electricitäten der freien Fläche ein, und es kann leicht eine an einem bestimmten Punkte vorhandene schwache Polarität durch eine starke entgegengesetzte der benachbarten Flächenstücke verdeckt werden.

1) Wie sich die übrigen Theile der Oberfläche dieses Krystalles Nr. I verhalten, habe ich noch nicht Zeit gehabt zu untersuchen.

Der an der Stelle der Fläche 2 vorhandene Bruch entwickelt im Lichte zum Theil sehr starke positive Spannung.

Krystall Nr. III. Dunkelgrüner Flusspath von Weardale.

Der Krystall Nr. III glich in seiner Farbe und Beschaffenheit dem vorhergehenden und bestand aus zwei zwillingsartig verwachsenen. Von dem einen Krystall ist in Fig. 3 ein Theil der Flächen in halber Grösse abgebildet. Die Flächen 1, 4 und 6 waren glatt, jedoch an den Rändern zum Theil durch den zweiten Krystall oder durch Bruch unvollständig; die Fläche 2 war dagegen unvollkommen gebildet und zum Theil durch Bruch ersetzt.

Wie vorhin habe ich für diesen Krystall die beobachteten Ausschläge des Electrometers gleich in die Zeichnungen Fig. 3 eingetragen. Auch hier weisen die Flächen 1 und 4 wieder darauf hin, dass die Ecken oder der Rand der Würfelflächen positiv sind, während die Mitte stark negativ ist. Ebenso wie zuvor ist auch die Bruchfläche auf 2 wieder positiv.

Krystall Nr. IV. Dunkelgrüner Flusspath von Weardale.

Der Krystall Nr. IV glich in Farbe und Beschaffenheit den beiden vorhergehenden, und bestand vorzugsweise aus einem einzigen Individuum. Glatt ausgebildet war nur der vorhandene Theil der Fläche 1 (Fig. 4); auf den Flächen 3, 4 und 5 hatten sich kleinere Würfel ein- oder aufgelegt. Die Fläche 6 war nur zum kleinsten Theile vorhanden, und an Stelle der Fläche 2 bildete eine unregelmässige Bruchfläche die Begrenzung.

Aus den in die Zeichnung eingetragenen Beobachtungen ergibt sich ebenfalls wieder die im allgemeinen positive Beschaffenheit der Ecken und der Ränder, während in den mittleren Theilen der Flächen negative Polarität auftritt. Ebenso wie zuvor ist auch die Bruchfläche bei 2 wieder positiv. Fig. 4 stellt die Flächen in halber Grösse dar.

Die Einwirkung des farbigen oder sonst modificirten
Lichtes.

Da der stets veränderliche Zustand des Himmels und infolge dessen auch des zerstreuten Tageslichtes, wie er in den Tagen des jetzigen Aprils vorhanden war, jede auch nur einigermaassen angenäherte Messung der auf den Flusspathkrystall wirkenden Lichtintensitäten absolut unmöglich machte, so habe ich versucht, wenigstens im allgemeinen einen Ueberblick über die Wirkungen des farbigen oder sonst modificirten Lichtes zu gewinnen.

Der Versuch ergab, dass unter einem mit Kupferoxydul gefärbten rothen Glase die Wirkung des Lichtes fast ganz ausblieb, während sie unter einem sehr dunkelviolett gefärbten Glase hervortrat.

Beim Durchgange des Lichtes durch eine etwa zoll-dicke Schicht Wasser oder Alaunlösung erleidet die Wirkung desselben in Bezug auf die electricische Erregung des Flusspathes keine Schwächung, wohl aber eine sehr beträchtliche beim Durchgange durch eine Lösung von schwefelsaurem Chinin, wobei die sehr schwach gelbliche Färbung dieser letzteren Lösung nicht die Hauptursache dieser beträchtlichen Abnahme in der Einwirkung des Lichtes sein kann.

Es mögen hier zum Beweise des Vorstehenden einige Beobachtungen folgen.

Der Krystall Nr. II wurde mit der Fläche 1 nach oben in den p. 73 beschriebenen Kasten gestellt, und die Oeffnung in der um 45° gegen den Horizont geneigten Vorderwand mit einer parallelepipedischen, eine Lösung von schwefelsaurem Chinin enthaltenden Flasche bedeckt. Der Kürze wegen werde ich im Folgenden nur die in der Mitte der Fläche 1 beobachteten electricischen Spannungen angeben.

Nachdem die Fläche 1 dieses Krystalles 10 Minuten lang in dem Kasten, dessen geneigte Fläche gegen den Himmel gerichtet war (gegen die Sonne aber im Schatten

stand), den durch die Chininlösung gegangenen Lichtstrahlen ausgesetzt worden, zeigte die Mitte derselben eine electricische Spannung -0.9 . Nachdem der Krystall wieder 15 Minuten eben diesen Strahlen ausgesetzt gewesen, -1.5 ; nach einem weiteren Aussetzen an dieselben Strahlen während 10 Minuten -2.3 .

Darauf wurde die die Oeffnung in der geneigten Vorderwand bedeckende Chininlösung durch eine Alaunlösung ersetzt, und nachdem der Krystall 10 Minuten lang dem durch diese Lösung hindurchgegangenen Lichte ausgesetzt gewesen, stieg in der Mitte der Fläche die electricische Spannung auf -7 . Schliesslich wurde die Oeffnung in der zweiten Wand mit einem tief dunkelblauen Kobaltglase anstatt der Alaunlösung bedeckt, und nach 18 Minuten hatte die Spannung in der Mitte der Fläche den Werth -11 erreicht.

Hiernach sind es also vorzugsweise die sogenannten chemischen Strahlen, welche die photoelectricischen Erscheinungen des Flusspathes hervorrufen, und es ist mir sehr wahrscheinlich, dass die Electricität auf den bestrahlten Flusspathkrystallen gerade den durch das Licht bewirkten chemischen Vorgängen ihre Entstehung verdankt. Nach Wyruboff besteht der Stoff, welchem die blauvioletten und dunkelgrünen Flusspäthe ihre Färbung verdanken, aus verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen.

An die genauere Untersuchung der photoelectricischen Erscheinungen beim Flusspath wird sich die Beschäftigung mit einer Reihe von Fragen anschliessen, von denen hier nur einige erwähnt werden mögen. Zeigen überhaupt fluorescirende Substanzen oder die sogenannten Phosphore (Leuchtsteine) photoelectricische Erscheinungen? Lassen sich auf den durch das Licht zersetzbaren Farbstoffen, soweit sie isoliren, electricische Spannungen hervorrufen? Dürfen dabei diese Farbstoffe ungeformt sein, oder müssen sie, wie bei den Flusspäthen, mit krystallinischen Substanzen verbunden werden? Kann man in Fällen, wo die

Farbstoffe in Leitern vorkommen, die Lichteinwirkung durch electriche Ströme nachweisen, z. B. bei dem Chlorophyll in grünen Blättern? So habe ich in den letzten Tagen vergebens auf Sonnenlicht gewartet, um zu untersuchen, ob und welche electriche Ströme entstehen, wenn man zwei in Wasser befindliche grüne Blätter mit den Enden des Drahtes eines Galvanometers verbindet und sodann das eine Blatt den Sonnenstrahlen aussetzt, während man das andere im Schatten oder im Dunkeln erhält.

VI. *Ueber den Leitungswiderstand von Flammen gegen den galvanischen Strom;*
von Dr. Edm. Hoppe.

Mit der electriche Beschaffenheit der Flammen haben sich schon viele namhafte Physiker beschäftigt, doch richten sich die Untersuchungen wesentlich auf die durch die Flamme hervorgerufenen Thermostrome, auf die durch die verschiedenen Bestandtheile der Flamme bedingten galvanischen Ströme¹⁾ und auf die unipolare Leitung der Flamme. Letztere Eigenthümlichkeit hat ihre definitive Erklärung wohl durch die Abhandlung Hankel's²⁾ gefunden. Auf den Leitungswiderstand gegen einen durch die Flamme geleiteten Strom erstrecken sich meines Wissens vornämlich die Arbeiten von Becquerel, Matteucci und Hittorf.³⁾ Durch jene drei Untersuchungen ist jedoch wohl noch keine definitive Entscheidung in

1) Matteucci, Phil. Mag. VIII. p. 400. 1854.

2) Abh. der k. sächs. Ges. d. Wiss. V. p. 1. 1861.

3) Becquerel, Ann. d. chim. et phys. XXXIX. p. 359. 1853 und XLII. p. 409. 1854. Matteucci l. c. Hittorf, Pogg. Ann. CXXXVI. 1869.

dieser Frage gegeben;¹⁾ denn die Resultate weichen sehr von einander ab. Während nämlich Becquerel bei einzelnen Flammen ein relativ grösseres Leitungsvermögen findet, beobachtet Matteucci bei derselben Flamme ein geringeres Leitungsvermögen, wie bei einer Alkoholflamme. Hittorf findet dann eine theilweise Bestätigung der Becquerel'schen Beobachtungen. Alle Versuche aber beziehen sich auf eine Vergleichung der Alkohol- oder Gasflamme, und es fehlen in allen drei Arbeiten die durch Zahlen genau ausgedrückten Verhältnisse des Leitungsvermögens. Es schien mir daher nicht unwichtig, über diesen Gegenstand noch einmal genaue Versuche anzustellen, und ich hoffe, dass diese Untersuchung zur Klärung der Sachlage beitragen möge.

Die Anordnung bei diesen Versuchen war folgende: Zwei gerade feine Platindrähte, deren Durchmesser 0.241 Mm. war, von gleichem Querschnitt, standen einander in der zu untersuchenden Flamme in derselben Horizontalebene gegenüber, sie waren in Holzklemmen befestigt, welche eine verticale Verschiebung und eine Näherung oder Entfernung der Enden der Platindrähte erlaubten. In einer Entfernung von etwa 3 Meter war ein Fernrohr, mit einem durch eine Mikrometerschraube verschiebbaren Fadenkreuz in derselben Horizontalebene mit den Drähten aufgestellt, wodurch die Distanz der Enden jener 2 Drähte gemessen werden konnte. Der Werth einer Schraubenumdrehung wurde bei jedem Versuche genau ermittelt, indem an Stelle der Drähte ein sorgfältig getheilter Maassstab gebracht wurde. Einer der Drähte stand mit einem Stromcommutator in Verbindung, während der andere mit einem sehr empfindlichen Spiegelgalvanometer mit gut astatischer Nadel verbunden wurde. Von diesem Galvanometer führte ein Draht zur zweiten Schraube des Commutators, dessen 3te und 4te Schraube mit den Polen einer

1) Cf. Wiedemann, Galvanismus und Electromagnetismus (2) I. p. 872. 1874.

Kette von 3 resp. 4 Bunsen'schen Bechern in Verbindung standen. Ich schaltete aus dem Grunde einen Commutator ein, um mich jederzeit davon überzeugen zu können, dass in dem Galvanometer nur der Strom von jenen Elementen wirksam war und nicht etwa auch thermoelectrische Ströme, welche aus verschiedenen Temperaturen der Electroden resultirten, oder solche, welche nach Matteucci (l. c.) aus den verschiedenen Bestandtheilen der Flamme an den Drahtenden sich ergeben, und von Wiedemann (l. c.) mit dem Namen „Flammenströme“ bezeichnet sind, störend auftreten. War nämlich keiner dieser Ströme, welche ich „secundäre“ nennen will, vorhanden, so musste der Ausschlag der Nadel beim Commutiren nach beiden Seiten gleich sein. War das nicht der Fall, so verschob ich die Drähte in der Flamme bis zum vollständigen Verschwinden der secundären Ströme, oder, wenn die Ausschläge nahezu gleich waren, so nahm ich das arithmetische Mittel beider zur weiteren Berechnung.

Ehe die Versuche so unternommen wurden, bestimmte ich nach der Ohm'schen Methode mit Hilfe eines Widerstandssatzes von engen, mit einprocentigem Zinkvitriol gefüllten Glasröhren, deren Weite durch einen gewogenen Quecksilberfaden calibrirt war, und deren Widerstand nach der von Beetz¹⁾ angegebenen Formel in Siemens'schen Widerstandseinheiten berechnet wurde, die Constante des angewandten Galvanometers zu:

$$C = 0.000923446.$$

Schalte ich nun statt des Widerstandssatzes die Flamme ein, so ist einmal $J = C \cdot \operatorname{tg} \alpha$, wenn J die Stromstärke und α den Ablenkungswinkel der Nadel bedeutet, ferner ist nach dem Ohm'schen Gesetz $J = \frac{E}{w}$, wo E die electromotorische Kraft und w der Widerstand ist. (Der Widerstand des Multiplicators, der Elemente und der Leitung war verschwindend klein gegen den der Flamme; ich setze

1) Pogg. Ann. CXVII. p. 1. 1862.

deshalb $w =$ Widerstand der Flamme.) Daraus folgt
 $w = \frac{E}{C \cdot \operatorname{tg} \alpha}$. Um w in Siemens'schen Einheiten zu bekommen, setzte ich die electromotorische Kraft eines Bunsen'schen Elementes = 20, und erhielt dann die im Folgenden mitgetheilten Resultate.

Untersuchung mit der Flamme einer Argand'schen Lampe.

Der Hahn der Lampe wurde nur halb geöffnet, so dass die Flamme nur etwa 15 Mm. hoch war, die Drähte befanden sich etwa 3 Mm. über den feinen Oeffnungen des Brenners in dem äusseren Ring der Flamme und waren schwach rothglühend, ihre Distanz wurde zu 0.5 Mm. gemessen; ein secundärer Strom war nicht bemerkbar. Es ergab sich:

$$(1) \quad w = 69816165 \text{ S.-E.}$$

Liess ich die Distanz der Drähte unverändert, stellte aber die Flamme niedriger, so dass die Electroden in den oberen Rand des Flammenkegels tauchten, etwa 10 Mm. über den feinen Oeffnungen, wo dieselben fast weissglühend waren und ebenfalls kein secundärer Strom bemerkbar wurde, berechnete ich:

$$(2) \quad w = 16727585 \text{ S.-E.}$$

Nun führte ich der Lampe mehr Gas zu, so dass die Flamme etwa 70 Mm. hoch war; die Distanz der Drahtenden blieb dieselbe, aber ihre Höhe über dem Fuss der Flamme betrug etwa 50–60 Mm., so dass sie fast weissglühend waren; jetzt war:

$$(3) \quad w = 6860078 \text{ S.-E.}$$

Wenn dagegen bei sonst gleichen Verhältnissen die Oeffnungen des Brenners etwa 20 Mm. unter die Electroden gebracht wurden, ergab sich ein Widerstand:

$$(4) \quad w = 52155683.6 \text{ S.-E.}$$

Unter der Voraussetzung, dass der Widerstand proportional der Länge des vom Strome durchlaufenen Theils

der Flamme ist, sind diese 4 Resultate reducirt auf 1 Mm. Distanz zwischen den Drahtenden:

- | | | |
|-----|---------------------|-------|
| (1) | $w_1 = 139632330$ | S.-E. |
| (2) | $w_2 = 33455170$ | „ |
| (3) | $w_3 = 13720156$ | „ |
| (4) | $w_4 = 104311367,2$ | „ |

Bei diesen 4 Versuchen wurden 3 Bunsen'sche Elemente verwendet und damit ein Ausschlag von 3–30 Scalentheilen erhalten.

Bunsen'scher Gasbrenner.

Hiermit verliess ich die Untersuchung der Flamme einer Argand'schen Lampe und ermittelte die Leitungsfähigkeit bei einem Bunsen'schen Brenner. Bei diesem war es ganz besonders schwierig, die thermoelectrischen Ströme zu vermeiden; selbst mit unbewaffnetem Auge erkannte ich fast in allen Theilen der Flamme eine verschiedene Temperatur der Electroden, indem der eine Draht fast weissglühend war, während der andere nur bis zur Rothglühhitze erwärmt wurde. Es war daher nicht möglich, die Drahtenden in grosse Distanz zu bringen, und nur in 3 Stellungen gelang es mir, die secundären Ströme nahezu zu vermeiden; für den ersten Versuch ergab sich ein secundärer Strom beim Commutiren von 4 Scalentheilen Differenz bei Anwendung von 3 Elementen, und bei Benutzung von 4 Elementen ein solcher von 6 Scalentheilen; beim zweiten eine Differenz von 5 resp. 7 Scalentheilen und beim dritten endlich von 1 resp. 3 Scalentheilen.

Bei allen folgenden Bestimmungen sind für jede Stellung der Electroden 2 Beobachtungen gemacht mit verschiedenen electromotorischen Kräften, welche durch 3 resp. 4 Bunsen'sche Elemente geliefert wurden. Dies geschah, um zu untersuchen, ob das Ohm'sche Gesetz auch für die Gase gilt, was von Hankel¹⁾ und Hittorf bezweifelt wird. Doch ist hierbei die allergrösste Sorgfalt anzu-

1) Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. V.

wenden, um nicht secundäre Ströme zu haben und Kräfte berücksichtigen zu müssen, wie sie Hittorf (l. c. p. 227) beobachtete. Es sind daher verhältnissmässig nur wenig Beobachtungen brauchbar zur Bestimmung des Leitungswiderstandes, aber die im Folgenden mitgetheilten Versuche scheinen mir die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes zu beweisen und das Verhältniss der Leitungsfähigkeit verschiedener Flammen klarzulegen.

In dunkelbrennender Bunsen'scher Gasflamme bei vollständig geöffneten Hähnen der Zuleitung waren die Drahtenden in der Distanz 1.5 Mm. unmittelbar über dem inneren dunkeln Kegel aufgestellt, also im heissesten Theil der Flamme, und es fand sich:

	bei 3 Elementen	bei 4 Elementen
(1)	$w = 1725680$	$w = 1753995.$

Als jedoch bei sonst gleichen Verhältnissen die Drähte sich etwa 20 Mm. über dem inneren dunkeln Kegel befanden, war:

(2)	$w = 1905333$	$w = 1911805.$
-----	---------------	----------------

Wurde endlich der Zuleitungshahn der Flamme nur halb geöffnet und die Drähte in einer Distanz von 2 Mm. in die Mitte zwischen dem Gipfel der Flamme und der Spitze des inneren Kegels gebracht, so fand sich:

(3)	$w = 13718202$	$w = 13722110.$
-----	----------------	-----------------

Reducire ich alle 3 Versuche auf 1 Mm. Distanz der Electroden, so ist:

	bei 3 Elementen	bei 4 Elementen	Mittel.
(1)	$w = 1150453.3$	1162633.3	1156543.3
(2)	$w = 1270222$	1278700	1274461
(3)	$w = 6859101$	6861955	$6860078.$

Wasserstoffgasflamme.

Um Flammen zu untersuchen, deren Bestandtheile genau bekannt sind, wandte ich mich der Wasserstoffgasflamme zu. Das Wasserstoffgas wurde auf gewöhnliche

Weise durch Zersetzen des Wassers vermöge Zinkstückchen, auf welche Schwefelsäure geschüttet wurde, erhalten. Das Gas entwich aus einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre, deren Oeffnung etwa 0.5 Mm. Durchmesser hatte, unter geringem Druck. Die Drähte befanden sich in der Distanz 0.82 Mm. etwa 2 Mm. über der Oeffnung. Dabei wurde ein Widerstand berechnet:

bei 3 Bunsen'schen Elementen bei 4 Elementen

$$(1) \quad w = 41880768 \quad w = 41803462;$$

hob ich dagegen die Drähte in die Höhe von 5 Mm. über die Oeffnung, wo ihre Distanz 0.84 Mm. betrug, so war:

$$(2) \quad w = 42155680 \quad w = 42173592.$$

Erweiterte ich die Oeffnung, so dass der Durchmesser derselben etwa 1 Mm. betrug und die Flamme verhältnissmässig breit war, so beobachtete ich eine Zunahme des Leitungsvermögens; die Drahtenden waren 2.28 Mm. von einander und 3 Mm. von der Oeffnung entfernt; dann fand ich:

$$(3) \quad w = 48742067 \quad w = 48699320;$$

entfernte ich dagegen die Electroden um 4,36 Mm. von einander und brachte sie in eine Höhe von 5 Mm. über dem Fuss der Flamme, so war:

$$(4) \quad w = 83761578 \quad w = 83793242.$$

Endlich setzte ich eine mittelweite Glasröhre in den Kork der Wasserzersetzungsf flasche und beobachtete, während die Gasentwicklung schon langsamer wurde, bei einer Electroden d i s t a n z von 0.2 Mm. in einer Höhe von etwa 2 Mm. über der Oeffnung einen Widerstand von:

$$(5) \quad w = 7216770 \quad w = 7235242.$$

Nach Aufgiessen von frischer Schwefelsäure und Zufügen von neuen Zinkstückchen ergab sich bei Wiederaufsetzen der zweiten Glasröhre auf die Flasche bei einer Electroden d i s t a n z von 0.333 Mm. etwa 4 Mm. über der Oeffnung:

$$(6) \quad w = 6273700 \quad w = 6299430.$$

Der Uebersicht wegen reducire ich alle 6 Beobachtungen auf 1 Mm. Distanz der Drahtenden, dann ist:

	bei 3 Elementen	bei 4 Elementen	Mittel.
(1)	51074107	50979832	51026969
(2)	50185360	50206657	50196009
(3)	21378100	21359350	21368725
(4)	19211371	19218633	19215002
(5)	37083850	37176210	37130030
(6)	18821100	18898290	18859695.

Wasserstoffgasflamme mit eingeführten Salzen.

Jetzt brachte ich in die Wasserstoffflamme auf die von Hittorf (l. c.) beschriebene Weise andere brennbare Substanzen und es gelang mir, bei allen geprüften Substanzen die Ausschläge der Nadel sehr gut zu beobachten; nur beim Chlorcalcium misslangen meine Versuche. Diese Substanz schmilzt nämlich in der sehr heissen Wasserstoffflamme so schnell, dass sich gleich nach dem Einbringen derselben in die Flamme ein Tropfen ablöst, der die Oeffnung der Glasröhre verschliesst und so jede Untersuchung unmöglich macht. Zwischen je 2 Versuchen wurden die Electroden entweder sorgfältig ausgeglüht oder vollends durch frische Drähte von gleichem Querschnitt ersetzt, damit nicht von den früher untersuchten Salzen irgend etwas in den folgenden Flammen vorhanden sei. Bei den in folgender Tabelle enthaltenen Versuchen ist die Beobachtung vollständig gelungen. Die erste Columne enthält die Bezeichnung des Salzes oder der Lösung, welche in die Wasserstoffflamme gebracht wurde, die zweite die Höhe der Electroden über der Salzperle, resp. über dem die Lösung enthaltenden Draht = a , die dritte die Distanz der Electroden von einander = b , die vierte den Widerstand bei 3 Elementen, die fünfte denselben reducirt auf 1 Mm. Distanz der Drahtenden, die sechste den Widerstand bei 4 Elementen, die siebente denselben reducirt auf 1 Mm., die achte das arithmetische Mittel aus Columne 5 und 7,

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Salz.	α Mm.	b Mm.	w bei 3 Elementen	reducirt auf 1 Mm.	w bei 4 Elementen	reducirt auf 1 Mm.	Mittel aus 5 u. 7.	Bemerkungen.
Na	3	2	3585871	1792936	3564346	1782173	1787554	im oberen Theil der Flamme.
"	2	2.5	3781200	1512480	3787500	1515000	1513740	Mittel aus 8 ist = 1501918.
"	0.5	3.6	4332643	1203512	4328652	1202404	1202958	
Sr	3	2.2	5472125	2487330	5473600	2488000	2487665	Mittel aus 8 ist = 2295508.
"	0.5	3.8	7996200	2104270	7985239	2102431	2103351.5	
Tl	2	2.21	20953770	9481344	20946713	9476340	9478842	Mittel aus 8 ist = 9463194.
"	0.5	2	18901000	9450500	18889190	9444595	9447547	
Li Cl	3	2.3	5474125	2380054	5473270	2380113	2380083	Li Cl war im flüssigen Zustande, daher sehr schnell verflögen, ich musste also den ersten Ausschlag in Rechnung ziehen. Das Mittel aus 8 ist = 2353942.
"	1	0.86	2001350	2329480	2000462	2326120	2327800	
Cu Cl ₂	2	2.7	51953900	19242185	--	--	--	Cu Cl ₂ war ebenfalls in flüssigem Zustande, es war so flüchtig, dass eine Beobachtung sehr schwer war, auch gelang es mir nicht, mit 4 Elementen eine Beobachtung zu bekommen, da der Ausschlag gar zu unsicher war. Das Mittel aus den beiden Beobachtungen in 5 ist = 19543807.
"	1	3.5	69459000	19845429	--	--	--	
Baryt	3	2	3014580	1507290	3003524	1501762	1504526	Mittel aus 8 ist = 1457858.
"	1.5	1.6	2257490	1410931	2258320	1411450	1411190	
Kali	2	6	5472125	912020.8	5463132	910522	911271.4	Bei diesem Salze war jedenfalls am meisten Dampf in der Flamme, der Ausschlag während einer ganzen Minute constant. Das Mittel aus 8 ist = 910809.2.
"	1	2.4	2185344	910560.0	2184322	910134	910347	

und endlich die neunte Bemerkungen. Bei allen Versuchen wurde die Salzperle oder der die Lösung enthaltende Draht 2–3 Mm. über die Oeffnung der Glasröhre gebracht.

Endlich untersuchte ich noch eine Stearinkerzenflamme und fand in der Mitte derselben, wo die Drahtenden rein und schwach rothglühend waren, in einer Distanz von 1 Mm. einen Widerstand von 2227443; im oberen Theil dagegen, wo die Electroden schnell mit Russ überzogen waren, besonders der negative Pol, fand sich $w = 4094594$.

Resultate.

Fassen wir nun alle diese Versuche ins Auge, so zeigen sich die von Wiedemann (l. c.) zusammengestellten Erscheinungen bestätigt. Im allgemeinen gilt das Gesetz: „Je heisser die Flamme ist, desto besser leitet sie,“ wie aus den Versuchen mit der Argand'schen Lampe und dem Bunsen'schen Brenner hervorgeht; denn während bei jener die heisseste Stelle im oberen Rande der Flamme zu suchen ist, befindet sich beim Bunsen'schen Brenner die grösste Hitze dicht über dem inneren dunkeln Kegel. Auch bei der Wasserstofflamme bestätigt sich dies, da ist im oberen heisseren Theile die Flamme besser leitend. Doch hängt die Leitungsfähigkeit auch sehr wesentlich von der Menge des verbrennenden Gases ab; je mehr Gasmolecüle den horizontalen Querschnitt der Flamme erfüllen, um so besser leitet sie, das zeigen die Versuche mit kleiner und voller Flamme, sowohl bei der Argand'schen Lampe, wo die Unterschiede der Widerstände zwischen heller und voller Flamme an der heissesten und weniger heissen Stelle 20 resp. 34 Millionen Widerstandseinheiten betragen, wie beim Bunsen'schen Brenner, wo dieser Unterschied zwischen halber und voller Flamme etwa 5 Millionen beträgt, wie endlich bei der Wasserstofflamme, wo der Unterschied wieder etwa 30 Millionen ausmacht. Dass die grössere Hitze nicht allein die grössere Leitungsfähigkeit bedingt, beweist auch das Verhältniss des Widerstandes

der Bunsen'schen Flamme zu dem der Wasserstofflamme, ebenfalls alle Versuche, bei denen in die Wasserstofflamme Salze gebracht sind. Der Dampf dieser Salze erhöht das Leitungsvermögen der Wasserstofflamme ganz ungemein, daher denn auch in jeder Flamme die grössere oder geringere Menge jener Dämpfe einen Unterschied in dem Leitungsvermögen bedingt, indem in allen Versuchen die Flamme im oberen Theile, wo jedenfalls das Wasserstoffgas prävalirt, weniger gut leitet, wie dicht über der Salzperle, wo die Dämpfe dieses Salzes resp. der Lösung vorherrschend sind.

Nimmt man aus den verschiedenen Werthen für den Widerstand der Flammen an den heissesten und weniger heissen Stellen das Mittel, so ergibt sich folgende Reihenfolge von den am besten leitenden Gasen zu den weniger guten Leitern aufsteigend:

Flammen	w für 1 Mm.
H + Ka	910809.2
Bunsen'sche Brenner, volle Flamme	1215502
H + Ba	1457858
H + Na	1501918
Stearin (Mitte)	2227443
H + Sr	2295508
H + Li Cl	2353942
Bunsen'sche Brenner, halbe Flamme	6860078
H + Tl	9463194
H + Cu Cl ₂	19543807
H, volle Flamme	20291864 resp. (19075779)
H, mittlere Flamme	37130030
H, kleine Flamme	50611489
Argand'sche Lampe (gross)	59015762
" " (klein)	86543750

Ferner zeigen die Versuche mit 3 und 4 Bunsen'schen Elementen, dass das Ohm'sche Gesetz für die Gase auch

gilt. Es sind die Werthe für die Widerstände bei Anwendung von 4 Bechern bald grösser, bald kleiner wie die für 3 Elemente, aber sie sind verhältnissmässig überhaupt wenig von einander verschieden. Die kleinen Ungleichheiten können auch sehr wohl durch die beständige Veränderlichkeit der Flamme selbst bedingt sein, denn die Beobachtungsweise liess keine Fehler bis zu der Grösse zu. Aber ich betone es noch einmal, man muss die grösste Sorgfalt anwenden, um die von mir „secundär“ genannten Ströme zu vermeiden; tritt z. B., wenn 3 Elemente die electromotorische Kraft bilden, ein secundärer Strom auf, der beim Commutiren sofort sichtbar wird, so habe ich allerdings auch die Erscheinung beobachtet, welche Hankel (l. c. p. 72) beschreibt, dass bei 4 Elementen nämlich die Differenz der Scalenausschläge nach beiden Seiten beim Commutiren grösser wird; aber wenn bei 3 Elementen durchaus keine Differenz zu bemerken war nach dem Commutiren, so bestand auch bei 4 Elementen vollste Uebereinstimmung in den Ausschlägen. Nur wenn das der Fall war, habe ich die Beobachtung in Rechnung gezogen; daher man die geringe Anzahl von mitgetheilten Beobachtungen mit Rücksicht auf die höchst schwierige Erfüllung jener Bedingung entschuldigen wird.

Göttingen, den 31. Mai 1877.

VII. *Ueber den electrochemischen Vorgang an einer Aluminiumanode; von W. Beetz.*

(Der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wiss. mitgetheilt am 3. März 1877.)

Am Schlusse meiner (in den Münchn. Ber. 1875 p. 59 enthaltenen) Mittheilung über die galvanische Polarisation des Aluminiums hatte ich die Bemerkung ge-

macht, dass die Menge des bei der Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure an einer Aluminiumanode abgetrennten Sauerstoffes stets zu klein erscheine. Dieser Sauerstoff wird theils gasförmig abgetrennt, theils ist er in der durch Auflösung des Aluminiums entstandenen Thonerde enthalten, theils endlich in einer Oxydschicht, welche das Aluminium überzieht; denn als solche glaubte ich den äusserst schlecht leitenden Ueberzug ansehen zu müssen, welcher sich auf der Aluminiumanode bildet und dadurch die Stromstärke auf eine sehr geringe Grösse hinabdrückt. In welcher dieser drei Gestalten der Sauerstoff in grösserer Menge auftritt, hängt von den besonderen Umständen ab, unter denen die Electrolyse vor sich geht. In der ersten Zeit nach Schluss des Stromes wird vorzugsweise Aluminium aufgelöst; in dem Maasse, als sich die schlechtleitende Oxydschicht bildet, wird die Anode mehr und mehr gegen die Auflösung geschützt und tritt eine grössere Sauerstoffmenge frei auf. Ich habe eine Reihe von Electrolysen angestellt, bei welchen die Gestalt und das Gewicht der Anode, die Art der electrolysirenden Batterie und die Stromstärke, sowie die Dauer des Processes mannichfach abgeändert wurden. Die Leitungsflüssigkeit war immer im Verhältniss 1:12 verdünnte Schwefelsäure, die Kathode eine Platinplatte. Das Gewicht der Anode wurde bestimmt, dann wurde sie, in einen Kautschukpfropf eingesteckt, von unten durch einen im Boden der Zersetzungszelle befindlichen Tubulus in diese eingeführt und ein ebenfalls mit der verdünnten Säure gefülltes Eudiometerrohr darübergestürzt. Das in diesem Rohre aufgefangene Gas zeigte sich immer als reiner Sauerstoff, falls nicht, durch später zu erwähnende Umstände, auch etwas Wasserstoff entwickelt worden war. Das Gasvolumen wurde auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reducirt und daraus sein Gewicht berechnet. Die in der Lösung enthaltene Thonerde wurde durch Ammoniumcarbonat niedergeschlagen und das in ihr enthaltene Aluminium berechnet. Wiewohl die angewandten Alumi-

niumdrähte und Platten nicht eisenfrei waren, zeigte sich die Thonerde doch rein, weil in der Electrolyse das Aluminium zuerst aufgelöst wird. Nach Beendigung des Versuches war unterdess die Aluminiumanode sorgfältig abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden. Ihr Gewichtsverlust hätte gleich dem Gewichte des in der Thonerde enthaltenen Aluminiums sein sollen, es fiel aber immer zu gering aus, so dass die Differenz dieser beiden Grössen als das Gewicht des Sauerstoffes betrachtet werden musste, welcher in der das Aluminium bedeckenden grauen (auf Platten irisirenden) Schicht enthalten ist.

In den Strom war gleichzeitig ein Silbervoltmeter eingeschaltet.¹⁾ Die in dem Voltmeter niedergeschlagene Silbermenge müsste nun äquivalent sein dem in den genannten drei Gestalten auftretenden Sauerstoff. Meine früheren Versuche hatten gezeigt, dass dies nicht der Fall sei, es fehlte immer ein beträchtliches Sauerstoffquantum. Es hat sich nun aber ergeben, dass dieser Mangel Neben Umständen zuzuschreiben ist, wie aus den Zahlen der umstehenden Tabelle hervorgeht. Alle Gewichte in derselben sind in Grammen angegeben.

In den Versuchen 1 und 2 fehlen resp. 10.1 und 8.5 % von der, dem ausgeschiedenen Silber äquivalenten Sauerstoffmenge. Die Anoden bestanden hierbei einmal aus einem dünnen Draht, das andere mal aus einer schmalen Platte, beide von kleiner Oberfläche. Die Strom-

1) Als solchen bediene ich mich einer sehr bequemen Abänderung des Poggendorff'schen Silbervoltmeters. Es besteht aus einem kleinen Stativ mit Schieferfussplatte, in welchem ein Platingefäss mit Ausguss festgeklemmt ist. In diesem hängt, mit seinem breiten Rande von Ebonit aufliegend, ein poröses Porzellengefäss, das ebenso wie das Platingefäss mit Silbernitratlösung gefüllt ist. Dann wird ein dicker, spiralförmig gerollter und mittelst eines Armes am Stativ verschiebbarer Silberdraht in das Porzellengefäss gesenkt. Das auf der inneren Platinfläche niedergeschlagene Silber wird in der bekannten Weise abgewaschen, getrocknet und gewägt. Der kleine Apparat war im Kensington-Museum ausgestellt.

Batterie	1 6 Meidinger		2 6 Meidinger		3 6 Meidinger		4 6 Grove		5 10 Bunsen	
	Draht	Platte	Spirale	Spirale	Spirale	Spirale	Spirale	Spirale	Spirale	Spirale
Gestalt der Anode . . .	0.0506	0.5725	1.7230	1.9565	1.3893	1.9565	1.3893	1.9565	1.3893	1.9565
Gewicht der Anode . . .	1740	2420	1845	466	100	466	100	466	100	466
Zeit, Minuten . . .	0.1470	2.9816	3.7555	3.6213	3.2465	3.6213	3.2465	3.6213	3.2465	3.2465
Silber im Voltmeter . . .	0.013	0.188	0.311	1.168	4.837	1.168	4.837	1.168	4.837	4.837
Stromstärke . . .	0.0170	0.3690	0.3293	0.4164	0.4720	0.4164	0.4720	0.4164	0.4720	0.4720
Thonerde . . .	0.0075	0.1722	0.1538	0.1944	0.2204	0.1944	0.2204	0.1944	0.2204	0.2204
Sauerstoff in ders. . .	68.8 %	78.3 %	55.3 %	75.4 %	91.8 %	75.4 %	91.8 %	75.4 %	91.8 %	91.8 %
Aluminium in ders. . .	0.0085	0.1968	0.1755	0.2220	0.2516	0.2220	0.2516	0.2220	0.2516	0.2516
Aluminium verloren . . .	0.0080	0.1900	0.1688	0.2100	0.2458	0.2100	0.2458	0.2100	0.2458	0.2458
Sauerstoff im Oxyd . . .	0.0005	0.0068	0.0067	0.0120	0.0058	0.0120	0.0058	0.0120	0.0058	0.0058
Sauerstoff frei . . .	0.0018	0.0230	0.1028	0.0896	0.0173	0.0896	0.0173	0.0896	0.0173	0.0173
Summe des Sauerstoffes	0.0098	0.2020	0.2693	0.2460	0.2435	0.2460	0.2435	0.2460	0.2435	0.2435
Sauerstoff äquiv. Silber	0.0169	0.2209	0.2783	0.2583	0.2406	0.2583	0.2406	0.2583	0.2406	0.2406
Zu wenig Sauerstoff . . .	0.0011	0.0189	0.0150	0.0123	—	0.0123	—	0.0123	—	—

stärke J (immer nach absolutem magnetischen Maasse angegeben) war sehr klein, die Dauer der Zersetzung sehr gross, die Gasentwicklung äusserst spärlich. Bei den folgenden Versuchen vergrösserte ich die wirksame Aluminiumfläche, indem ich den Aluminiumdraht zu einer Spirale rollte. Hierdurch wurde die Sauerstoffentwicklung viel lebhafter, wenn an der Batterie nichts geändert wurde, wie in Versuch 3, bei welchem wie bei 1 und 2 zur Zersetzung 6 Meidinger-Elemente dienten; der Sauerstoffverlust wurde geringer, nämlich 5.4%. Wurde die Stromstärke aber bedeutend vermehrt, wie in Versuch 4 durch Anwendung von 6 Grove- oder in Versuch 5 von 10 Bunsen-Elementen, so verminderte sich die Menge des frei abgeschiedenen Sauerstoffes wieder, die Gesamtmenge des erhaltenen Sauerstoffes aber näherte sich immer mehr der dem Silber äquivalenten, so dass in Versuch 5 beide Mengen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen einander gleich sind.

Der Grund, weshalb bei den ersten Versuchen so viel Sauerstoff abhanden kam, liegt augenscheinlich in der spärlichen Entwicklung des gasförmigen Theiles desselben. Die kleinen Gasblasen werden lebhaft von der Leitungsflüssigkeit in der Umgebung der Anode absorbirt und entweichen zum grossen Theil in die Luft. Bei den späteren Versuchen steigen die Blasen sofort lebhafter auf, bei Anwendung starker Ströme aber erhitzt sich die Flüssigkeit so stark, dass auch die Gasabsorption nur gering sein kann. Unterbricht man den Strom auch nur auf kurze Zeit, so enthält das Gas sofort Wasserstoff, der durch die rein chemische Auflösung des Aluminiums in der heissen Säure entsteht. Man muss deshalb bei der Beendigung eines Versuches und dem Auseinandernehmen des Apparates besonders sorgfältig und schnell verfahren. Der kleine Ueberschuss, den der Versuch 5 liefert, ist wohl auch einer solchen Beimengung einer geringen Wasserstoffmenge zuzuschreiben. Auch während des Stromschlusses entwickelt sich bei zu grosser Erhitzung der

Leitungsflüssigkeit am Aluminium leicht Wasserstoff, so dass man gut thut, dieselbe kühl zu halten.

Ich glaube nach diesen Ergebnissen meiner Versuche, jeden Zweifel an der Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes bei der Electrolyse an Aluminiumelectroden als beseitigt ansehen zu dürfen.

Die schon von Buff¹⁾ beobachtete Eigenschaft des die Aluminiumanode bedeckenden Ueberzuges, dem Strom einen ungemein grossen Leitungswiderstand entgegenzusetzen, ist neuerdings wiederholentlich abermals entdeckt worden. Gleichzeitig mit meinen oben citirten Versuchen über diesen Gegenstand sind ähnliche angestellt von Ducretet,²⁾ welcher sagt, dass ein Strom durch ein Voltameter mit einer Platin- und einer Aluminiumelectrode nur in einer Richtung gehe; bei Umkehrung des Stromes höre die Zersetzung auf und fast gar keine Electricität werde hindurchgelassen. Er glaubt sogar, durch Anwendung solcher, als Ventile dienenden Voltameter das Problem des gleichzeitigen Durchganges zweier Telegramme in entgegengesetzter Richtung durch denselben Draht in der einfachsten Weise lösen zu können; wie das erreicht werden soll, ist freilich nicht angegeben. Auch Ducretet hält den schützenden Ueberzug für ein Oxyd des Aluminiums und zwar für Thonerde, die sich freilich wohl in der Säure lösen dürfte. Eine Isolirung des Ueberzuges will nicht gelingen. Bei lange fortgesetzter Electrolyse trübt sich wohl die Leitungsflüssigkeit, und man kann eine kleine Menge des sich loslösenden Beschlages in sehr feinem Pulverzustande auf einem Filtrum sammeln. Die Menge betrug in meinen Versuchen nie mehr als einige Milligramm. Trotz sorgfältigsten Waschens mit heissem Wasser behielt ich auf dem Filtrum immer eine Substanz, welche vor dem Löthrohr auf Thonerde reagirte, während

1) Liebig Ann. CII. p. 296.

2) C. R. LXXX. p. 280 und Sillim. J. (3) IX. p. 467, aus J. d. Phys. IV. p. 84.

ich niemals Silicium darin nachzuweisen vermochte. Ich glaube daher ebenfalls, den Ueberzug bestimmt für ein Aluminiumoxyd halten zu müssen, um so mehr, als die siliciumreichsten, wie die reinsten Aluminiumsorten sich in Bezug auf die beschriebenen electrolytischen Vorgänge ganz gleich verhielten. Ganz siliciumfreies Aluminium mir zu verschaffen, ist mir freilich nicht gelungen, und dies ist die Hauptursache, weshalb ich diese zur Ergänzung meiner früheren Mittheilung dienende Notiz derselben so spät folgen lasse.

VIII. *Weitere Versuche über die galvanische Ausdehnung; von Dr. Franz Exner.*

(Ausgeführt im physikalischen Cabinet der Wiener Universität. Aus den Sitzber. d. k. k. Wien. Akad. d. Wiss. 8. März 1877, mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

Wenn ein electricer Strom einen metallischen Leiter durchfließt, so soll nach Edlund die Verlängerung, welche er dadurch erleidet, grösser sein als die durch die gleichzeitig auftretende Erwärmung bedingte wäre; diese galvanische Ausdehnung hat Edlund in seiner Arbeit: „Experimenteller Beweis, dass der galvanische Strom unabhängig von der entwickelten Wärme feste Körper ausdehnt“,¹⁾ nachzuweisen gesucht auf eine Weise, die mir und auch anderen²⁾ nicht ganz einwurfsfrei zu sein schien. Ich habe deshalb die diesbezüglichen Versuche in einer Weise angestellt,³⁾ die es gestattete, die durch den Strom im Leiter erzeugte Wärme von demselben abzuleiten und so

1) Pogg. Ann. CXXIX u. CXXXI.

2) Wiedemann, Galv. (2) I p. 961.

3) Wien. Ber. LXXI. Pogg. Ann. Ergbd. VII.

die beiden Erscheinungen zu trennen; dabei stellte sich heraus, dass „unabhängig von der entwickelten Wärme“ keinerlei Ausdehnung des Drahtes durch den hindurchfließenden Strom constatirt werden konnte.

In einer jüngst erschienenen Abhandlung¹⁾ hat nun Edlund seiner galvanischen Ausdehnung eine andere Deutung gegeben und sie dadurch mit meinen Versuchen in Uebereinstimmung gebracht; es soll der galvanische Strom nicht mehr unabhängig von der entwickelten Wärme die Verlängerung des Leiters erzeugen, sondern diese Verlängerung soll das Resultat einer Polarisation sein, die die schon vorhandenen Wärmeschwingungen von seiten des galvanischen Stromes erfahren und welche sie zwingt, ihre sonst ganz variablen Schwingungsrichtungen sämmtlich in die Richtung des Stromes, also die Längsrichtung des durchflossenen Drahtes, zu verlegen; dadurch, dass nun alle Schwingungen in dieser einen Richtung erfolgen, soll denn auch die Verlängerung dieser Richtung beträchtlicher sein als bei gewöhnlicher Erwärmung des Leiters zu gleicher Temperatur, wo dann die einzelnen Wärmeschwingungen nach allen möglichen Richtungen erfolgen.

Mit dieser Auffassung der galvanischen Ausdehnung stehen meine früheren Versuche allerdings in Uebereinstimmung; allein, wie gesagt, die Resultate, welche Edlund erhielt — und noch weniger die von Streintz²⁾ — scheinen mir nicht zwingend genug, um zur Annahme einer derartigen polarisirenden Wirkung des Stromes auf die Wärme zu schreiten, und ich hielt es nicht für überflüssig, die Versuche über diesen Gegenstand mit einer Methode wiederaufzunehmen, die weniger Schwierigkeiten bietet als die Edlund's und bei welcher die im Leiter entwickelte Wärme demselben nicht entzogen wird.

Was die oben citirten Resultate von Streintz anbelangt, so sind dieselben keineswegs maassgebend, weil die

1) Pogg. Ann. CLVIII.

2) Pogg. Ann. CL.

Methode, nach welcher sie gewonnen wurden, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung dargethan, durchaus nicht geeignet ist zur Bestimmung so kleiner Grössen, wie die der galvanischen Ausdehnung, wenigstens nach den Versuchen Edlund's sein müssten; es stimmen auch dem entsprechend die von beiden Beobachtern erhaltenen Werthe derselben quantitativ nicht überein, denn, während bei Edlund die galvanische Ausdehnung 2.8—6.5% der durch die gleichzeitige Erwärmung bedingten Verlängerung beträgt, erreicht dieser Werth bei Streintz bei Platin die Höhe von 25.5%, bei Eisen sogar 27.3%, eine Grösse, die, wenn sie wirklich existirte, den bisherigen Beobachtern der beim galvanischen Strome auftretenden Erscheinungen schwerlich entgangen wäre. Die Einwände, welche Wiedemann¹⁾ sehr mit Recht gegen die Streintz'sche Methode erhebt, sucht Edlund zwar in seiner letzten diesbezüglichen Arbeit durch Rechnung zu beseitigen, die nachfolgenden Versuche werden jedoch zeigen, dass die Resultate Streintz's nichtsdestoweniger falsch und die Edlund's zum mindesten zweifelhaft sind.

Die Methode, nach welcher bei den nachfolgenden Versuchen verfahren wurde, war im Principe eine der schon von Edlund angewendeten; der zu untersuchende Draht wird mittelst eines galvanischen Stromes geheizt, bis er sich im stationären Zustande befindet, dann wird seine Länge, resp. Verlängerung und gleichzeitig sein Widerstand gemessen; darauf wird derselbe nach vorangegangener Abkühlung zur ursprünglichen Temperatur durch äusserliche Erwärmung auf denselben Widerstand gebracht, den er vorher bei Durchgang des Stromes hatte, und abermals seine Verlängerung gemessen. Diese letztere sollte nun nach Edlund und Streintz — da der Draht in beiden Fällen gleichen Widerstand, also auch gleiche Temperatur hatte — geringer ausfallen als die erst beobachtete, und zwar nach Streintz bis zu 27%.

1) Wiedemann, Galv. (2) IIb. p. 704.

Um den Widerstand des Drahtes zu messen, wenn er durch einen Strom erhitzt wird, hat Edlund eine Pendelvorrichtung in Anwendung gebracht, die gestattete, den Hauptstrom zu unterbrechen und kurze Zeit darauf einen zur Widerstandsbestimmung dienenden Strom durch den noch erwärmten Draht zu schicken; es ist natürlich, dass die verschiedenen Correctionen, welche bei dieser Anordnung des Versuches wegen der Abkühlung und Zusammenziehung des Drahtes in der Zeit, die zwischen dem Oeffnen des ersten und Schliessen des zweiten Stromes verfließt, in Rechnung gebracht werden müssen, sowie die in so kurzer Zeit auszuführende Widerstandsbestimmung selbst die Sicherheit der Resultate wesentlich beeinflussen müssen.

Um diesen Uebelständen vorzubeugen, habe ich es vorgezogen, die Widerstandsbestimmung durch den erwärmenden Strom selbst auszuführen, wobei man, während der Draht auf seinem stationären Zustande beharrt, vollkommen Musse hat, diese Bestimmung mit aller Sorgfalt vorzunehmen. Es ist dazu nur erforderlich, dass der verwendete Strom für die Dauer von etwa 5—6 Minuten — und länger währte die Widerstandsbestimmung niemals — eine constante Intensität behält, was jedoch bei Anwendung eines Bunsen'schen Elementes in für den vorliegenden Zweck übrigens ausreichendem Grade zu erlangen war, und ich brauchte wohl nicht zu erwähnen, dass bei sämtlichen Versuchen eine Controle dieser Constanz bezüglich der ganzen Versuchsdauer eingeführt war.

Die Versuche, deren Resultate im Nachfolgenden mitgetheilt sind, hatten demnach die folgende Anordnung:

Der zur Untersuchung genommene Metalldraht¹⁾ hing durch Gewichte gespannt, vertical und central in einer 10 Mm. weiten Metallröhre, die von einer zweiten weiteren (80 Mm.) umgeben war; unten und oben war die innere Röhre durch einen leichten Baumwollpfropfen gegen Luft-

1) Die Dicke der verschiedenen Drähte variierte von 0.1—0.2 Mm., die Länge war circa 600 Mm.

strömungen geschützt. Der galvanische Strom, von einem Bunsen'schen Elemente kommend — nur bei Anwendung des feinsten Platindrahtes, wo der Widerstand schon ein beträchtlicher war, wurden zwei Elemente angewendet — konnte durch den Versuchsdraht und gleichzeitig durch ein Galvanometer geschickt werden, das mit Spiegelablesung und verschiebbarer Rolle — für verschiedene Intensitäten — versehen war. Die sämtlichen Zuleitungen waren aus sehr dickem Kupferdraht, ihr Widerstand war für die Versuche zu vernachlässigen. Durch eine einfache Quecksilberumschaltung konnte dann an Stelle des Versuchsdrahtes ein beliebiger Widerstand in den Stromkreis eingefügt werden, in dem das Galvanometer natürlich ungeändert verblieb; ebenso konnte an Stelle des ersten durch nochmalige Umschaltung ein zweiter Widerstand verwendet werden. Sind diese beiden Widerstände bekannt, so genügen die drei Intensitätsbestimmungen am Galvanometer zur Berechnung des Widerstandes, den der Versuchsdraht während des Durchganges des Stromes besass. Dabei ist natürlich eine nothwendige Bedingung, dass die beiden Vergleichswiderstände selbst durch den Strom nicht so weit erwärmt werden, dass sich dadurch ihr Widerstand in merklicher Weise ändert. Zu dem Zwecke waren alle Vergleichswiderstände aus 1 Mm. dickem Neusilberdraht gewählt, einem Materiale, das bekanntlich seinen Widerstand nur äusserst wenig mit der Temperatur ändert. Wenn man auch bei der Dicke von 1 Mm. und den verhältnissmässig schwachen Strömen keine Aenderung in ihrem Widerstande erwarten durfte, so habe ich es doch vorgezogen, mich noch speciell hiervon zu überzeugen. Es geschah dies auf die Weise, dass ein Stück 1 Mm. dicken Neusilberdrahtes in derselben Weise in den Stromkreis eingefügt wurde, wie sonst die Versuchsdrähte, dann wurde ein Strom, der nahezu die dreifache Intensität der stärksten sonst verwendeten hatte, durch ihn und das Galvanometer geschickt und gleichzeitig seine Verlängerung infolge Erwärmung durch diesen Strom gemessen. Diese Verlänge-

rung, die, wie auch bei den anderen Versuchsdrähten mittelst Spiegelablesung bestimmt wurde, betrug einen Scalentheil, während die der Versuchsdrähte bei den folgenden Versuchen 70—160 Scalentheile betrug. Diese Erwärmung bis zur Verlängerung von einem Scalentheile hat aber auf den Widerstand des Neusilberdrahtes noch gar keinen Einfluss, denn wurde dessen Widerstand mittelst eines Siemens'schen Universal-Galvanometers — das in gleicher Weise auch bei den folgenden Versuchen diente — bestimmt, so zeigte es sich, dass man durch äusserliche Erwärmung den Neusilberdraht um funfzehn Scalentheile und mehr verlängern konnte, ohne dass das sehr empfindliche Siemens'sche Instrument eine Aenderung in dessen Widerstande anzeigte. Es ist also ausser Zweifel, dass die Vergleichswiderstände unter den vorliegenden Versuchsbedingungen als constant anzusehen sind.

Ist demnach die Stromintensität des Elementes für sich während der Versuchsdauer constant — und das war durchweg der Fall — so genügen die drei Ausschläge des Galvanometers, wenn einmal der Versuchsdraht und dann nach einander die beiden Vergleichswiderstände eingeschaltet sind, zur Berechnung des Widerstandes des Drahtes während seiner Erwärmung.

Die Galvanometerausschläge wurden mit dem Fernrohr an einer 3 M. vom Spiegel entfernten Scala abgelesen und sind demnach direct den Stromstärken proportional zu setzen.

Bezeichnet nun x den zu findenden Widerstand des Drahtes, W den des Elementes, R und R' , die beiden Vergleichswiderstände, so liefert die Beobachtung, wenn R eingeschaltet ist:

$$J = k \cdot \frac{E}{W + R},$$

wobei J den zugehörigen Galvanometerausschlag, E die electromotorische Kraft des Elementes und k eine Constante bedeutet.

Die zweite Ablesung gibt:

$$J_1 = k \cdot \frac{E}{W + R_1}$$

und die dritte bei Einschaltung des Versuchsdrahtes:

$$J_{11} = k \cdot \frac{E}{W + x}$$

Aus diesen drei Gleichungen bestimmt sich:

$$x = \frac{J_1}{J_{11}} \cdot R_1 + \frac{J_1 \cdot R_1 - J_{11} \cdot R_1}{J_1 - J_{11}} \cdot \frac{J_1 - J_{11}}{J_{11}}$$

Während nun der Draht durch den Strom auf seinem stationären Zustande und dem Widerstande x gehalten wird, bestimmt man gleichzeitig an einer zweiten Spiegelablesung, die mit seinem unteren Ende in Verbindung ist, seine Verlängerung. Bei der getroffenen Aufhängung des Drahtes war dessen Zustand während der Beobachtung wirklich ein stationärer, die Verlängerung änderte sich niemals um eine merkliche Grösse.

Ist diese Bestimmung gemacht, dann lässt man den Draht abkühlen bis zur ursprünglichen Temperatur und Länge, schaltet Element und Galvanometer aus dem Stromkreise aus und ersetzt dieselben durch eine Siemens'sche Widerstandsbusssole und ein sehr schwaches Element, das zwar vollkommen ausreicht, die Widerstandsbestimmung des Drahtes vorzunehmen, aber ihn selbst nicht merklich erwärmt. Dass die Bedingung erfüllt ist, erkennt man leicht daran, dass der Draht, der ohne jede Aenderung in seiner Aufhängung verbleibt, beim Durchleiten des Stromes keine irgend merkliche Verlängerung erfährt. Dieser Bedingung war in allen Versuchen genügt.

Wenn dergestalt der Versuchsdraht in den Kreis des Siemens'schen Widerstandsmessers eingeschaltet ist, stellt man den verschiebbaren Contact an letzterem Instrumente auf jenen Scalentheil der Theilung, auf welchem er stehen müsste, damit die Nadel des Instrumentes auf Null steht, wenn der zu messende Widerstand den Werth $= x$ hat. Dieser Theilstrich der Einstellung lässt sich, da x aus den

vorhergehenden Beobachtungen bekannt ist, aus der dem Instrumente beigegebenen Tabelle jederzeit leicht entnehmen.

Ist diese Einstellung gemacht, so wird mittelst eines Bunsen'schen Brenners die äussere, den Draht umgebende Metallröhre durch Bestreichen mit der Flamme allmählich erwärmt; man bemerkt dann eine langsam und vollkommen stetig zunehmende Verlängerung des Drahtes, deren Anwachsen man je nach der Art des Erwärmens vollkommen reguliren kann. Diese Methode zu erwärmen ist sehr bequem und praktisch, weil in Folge des Luftmantels, der sich zwischen beiden Metallröhren befindet, die dem Drahte zugeführte Wärme vollkommen continuirlich und gleichmässig wächst. Hat man seit Beginn der Erwärmung den Strom geschlossen, also den Widerstandsmesser in Thätigkeit gesetzt, so zeigt die Nadel anfänglich natürlich einen Ausschlag, da das Instrument auf den Widerstand x eingestellt ist, der Draht aber bei gewöhnlicher Temperatur einen kleineren Widerstand hat. Je mehr aber die Erwärmung fortschreitet, um so mehr nähert sich die Nadel ihrer Ruhelage und wird dieselbe passiren, um in einen entgegengesetzten Ausschlag überzugehen, sobald der Draht den Widerstand x besitzt. In diesem Momente hat er aber auch dieselbe Temperatur als früher, wo er durch den galvanischen Strom bis zu gleichem Widerstande x erwärmt wurde. Um die Frage nach der galvanischen Ausdehnung zu lösen, ist es demnach nur nöthig, in dem Momente, wo die Nadel ihre Ruhelage passirt, die Verlängerung des Drahtes abzulesen und dieselbe mit der früher beobachteten zu vergleichen.

Nach Edlund und Streintz müsste die zweite Ablesung einen kleineren Werth ergeben als die erstere, die Differenz beider wäre die galvanische Ausdehnung.

Die ausserordentliche Empfindlichkeit des Siemens'schen Universalinstrumentes lässt bei dieser zweiten Beobachtung eine grosse Genauigkeit zu, um so mehr als man durch die allmähliche Verkleinerung des Nadelausschlages

auf den kritischen Moment vorbereitet ist. Merkt man, dass die Erwärmung eine bald genügende ist — dass die Nadel noch einen Ausschlag von etwa 2—3 Theilstrichen macht — so unterbricht man dieselbe; die der äusseren Metallröhre mitgetheilte Wärme reicht dann aus, den Draht ganz langsam um den noch fehlenden Rest zu erwärmen und die Nadel über die Gleichgewichtslage wegzutreiben. In dem Momente, wo die Nadel auf Null steht, in der Brücke des Instrumentes also kein Strom circulirt, wird die Verlängerung des Drahtes abgelesen, sein Widerstand ist dann gleich x . Sich selbst überlassen, wird, wenn die Erwärmung der Röhre eine passende war, und das ist jederzeit leicht zu erreichen, der Draht noch etwas zu viel sich ausdehnen und die Galvanometernadel einen kleinen Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite ausführen, der Widerstand also schon grösser als x sein. Durch die alsbald eintretende Abkühlung sinkt letzterer jedoch wieder, sowie die Verlängerung und die Nadel wird zum zweiten Male ihre Ruhelage passiren, in welchem Momente die Verlängerung abermals notirt wird.

Auf diese Weise erhält man eine Controlbeobachtung, die bei Ausführung der Versuche stets noch einmal wiederholt wurde, so dass die entsprechende Bestimmung eigentlich viermal gemacht wurde. Die nachfolgenden Beobachtungen werden zeigen, dass die so erhaltenen Zahlen stets sehr gut miteinander übereinstimmten. Dass der Strom, welcher behufs der Widerstandsbestimmung während der äusserlichen Erwärmung des Drahtes durch denselben geschickt wurde, nicht etwa durch Polarisation der schon vorhandenen Wärmeschwingungen die Verlängerung desselben vermehrte, beweist der Umstand, dass auch beim Maximum der Erwärmung durch Schliessung des Stromes sich die Verlängerung absolut nicht änderte.

Ich gehe nun an die Mittheilung der Beobachtungen, wobei ich mir die Bemerkung erlaube, dass die hier angeführten Versuche nicht etwa eine Auswahl umfassen, sondern ich theile alle überhaupt erhaltenen Resultate im

Folgenden mit, ein Umstand, der für die Beurtheilung der Brauchbarkeit einer Methode nicht ohne Einfluss ist.

I. Platin, hart.

I. Der untersuchte Draht hatte bei gewöhnlicher Temperatur einen Widerstand gleich 15.27.¹⁾ Da das zur Intensitätsmessung verwendete Spiegelgalvanometer eine nur ungenügende Dämpfung besass, so wurde der Ausschlag jeweilig durch Beobachtung der Schwingungsbogen bestimmt. Der Nullpunkt des Galvanometers wurde vor und nach jeder Beobachtung abgelesen, er zeigte sich sehr constant.

Im Nachfolgenden steht vor jeder Beobachtungsreihe, die einen Ausschlag ergibt, der Widerstand, der während derselben in den Stromkreis eingeschaltet war; der zu findende Widerstand des Versuchsdrahtes ist dabei immer mit x , der der beiden Vergleichswiderstände mit R und R , bezeichnet. Diese drei Bestimmungen sollen durch die Buchstaben A, B, C , die Bestimmung der Verlängerung durch den Strom mit D , die der Verlängerung durch Erwärmung mit E bezeichnet werden.

A. Widerstand $R = 15.00$. Nullpunkt des Galvanometers vor- und nachher = 702.5.

Ausschläge	774	846	779	841	783	838	787	834
		790	831	793	828.			

Ruhelage	811.2	811.2	811.0	811.2	811.5	811.5	811.2
		811.2	811.2	811.2.			

Mittel = 811.2.

Der Ausschlag war somit bei Einschaltung von:

$$R = 811.2 - 702.5 = 108.7,$$

oder unter Beibehaltung der oben bei Aufstellung der Formel für x angenommenen Bezeichnung ist

$$J = 108.7.$$

1) Die Widerstände sind im Folgenden immer in Siemens'schen Einheiten angegeben.

B. Darauf wurde der Widerstand R , = 30.00 eingeschaltet. Nullpunkt vor- und nachher 702.5.

Ausschläge 736 786 739 783 742 780 745 777

Ruhelage 761.7 761.7 761.7 761.7 761.7 761.7

Mittel = 761.7. Daraus J , = 59.2.

C. Widerstand = x (Versuchsdraht). Nullpunkt vor- und nachher 702.5.

Ausschläge 771 825 774 822 777 819 780 816]

Ruhelage 798.7 798.7 798.7 798.7 798.7 798.7

Mittel = 798.7. Daraus J , = 96.2.

D. Bei Zimmertemperatur, also normaler Länge des Drahtes, stand das Fadenkreuz im Fernrohre immer auf 700 der Scala. Unter Δ ist im Nachfolgenden immer die Verlängerung in Scalentheilen verstanden, die der Draht durch den Strom während der vorhergehenden Intensitätsbestimmung (C) erfuhr.

Nullpunkt = 700, Ausschlag = 770, Also Δ = 70.

Ich will hier ein- für allemal erwähnen, dass der Ausschlag, der die Verlängerung des Drahtes angibt, während der ganzen Intensitätsbestimmung (C) stets constant war.

Aus den Beobachtungen A , B und C ergibt sich nach der oben mitgetheilten Formel:

$$x = 17.43.$$

Durch die Erwärmung des Stromes hatte der Widerstand des Platindrahtes somit um 2.16 zugenommen.

E. Es wurde nun der erwärmende Strom unterbrochen und in der oben beschriebenen Weise das Siemens'sche Widerstandsinstrument und das zur Widerstandsbestimmung dienende schwache Element mit dem Drahte verbunden; die äussere Metallröhre um den Draht wurde erwärmt, nachdem zuvor der verschiebbare Contact des Instrumentes auf die dem Widerstande 17.43 entsprechende Stelle der Theilung eingestellt war. Diese Manipulation soll im Folgenden bezeichnet werden durch:

$$\text{Einstellung} = x = 17.43.$$

Die folgenden Zahlen sind die Verlängerungen des

Drahtes in den Momenten, wo die Galvanometernadel ihre Ruhelage passirt, der erwärmte Draht also den eingestellten Widerstand x besitzt.

Es wurden immer vier Ablesungen, zwei bei Erwärmung und zwei bei Abkühlung, gemacht.

Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 770.5 771.0. Abkühlung 771.0 770.5.

Die beobachtete Verlängerung Δ , = 70.7 im Mittel aus diesen vier Beobachtungen.

Das Ergebniss dieses Versuches ist somit das folgende: Bei Erwärmung durch den galvanischen Strom bis zu einem bestimmten Widerstande verlängerte sich der Draht um $\Delta = 70$; bei äusserlicher Erwärmung bis zu gleichem Widerstande betrug die Verlängerung Δ , = 70.7. Die galvanische Ausdehnung δ wäre demnach gleich $\Delta - \Delta$, = -0.7 gewesen oder $\delta = -1\%$ der Wärmeausdehnung.

II. Die Stärke des bei dem vorhergehenden Versuche dienenden Stromes wurde vermindert.

A. Widerstand $R = 15.0$. Nullpunkt vor- und nachher 712.0.

Ausschl. 779.5 789.0 780.0 788.5 780.5 788.0 781.0 787.5

Ruhel. 784.4 784.4 784.4 784.4 784.4 784.4 784.4

Mittel = 784.4. $J = 72.4$.

B. Widerstand R , = 30.0. Nullpunkt vor- und nachher 713.0.

Ausschl. 752.0 753.5 752.0 753.5 752.0 753.5 752.0

Ruhelage 752.7 752.7 752.7 752.7 752.7

Mittel = 752.7. J , = 39.7.

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 712.0.

Ausschläge 785.5 776.5 783.0 777.0 782.5 777.5

Ruhelage 779.9 779.9 779.9 779.9

Mittel = 779.9. J , = 67.9.

D. Bestimmung der Verlängerung des Drahtes durch den Strom.

Nullpunkt = 700. Ausschlag = 734. $\Delta = 34$.

In diesem stationären Zustande hatte der Draht nach den Beobachtungen A, B, C den Widerstand $x = 16.21$.

E. Aeusserliche Erwärmung. Einstellung $x = 16.21$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 733.5 734.5 Abkühlung 734.0 734.5
Mittel = 734.1. Δ , = 34.1.

Das Resultat dieses zweiten Versuches ist somit: die galvanische Ausdehnung $\delta = \Delta - \Delta_1 = -0.1$ oder $\delta = -0.3\%$ der Wärmeausdehnung.

III. Die Intensität des Stromes verstärkt.

A. Widerstand $R = 15.0$. Nullpunkt vor- und nachher 714.5.

Ausschl. 862.0 844.5 861.0 845.5 860.0 846.5 859.0 847.5
Ruhelage 853.0 853.0 853.0 853.0 853.0 853.0 853.0
Mittel = 853.0. $J = 138.5$.

B. Widerstand $R_1 = 30.0$. Nullpunkt vor- und nachher 715.0.

Ausschl. 788.5 793.2 789.0 793.0 789.0 793.0 789.5 792.7
Ruhelage 791.0 791.0 791.0 791.0 791.1 791.1
Mittel = 791.0. $J_1 = 76.0$.

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 715.5.

Ausschl. 836.5 826.0 836.0 826.8 835.2 827.2 835.0
Ruhelage 831.1 831.1 831.2 831.1 831.1
Mittel = 831.1. $J_2 = 115.6$.

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 810.5. $\Delta = 110.5$.
Aus A, B und C folgt $x = 18.61$.

E. Einstellung = $x = 18.61$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 813.0 812.0 812.5
Abkühlung 813.0 812.0 812.5
Mittel = 812.5. $\Delta_1 = 112.5$.

Das Resultat dieses Versuches ist somit $\delta = \Delta - \Delta_1 = -2.5$ oder $\delta = -2.3\%$ der Wärmeausdehnung.

II. Kupfer, hart.

I. Bei Zimmertemperatur war der Widerstand des Drahtes = 0.98.

A. Widerstand $R = 1.0$. Nullpunkt vor- und nachher 717.0.

Ausschl.	775.0	771.2	774.8	771.5	774.8	771.8	774.5
Ruhelage	773.1	773.1	773.2	773.2	773.2	773.2	
Mittel	= 773.2. $J = 56.2$.						

B. Widerstand $R, = 2.0$. Nullpunkt vor- und nachher 717.0.

Ausschl.	757.8	763.8	758.0	763.5	758.2	763.2	758.5	763.0
Ruhelage	760.8	760.8	760.8	760.8	760.8	760.8	760.8	
Mittel	= 760.8. $J, = 43.8$.							

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 717.0.

Ausschl.	777.0	767.5	776.5	768.0	776.0	768.5	775.5	769.0
Ruhelage	772.1	772.1	772.1	772.1	772.1	772.1	772.1	
Mittel	= 772.1. $J,, = 55.1$.							

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 774. $\Delta = 74$.

Aus A, B und C folgt $x = 1.07$.

E. Einstellung = $x = 1.07$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung	775	775	Abkühlung	775	774
Mittel	= 774.8. $\Delta, = 74.8$.				

Die galvanische Ausdehnung dieses Kupferdrahtes ist somit $\delta = \Delta - \Delta,,$ $\delta = -0.8$ oder $\delta = -1.0\%$ der Wärmeausdehnung.

II. Die Intensität des Stromes wurde verstärkt.

A. Widerstand $R = 0.5$. Nullpunkt vor- u. nachher 713.7.

Ausschläge	806.0	805.5	806.0	805.5	806.0	805.5
Ruhelage	805.8	805.8	805.8	805.8	805.8	
Mittel	= 805.8. $J = 92.1$.					

B. Widerstand $R, = 1.0$. Nullpunkt vor- und nachher 714.2.

Ausschläge	794.2	792.8	794.2	792.8	794.0	793.0
Ruhelage	793.5	793.5	793.5	793.5	793.5	
Mittel	= 793.5. $J, = 79.3$.					

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 713.7.
 Ausschl. 787.0 792.0 787.0 791.8 787.2 791.5 787.5 791.2
 Ruhelage 789.5 789.5 789.5 789.5 789.4 789.4
 Mittel = 789.5. $J_{,,} = 75.8$.

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 868. $\Delta = 168$.
 Aus A, B und C folgt $x = 1.17$.

E. Einstellung = $x = 1.17$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 871 870 Abkühlung 871 871
 Mittel 870.8. $\Delta_1 = 170.8$.

Daraus $\delta = \Delta - \Delta_1 = -2.8$ oder $\delta = -1.6\%$ der Wärmeausdehnung.

III. Strom geschwächt.

A. Widerstand $R = 0.5$. Nullpunkt vor- und nachher 712.5.

Ausschläge 775.0 773.0 775.0 773.0 775.0 773.2
 774.8 773.2 774.8
 Ruhelage 774.0 774.0 774.0 774.0 774.0 774.0 774.0
 Mittel = 774.0. $J = 61.5$.

B. Widerstand $R_1 = 1.0$. Nullpunkt vor- und nachher 712.5.

Ausschl. 764.8 766.8 764.8 766.5 765.0 766.5 765.0 766.5
 Ruhelage 765.8 765.7 765.7 765.7 765.7 765.7
 Mittel = 765.7. $J_1 = 53.2$.

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 712.5.
 Ausschl. 765.5 764.0 765.0 764.0 765.0 764.0 765.0 764.0
 Ruhelage 764.6 764.5 764.5 764.5 764.5 764.5
 Mittel = 764.5. $J_{,,} = 52.0$.

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 776. $\Delta = 76$.
 Aus A, B und C folgt $x = 1.08$.

E. Einstellung = $x = 1.08$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 777.0 776.5 Abkühlung 777.0 776.5
 Mittel = 776.8. $\Delta_1 = 76.8$.

Somit $\delta = \Delta - \Delta_1 = -0.8$ oder die galvanische Ausdehnung $\delta = -1.0\%$ der Wärmeausdehnung.

III. Eisen, weich.

Bei Zimmertemperatur hatte der Eisendraht einen Widerstand = 1.35.

I. A. Widerstand $R = 1.0$. Nullpunkt vor- und nachher 709.5.

Ausschläge	791.0	790.0	791.0	790.0	791.0	790.0
Ruhelage	790.5	790.5	790.5	790.5	790.5	790.5

Mittel = 790.5. $J = 81.0$.

B. Widerstand $R, = 1.5$. Nullpunkt vor- und nachher 709.5.

Ausschläge	780.2	782.0	780.5	781.8	780.5	781.8
Ruhelage	781.1	781.2	781.2	781.2	781.2	781.2

Mittel = 781.2. $J, = 71.7$.

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 709.5. Ausschl. 777.8 771.8 777.2 772.0 777.0 772.2 776.8 772.5

Ruhelage	774.6	774.5	774.5	774.5	774.5	774.5
----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Mittel = 774.5. $J,, = 65.0$.

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 832. $\Delta = 132$.
Aus A, B und C folgt $x = 1.95$.

E. Einstellung = $x = 1.95$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung	835	834	Abkühlung	834	835
-----------	-----	-----	-----------	-----	-----

Mittel = 834.5. $\Delta, = 134.5$.

Somit $\delta = \Delta - \Delta, = -2.5$, die galvanische Ausdehnung somit $\delta = -1.8\%$ der Wärmeausdehnung.

II. Intensität des Stromes geschwächt.

A. Widerstand $R = 1.0$. Nullpunkt vor- und nachher 709.0.

Ausschläge	765.0	764.2	765.0	764.2	765.0	764.2
Ruhelage	764.6	764.6	764.6	764.6	764.6	764.6

Mittel = 764.6. $J = 55.6$.

B. Widerstand $R, = 1.5$. Nullpunkt vor- und nachher 708.0.

Ausschl. 756.0 758.0 756.2 758.0 756.2 758.0 756.2 757.8

Ruhelage	757.0	757.1	757.1	757.1	757.1	757.1
----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Mittel = 757.1. $J, = 49.1$.

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 709.0.
 Ausschläge 758.5 757.0 758.5 757.0 758.2 757.2
 758.2 757.2 758.2
 Ruhelage 757.7 757.7 757.7 757.6 757.7 757.7 757.7
 Mittel = 757.7. $J_{,,} = 48.7$.

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 760. $\Delta = 60.0$.
 Aus A, B und C folgt $x = 1.54$.

E. Einstellung = $x = 1.54$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 758 759 Abkühlung 758 758
 Mittel = 758.2. $\Delta, = 58.2$.

Somit $\delta = \Delta - \Delta, = 1.8$ oder die galvanische Ausdehnung $\delta = 3.0\%$ der Wärmeausdehnung.

IV. Stahl, hart.

Bei Zimmertemperatur war der Widerstand des Stahldrahtes = 1.94.

A. Widerstand $R = 1.0$. Nullpunkt vor- und nachher 697.5.

Ausschläge 767.0 766.0 767.0 766.0 767.0
 Ruhelage 766.5 766.5 766.5
 Mittel = 766.5. $J = 69.0$.

B. Widerstand $R, = 1.5$. Nullpunkt vor- und nachher 797.5.

Ausschläge 758.5 757.5 758.5 757.5 758.5 757.5
 Ruhelage 758.0 758.0 758.0 758.0
 Mittel = 758.0. $J, = 60.5$.

C. Widerstand = x . Nullpunkt vor- u. nachher 695.5.
 Ausschläge 745.8 743.8 745.8 743.8 745.8 743.8
 Ruhelage 744.8 744.8 744.8 744.8
 Mittel = 744.8. $J_{,,} = 49.3$.

D. Nullpunkt = 700. Ausschlag = 812. $\Delta = 112.0$.
 Aus A, B und C folgt $x = 2.42$.

E. Einstellung = $x = 2.42$. Nullpunkt vor- und nachher 700.

Erwärmung 810 810 Abkühlung 810 810
 Mittel = 810.0. $\Delta, = 110.0$.

Somit $\delta = \Delta - \Delta_1 = 2.0$, die galvanische Ausdehnung ist somit $\delta = 1.8\%$ der Wärmeausdehnung.

Die Resultate der vorhergehenden Versuche sollen nun noch übersichtlich in einer Tabelle zusammengestellt werden, wobei die galvanische Ausdehnung δ , oder die Differenz $\Delta - \Delta_1$, stets in Procenten der Wärmeausdehnung angegeben wird.

$$\delta = \Delta - \Delta_1.$$

	Platin	Kupfer	Eisen	Stahl
Erster Versuch	-1.0	-1.0	-1.8	+1.8
Zweiter Versuch	-0.3	-1.6	+3.0	—
Dritter Versuch	-2.3	-0.8	—	—

Ich glaube, dass die vorstehenden Zahlen die Existenz einer sogenannten galvanischen Ausdehnung auf das bestimmtste negiren; ihre Grösse liegt unterhalb der von Edlund für letztere gefundenen Zahlen, ausserdem sind sie theils mit positivem, theils mit negativem Vorzeichen versehen; es kann demnach kein Zweifel darüber sein, dass sie den nothwendigen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind, ebenso wie wohl auch die von Edlund erhaltenen Resultate, die sich in den Grenzen von 2.8 bis 6.5 Procent bewegen.

Ganz unverständlich bleiben jedoch Streintz's Beobachtungen, der eine galvanische Ausdehnung von 25.5 Procent bei Platin, 19.2 Procent bei Kupfer und 27.3 Procent bei Eisen fand, Grössen, die nur sehr weiten Grenzen der Beobachtungsfehler zuzuschreiben sind; einer richtigen Beobachtung dürfte es dagegen zuzuschreiben sein, dass Streintz für harten Stahl gar keine galvanische Ausdehnung erhielt — bei drei Versuchen 3.8, 2.9 und -0.8 — eine Beobachtung, die durch die exceptionelle Stellung, welche Streintz dem Stahl unter den Metallen einräumt, sicherlich falsch interpretirt ist.

Fasst man die Resultate der vorliegenden Arbeit ins

Auge, so wird man sagen müssen, dass die Versuche, die gegenwärtig über die Frage der galvanischen Ausdehnung vorliegen, keineswegs berechtigten, viel weniger zwingen, die Existenz einer solchen anzunehmen; und ich glaube, dass man bei Behauptung derselben um so vorsichtiger sein müsste, als die Frage nach der Ausdehnbarkeit der Körper durch die Electricität gewiss zu den fundamentalsten gehört.

IX. *Erwiderung auf die von Zöllner gegen meine electrodynamischen Betrachtungen erhobenen Einwände; von R. Clausius.*

In einer in Crelle J. LXXXII. p. 85 veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich die Gründe auseinandergesetzt, aus welchen ich geschlossen habe, dass das Weber'sche electrodynamische Grundgesetz mit der Vorstellung, dass bei einem in einem festen Leiter stattfindenden galvanischen Strome nur die positive Electricität sich bewege, unvereinbar ist. Gegen diese Auseinandersetzungen hat Hr. Zöllner im diesjähr. Aprilhefte von Pogg. Ann. Einwände erhoben, welche ich mir erlauben will, im Nachfolgenden zu besprechen.

Zunächst muss ich einige Stellen, in welchen Zöllner meine Ansichten unrichtig interpretirt, erörtern, um dann die rein wissenschaftliche Auseinandersetzung ohne Unterbrechung folgen lassen zu können.

Ich habe auf S. 89 meiner Abhandlung gesagt: „Der galvanische Strom müsste also, ähnlich wie ein mit einem Ueberschuss von positiver oder negativer Electricität geladener Körper, in jedem in seiner Nähe befindlichen leitenden Körper eine veränderte Vertheilung der Electri-

1) Im Auszuge mitgetheilt Beibl. I. p. 143.

cität hervorrufen. Auch für einen Magneten würde man, wenn man den Magnetismus durch moleculare electriche Ströme erklärt, ähnliche Wirkungen auf die umgebenden leitenden Körper erhalten. Solche Wirkungen sind aber, trotz der vielen Gelegenheit, die man dazu gehabt haben würde, nie beobachtet worden.“ Hierzu sagt Zöllner (p. 519), die in dem letzten Satze ausgesprochene Behauptung beruhe auf einem Irrthum, und führt dann, um dieses zu beweisen, Beobachtungen an, welche sich auf die Wirkungen der auf dem Leiter eines galvanischen Stromes befindlichen, auf seiner Oberfläche gelagerten freien Electricität beziehen.

Ich weiss wirklich nicht, wie Hr. Zöllner dazu kommt, den Umstand, dass ich die von der ruhenden freien Electricität ausgeübten Wirkungen, welche mit den von mir betrachteten, von der strömenden Electricität durch ihre Bewegung verursachten Wirkungen in gar keinem directen Zusammenhange stehen, unerwähnt gelassen habe, ohne weiteres als einen von mir begangenen Irrthum zu bezeichnen. Dass mir das Vorhandensein dieser freien Electricität bekannt gewesen ist, wird Hr. Zöllner wohl nicht bezweifeln, da ich in meinen früheren Untersuchungen an mehreren Orten speciell davon gesprochen habe,¹⁾ und wenn ich ihr Vorhandensein kannte, so musste ich auch wissen, dass sie eine Wirkung ausübt. Ich habe es aber in meinem oben citirten Ausspruche nicht für nöthig gehalten, ausdrücklich hervorzuheben, dass von dieser Art von Wirkung darin nicht die Rede sei, weil mir das aus dem übrigen Inhalte meiner nur auf die Wirkungen der bewegten Electricität bezüglichen Abhandlung selbstverständlich zu sein schien. Auch in dem Ausspruche selbst kommt eine Stelle vor, welche deutlich erkennen lässt, dass nicht von den Wirkungen der freien Electricität die Rede ist, nämlich der Satz, welcher dem von Zöllner angefochtenen Schlussatze unmittelbar vorausgeht und

1) S. meine Abhandlungensammlung Abth. I. p. 168 u. 203.

Diese Unabhängigkeit von der angenommenen Art der Bewegung betrachte ich als einen besonderen Vorzug meiner Formel vor denen von Weber und Riemann, denn nur eine solche Formel, welche diese Unabhängigkeit besitzt, kann gleichzeitig auf metallische und auf electrolytische Leiter passen. Dieser Allgemeinheit wegen habe ich in meiner zweiten Abhandlung die mit der Formel angestellten Rechnungen so ausgeführt, dass ich für beide Electricitäten beliebige Bewegungsgeschwindigkeiten vorausgesetzt habe, wobei man dann natürlich, wenn man die eine Electricität als ruhend betrachtet, nur die eine Geschwindigkeit gleich Null zu setzen braucht. Wie hieraus ersichtlich sein soll, dass ich zwischen der ersten und zweiten Abhandlung meine Ansicht geändert habe, verstehe ich nicht.

Nach diesen zu meiner persönlichen Rechtfertigung nöthigen Bemerkungen gehe ich nun zur Besprechung des eigentlich wissenschaftlichen Einwandes des Hrn. Zöllner über. Dieser Einwand ist sehr einfacher Art. Hr. Zöllner sagt nämlich, die Wirkung, welche nach dem Weber'schen Grundgesetze unter der Voraussetzung von nur Einer im festen Leiter beweglichen Electricität ein ruhender und constanter geschlossener Strom auf ruhende Electricität ausüben muss, sei so klein, dass sie sich der Beobachtung entziehe.

Die x -Componente dieser Kraft wird bestimmt durch die in meiner Abhandlung unter (4) angeführte Gleichung, nämlich:

$$\mathfrak{X} = - \frac{4h'}{c^2} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \frac{d}{dx} \int \left(\frac{d\sqrt{r}}{ds'} \right)^2 ds'.$$

Die Discussion der hierin gegebenen Formel beginnt Hr. Zöllner damit, dass er (p. 523) sagt, die Grösse $4h'$ bedeute „die Zahl von positiven electrostatischen Einheiten, welche in der Secunde durch den Querschnitt des Leiter-elementes mit der Geschwindigkeit $\frac{ds'}{dt}$ fliesst.“ Im gleich

darauf folgenden Absätze sagt er: „Um nun auch einen numerischen Werth für h' zu erhalten, d. h. für die Quantität positiver Electricität (gemessen in electrostatischen Einheiten), welche sich mit der constanten Geschwindigkeit $\frac{ds'}{dt}$ durch den Querschnitt des Leiterelementes ds' bewegt, . . .“ In diesem Satze scheint mir für h' dieselbe Definition gegeben zu sein, wie vorher für $4h'$. Die wirkliche Bedeutung von h' stimmt aber mit dieser Definition, mag sie sich auf h' oder auf $4h'$ beziehen, nicht überein. Sie ist auf S. 87 meiner Abhandlung dadurch bestimmt, dass ich gesagt habe, die in dem Elemente ds' sich bewegende positive Electricität solle $h'ds'$ heissen. Wenn man den Leiter auf einer längeren Strecke als gleich voraussetzt, so kann man noch einfacher sagen, h' bedeute die in der Längeneinheit des Leiters sich bewegende positive Electricität, was offenbar von der Zöllner'schen Definition ganz verschieden ist. Hr. Zöllner hat also meine Formel nicht einmal richtig aufgefasst. Indessen möge davon im Folgenden abgesehen werden, da es auf das Resultat der ganzen Betrachtung von geringerem Einflusse ist, als andere noch zu erwähnende Umstände.

Eine charakteristische Eigenthümlichkeit der obigen Formel ist die, dass der Differentialcoefficient $\frac{ds'}{dt}$, welcher die Bewegungsgeschwindigkeit darstellt, nicht bloß in der ersten Potenz, sondern quadratisch in ihr als Factor vorkommt. Daraus folgt, dass, wenn die Stromstärke, d. h. die während einer Zeiteinheit durch einen Querschnitt fließende Electricitätsmenge, gegeben ist, der Werth der Formel noch wesentlich davon abhängt, wie man den Strom auffasst, ob man der strömenden Electricitätsmenge einen sehr grossen und ihrer Geschwindigkeit einen geringen Werth zuschreibt, oder ob man die Electricitätsmenge als geringer und dafür die Geschwindigkeit als grösser annimmt.

Zöllner stützt seine Betrachtungen auf die bekannten

Untersuchungen von Kohlrausch und Weber über die Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Maass,¹⁾ aus welchen die Verf. unter andern den Schluss gezogen haben (p. 281), dass in electrolytischen Leitern die Strömungsgeschwindigkeit so klein sei, dass man bei gewissen Annahmen über die Stromstärke und den Querschnitt des Leiters nur eine Fortbewegung um $\frac{1}{2}$ Mm. in der Secunde erhalte. Diesen Werth der Geschwindigkeit wendet Zöllner an und gelangt dadurch für \mathcal{X} zu einem seiner Kleinheit wegen der Beobachtung nicht mehr zugänglichen Werthe. Hiergegen sind aber sehr erhebliche Einwände zu machen.

Betrachten wir zunächst nur die electrolytischen Leiter, so bezieht sich der obige Schluss von Weber und Kohlrausch auf die mittlere Geschwindigkeit aller im Electrolyten enthaltenen Theilmolecüle, also auf diejenige Geschwindigkeit, welche man erhalten würde, wenn man sich dächte, dass alle in dem Electrolyten enthaltenen positiven und negativen Theilmolecüle sich in gleicher Weise nach den beiden entgegengesetzten Richtungen bewegen. Macht man dagegen die, meiner Ansicht nach, viel wahrscheinlichere Annahme, dass nur verhältnissmässig wenige Theilmolecüle die betreffende Bewegung durch welche die Electricität übertragen wird, ausführen, und dass diese dafür um so grössere Geschwindigkeiten haben, so erhält man dadurch für unsere vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängende Grösse \mathcal{X} natürlich entsprechend grössere Werthe.

Betrachten wir ferner statt der Electrolyten metallische Leiter, so tritt bei diesen der neue Umstand hinzu, dass nicht die Molecüle selbst mit den ganzen an ihnen haftenden Electricitätsmengen sich fortbewegen, sondern dass ein Uebergang von Electricität von Molecül zu Molecül stattfindet. Dabei ist nun nicht wohl anzunehmen, dass die ganze einem Molecüle angehörende Electricitätsmenge

1) Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. III. p. 221.

hieses verlasse und zu dem nächsten Molecüle übergehe, sondern es ist viel wahrscheinlicher, dass verhältnissmässig sehr kleine Theile der ganzen Electricitätsmengen übergehen, wodurch man dann zu sehr viel grösseren Geschwindigkeiten gelangt. Wenn man daher auch, wie Weber und Kohlrausch ganz richtig hervorheben, nicht daran denken darf, die ungeheure, nach Tausenden von Meilen zählende Geschwindigkeit, welche Wheatstone und andere Forscher für die Fortpflanzung der electricischen Wirkung gefunden haben, als die Bewegungsgeschwindigkeit der Electricität selbst zu betrachten, so darf man andererseits, meiner Ueberzeugung nach, auch jenen kleinen Werth von $\frac{1}{2}$ Mm., welchen Weber und Kohlrausch für eine gewisse mittlere Geschwindigkeit berechnet haben, nicht auf die wirkliche Bewegungsgeschwindigkeit der Electricität anwenden, besonders wenn es sich um metallische Leiter handelt. In diesen ist die Geschwindigkeit wahrscheinlich in sehr hohem Maasse grösser, wodurch dann die Zöllner'sche Beweisführung vollkommen hinfällig wird.

Noch viel ungünstiger für die Zöllner'sche Beweisführung gestaltet sich die Sache, wenn man statt der galvanischen Ströme Magnete betrachtet. Bei diesen gelangt man zu einem Resultate, welches dem Zöllner'schen gerade entgegengesetzt ist.

Zunächst möge bemerkt werden, dass bei den Molekularströmen, aus welchen man nach Ampère den Magnetismus erklärt, die von Weber angenommene Doppelflörmung noch unwahrscheinlicher ist, als bei galvanischen Strömen in festen Leitern. Wenn man sich denkt, dass die positive Electricität sich um einen negativ electricischen Kern wirbelartig herumbewegt, so ist das eine den sonst vorkommenden mechanischen Vorgängen ganz entsprechende Vorstellung. Dass aber zwei verschiedene Fluida sich um denselben Mittelpunkt fort und fort in entgegengesetzten Richtungen bewegen und immer durcheinander gehen sollen, scheint mir fast undenkbar.

Ferner sind die Magnete für die Beobachtung der

hier in Betracht kommenden Kraft insofern besonders geeignet, als jene oben besprochene, bei galvanischen Strömen vorkommende freie Electricität, deren Mitwirkung die Erscheinungen complicirter machen und dadurch die Beobachtung erschweren kann, bei den Molecularströmen nicht vorkommt.

Zugleich ist auch die electrodynamische Gesamtwirkung der Molecularströme so gross, dass, wenn man einen einigermaassen starken Magneten durch ein ihn äusserlich umgebendes Solenoid von gleich grosser electrodynamischer Wirkung ersetzen wollte, man in demselben einen sehr starken Strom oder sehr viele Windungen anwenden müsste.

Zu diesen für den Magneten günstigen Umständen kommt aber noch ein anderer hinzu, welcher von so grosser Bedeutung ist, dass gegen ihn alle übrigen ganz in den Hintergrund treten.

Aus der schon oben angeführten, für die Kraftcomponente \mathfrak{X} geltenden Formel, nämlich

$$\mathfrak{X} = - \frac{4h'}{c^2} \left(\frac{ds'}{dt} \right)^2 \frac{d}{dx} \int \left(\frac{d\sqrt{r}}{ds'} \right)^2 ds'$$

geht hervor, dass die hier in Rede stehende Kraft sich in einer gewissen Beziehung ganz anders verhält, als die gewöhnlich betrachteten electrodynamischen Kräfte. Bestimmt man nämlich für einen sehr kleinen geschlossenen Strom, den wir der Einfachheit wegen als kreisförmig annehmen wollen, die auf einen anderen kleinen geschlossenen Strom oder auf einen Magnetpol ausgeübte Kraft, also die gewöhnliche electrodynamische Kraft, so findet man sie dem Flächeninhalte des Kreises proportional. Bestimmt man aber nach der obigen Formel die vom Kreisstrome auf eine ruhende Electricitätseinheit ausgeübte Kraft, so findet man, dass diese dem Umfange des Kreises proportional ist. Wie wesentlich dieser Unterschied ist, ergibt sich leicht aus folgender Betrachtung.

Construirt man innerhalb eines grossen Kreises sehr viele kleine Kreise, welche so nahe nebeneinanderliegen, dass sie den Flächeninhalt des grossen Kreises zum grössten Theile ausfüllen, und denkt sich einerseits den grossen Kreis und andererseits alle kleinen Kreise von gleich starken und in gleichem Sinne herumgehenden Strömen umflossen, so kann man die von dem grossen Kreisströme ausgeübte Kraft mit der von allen kleinen Kreisströmen zusammen ausgeübten Kraft vergleichen. Thut man dieses in Bezug auf die gewöhnliche electrodynamische Kraft, so findet man, dass die Gesamtkraft aller kleinen Ströme geringer ist, als die Kraft des einen grossen Stromes, wie es dem Umstande entspricht, dass die von allen kleinen Strömen umflossenen Flächen zusammen nicht so gross sind, als die von dem einen grossen Ströme umflossene Fläche. Stellt man die Vergleichung dagegen in Bezug auf die Kraft an, welche der Formel nach auf ruhende Electricität ausgeübt wird, so findet man, dass die Kraft der vielen kleinen Ströme die des einen grossen Stromes bei Weitem übertrifft, wie es dem Umstande entspricht, dass die Bahnlängen der kleinen Ströme zusammen viel grösser sind, als die Bahnlänge des einen grossen Stromes. Dieses Ueberwiegen der Gesamtkraft der kleinen Ströme über die Kraft des grossen Stromes ist um so stärker, je kleiner die ersteren sind, und je grösser demgemäss ihre Anzahl ist.

Kehren wir nun zur Betrachtung eines Magnetes zurück und denken uns um denselben ein Solenoid gebildet, welches so viele Windungen und eine solche Stromstärke hat, dass es, soweit es sich um die gewöhnliche electrodynamische Kraft handelt, ebenso stark wirkt, wie der Magnet, also wie alle in dem Magneten enthaltenen Molecularströme zusammengenommen, so findet in Bezug auf die der obigen Formel nach auf ruhende Electricität ausgeübte Kraft diese Gleichheit nicht statt, sondern die Molecularströme übertreffen das Solenoid in einem Verhältnisse, welches wegen der alle Vorstellung übersteigenden

Menge von Molecularströmen, die in einem Magneten anzunehmen sind, ganz ungeheuer gross sein muss.

Hieraus folgt, dass selbst dann, wenn man in der Formel eine so kleine Geschwindigkeit der Electricität, wie sie Zöllner annimmt, in Rechnung bringen wollte, und dadurch für das Solenoid zu einer sehr kleinen Kraft gelangte, man doch für den Magneten umgekehrt zu einer sehr grossen Kraft gelangen würde. Der Umstand, dass eine solche Kraft weder bei permanenten Magneten, noch auch bei Electromagneten, bei denen man den Magnetismus plötzlich entstehen und vergehen lassen kann, wahrgenommen wird, kann also als ein sicherer Beweis dafür angesehen werden, dass das Weber'sche Gesetz mit der Annahme, dass in den Molecularströmen eines Magnetes nur die positive Electricität ströme, nicht vereinbar ist.

Man könnte nun vielleicht sagen, dass das Hinzuziehen des Magnetismus, dessen Wesen doch noch hypothetisch sei, die Verhältnisse complicirter mache, und dass daher ein Schluss, welcher sich auf die Molecularströme eines Magnetes beziehe, weniger sicher sei, als ein solcher, der sich nur auf wirklich nachweisbare electricische Ströme beziehe. Indessen ist die Ampère'sche Theorie des Magnetismus eine so allgemein von den Physikern (auch von Weber selbst) angenommene, dass ein Widerspruch mit dieser Theorie schon allein ausreichen würde, das Weber'sche Grundgesetz als unhaltbar erscheinen zu lassen.

Schliesslich möchte ich noch einen Punkt berühren. Zöllner sagt in seinem Aufsätze an mehreren Stellen mit besonderem Nachdruck, dass mein Grundgesetz viel complicirter sei, als das Weber'sche. Dieses kann ich aber nicht so ohne weiteres zugeben.

Das Weber'sche Gesetz schliesst sich allerdings den bisher üblichen Ansichten über die Kräfte, welche zwei Punkte auf einander ausüben können, darin an, dass es diese Kräfte als einfache Anziehungen oder Abstossungen annimmt. Es fragt sich aber, ob diese Annahme irgendwie berechtigt ist. Wenn Newton die Kraft, welche zwei

materielle Punkte unabhängig von ihrer etwaigen Bewegung auf einander ausüben, ohne weiteres als eine gegenseitige Anziehung betrachtet, und wenn man ebenso von der Kraft, welche zwei ruhende Electricitätstheilchen auf einander ausüben, ohne weiteres annimmt, dass sie nur in einer Anziehung oder Abstossung bestehen könne, so ist das vollkommen berechtigt, denn zwei ruhenden Punkten kann man gar keine Kraft zuschreiben, welche von der Verbindungslinie seitlich abweiche, da kein Umstand vorhanden ist, durch welchen Eine seitliche Richtung vor den übrigen ausgezeichnet wäre. Bei derjenigen Kraft dagegen, welche zwei Electricitätstheilchen wegen ihrer Bewegungen auf einander ausüben, verhält es sich ganz anders. In diesem Falle gibt es in der That ausser der Verbindungslinie der Theilchen noch andere ausgezeichnete Richtungen, nämlich die beiden Bewegungsrichtungen der Theilchen, und es ist sehr wohl denkbar, dass diese einen Einfluss auf die Krafrichtung haben. Dasselbe gilt, wie es schon H. Grassmann in seiner schönen Abhandlung von 1845 ausgesprochen hat, von den Kräften, welche zwei Stromelemente auf einander ausüben.

Ich kann daher die in dieser Beziehung stattfindende Einfachheit nicht als eine solche betrachten, durch welche die Wahrscheinlichkeit des Gesetzes vermehrt würde, denn es ist gar nicht wahrscheinlich, dass ein wesentlich auf gewissen Vorbedingungen beruhendes Resultat einfacher sei, als die Vorbedingungen selbst, und dass also eine Kraft, welche durch Bewegungen bedingt ist, ihrer Richtung nach von den Bewegungsrichtungen unabhängig sei.

Ob die Einfachheit eines Gesetzes durch die Natur der Sache selbst gegeben oder durch eine der Sache fremde Voraussetzung entstanden ist, ergibt sich besonders aus der Leichtigkeit, mit welcher sich das Gesetz zur Erklärung aller bekannten Thatsachen anwenden lässt. In dieser Beziehung glaube ich, hält mein Grundgesetz nicht nur die Vergleichung mit dem Weber'schen aus, sondern übertrifft es bei weitem. Die Formel für das electro-

dynamische Potential ist bei beiden Gesetzen äusserlich ungefähr gleich einfach. Stellt man aber mit beiden Formeln Rechnungen an, um ponderomotorische und electromotorische Kräfte zu bestimmen, so findet man, dass diese Rechnungen sich mit meiner Formel viel einfacher gestalten, als mit der Weber'schen, und dass alle diejenigen Gesetze, welche über ponderomotorische und electromotorische Kräfte bis jetzt festgestellt sind, sich aus meiner Formel fast von selbst ergeben.

Bonn, Juli 1877.

X. Ueber eine von Hrn. Tait in der mechanischen Wärmetheorie angewandte Schlussweise; von R. Clausius.

Schon zu verschiedenen Malen hat Herr Tait ausgesprochen, dass der von mir als Grundsatz aufgestellte Satz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, falsch sei, und dass daher die Priorität, welche meine ersten Untersuchungen über die mechanische Wärmetheorie vor den entsprechenden Untersuchungen von W. Thomson haben, und welche Thomson selbst anerkannt hat, bedeutungslos sei. Den Versuch einer wissenschaftlichen Begründung dieses Ausspruches hatte er bisher, soviel ich weiss, nur einmal gemacht, ¹⁾ indem er gewisse auf die Thermoelectricität bezügliche Thatsachen angeführt hatte, welche seiner Meinung nach meinem Satze widersprächen. Ich habe aber damals in meiner Erwiderung ²⁾ nachgewiesen, dass ein solcher Widerspruch nicht besteht, sondern dass jene Thatsachen, bei richtiger Auffassung der Sache, sogar eine schöne Bestätigung des Satzes liefern. In einem vor kurzem erschienenen Buche, „Lectures on some recent advances in Physical Science,

1) Phil. Mag. (4) XLIII. und Pogg. Ann. CXLV. p. 496.

2) Phil. Mag. (4) XLIII. und Pogg. Ann. CXLVI. p. 308.

second edition“, finde ich nun aber auf p. 119 einen neuen Gegengrund gegen meinen Satz angeführt, den ich mir erlauben will, nachstehend zu besprechen.

Hr. Tait führt eine von Maxwell angestellte Betrachtung an, welche sich darauf bezieht, wie man es sich etwa als möglich vorstellen könne, dass Wärme ohne einen gleichzeitigen Verbrauch von Arbeit aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen könne. Maxwell geht von der kinetischen Gastheorie aus, in welcher angenommen wird, dass in einer Gasmasse selbst dann, wenn keine Strömungen in ihr stattfinden und ihre Temperatur durchweg gleich ist, die Molecüle ungleiche Geschwindigkeiten haben, und seine Betrachtung besteht nach Tait in Folgendem: Er setzt den Fall, dass solche imaginäre Wesen, welche Thomson vorläufig Dämonen nennt — kleine Geschöpfe ohne Beharrungsvermögen, von ausserordentlicher Sinnenschärfe und Intelligenz und wunderbarer Beweglichkeit — (such imaginary beings, whom Sir W. Thomson provisionally calls demons — small creatures without inertia, of extremely acute senses and intelligence, and marvellous agility —) die Partikelchen eines Gases überwachten, welches sich in einem Gefässe befände, worin eine Scheidewand wäre, die sehr viele, ebenfalls von Beharrungsvermögen freie Klappen hätte, und dass diese Dämonen die Klappen in geeigneten Momenten öffneten und schlossen, und zwar so, dass sie die schnelleren Partikelchen aus der ersten Abtheilung des Gefässes in die zweite und eine ebenso grosse Anzahl langsamerer Partikelchen aus der zweiten Abtheilung in die erste liessen. Wenn dieser Fall stattfände, so würde natürlich das Gas in der zweiten Abtheilung allmählich immer wärmer und das in der ersten immer kälter werden, und somit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Was Hr. Maxwell aus diesem von ihm ersonnenen imaginären Vorgange für Schlüsse zieht, weiss ich nicht, da ich seine eigene Darstellung desselben nicht kenne,

kann mir aber von ihm kaum denken, dass er diesen Vorgang als Gegenbeweis gegen meinen Satz geltend macht. Hr. Tait dagegen nimmt keinen Anstand, dieses zu thun, indem er sagt, dieser Vorgang, für sich allein, sei absolut verhängnissvoll für meine Schlussweise (which, alone, is absolutely fatal to Clausius' reasoning).

Dieses kann ich in keiner Weise zugeben. Wenn die Wärme als eine Molecularbewegung betrachtet wird, so ist dabei zu bedenken, dass die Molecüle so kleine Körpertheilchen sind, dass es für uns unmöglich ist, sie einzeln wahrzunehmen. Wir können daher nicht auf einzelne Molecüle für sich allein wirken, oder die Wirkungen einzelner Molecüle für sich allein erhalten, sondern haben es bei jeder Wirkung, welche wir auf einen Körper ausüben oder von ihm erhalten, gleichzeitig mit einer ungeheuer grossen Menge von Molecülen zu thun, welche sich nach allen möglichen Richtungen und mit allen überhaupt bei den Molecülen vorkommenden Geschwindigkeiten bewegen, und sich an der Wirkung in der Weise gleichmässig betheiligen, dass nur zufällige Verschiedenheiten vorkommen, die den allgemeinen Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen sind. Dieser Umstand bildet gerade die charakteristische Eigenthümlichkeit derjenigen Bewegung, welche wir Wärme nennen, und auf ihm beruhen die Gesetze, welche das Verhalten der Wärme von dem anderer Bewegungen unterscheiden.

Wenn nun Dämonen eingreifen, und diese charakteristische Eigenthümlichkeit zerstören, indem sie unter den Molecülen einen Unterschied machen, und Molecülen von gewissen Geschwindigkeiten den Durchgang durch eine Scheidewand gestatten, Molecülen von anderen Geschwindigkeiten dagegen den Durchgang verwehren, so darf man das, was unter diesen Umständen geschieht, nicht mehr als eine Wirkung der Wärme ansehen und erwarten, dass es mit den für die Wirkungen der Wärme geltenden Gesetzen übereinstimmt.

Ich glaube daher meine Erwiderung auf den Ein-

wand des Hrn. Tait in die kurze Bemerkung zusammenfassen zu können, dass mein Satz sich nicht darauf bezieht, was die Wärme mit Hülfe von Dämonen thun kann, sondern darauf, was sie für sich allein thun kann.

Ueber die in der Vorrede des oben citirten Buches vorkommenden, ebenfalls auf mich bezüglichen Aeusserungen des Hrn. Tait, welche mehr persönlicher Art sind, behalte ich mir die Besprechung für einen anderen Ort vor.

Bonn, Juli 1877.

XI. *Ueber das Tönen der Luft in Röhren;*
von G. Ciamician.

Schon im Jahre 1794 machte Chladni und noch vor ihm Higgins die Erfahrung, dass, wenn man ein Rohr über eine Wasserstofflamme hält, dasselbe zu tönen anfängt. Seitdem ist dieser Versuch unter dem Namen der chemischen Harmonica sehr bekannt, vielfach studirt und abgeändert worden. — Für die Richtigkeit der jetzt allgemein angenommenen, von Schrötter und Sondheim gegebenen Erklärung scheint mir folgender Versuch besonders zu sprechen. — Wenn man über die leuchtende, lange Flamme eines Bunsen'schen Brenners ein weites und entsprechend langes Rohr schiebt, so wird die Flamme länger, ohne irgendwie zu flackern oder gar zu tönen; so wie man die Luftlöcher des Brenners frei macht und die Flamme nichtleuchtend wird, beginnt sofort das Tönen; versucht man aber die Flamme zu verkleinern, so schlägt sie zurück. Im ersten Falle nämlich konnte die leuchtende Flamme die durch die Luftströmung erzeugte Beschleunigung des ausströmenden Gases ertragen und wurde daher länger. — Wird die Flamme nichtleuchtend gemacht, so bewirkt der Luftzug, anstatt die Gasausströmung zu beschleunigen, das Einsaugen von Luft durch die seitlichen nun offen stehenden Löcher des Brenners, und wird nun die Gasströmung durch Verkleinern der Flamme ver-

ändert, so kommt bald der Zeitpunkt, wo sich zuviel Luft im Brennerrohre ansammelt und die Flamme schlägt ein. Wenn man die Flamme nicht verkleinert, so halten sich Luft- und Gaszuströmung das Gleichgewicht, indem bald die eine, bald die andere etwas überwiegt. Einmal strömt durch die seitlichen Luftlöcher zuviel Luft in den Brenner ein und die Flamme beginnt zurückzuschlagen, dadurch verändert sich aber die Zugwirkung und es kann sich daher Gas im Brennerrohre ansammeln und im nächsten Momente die Flamme wieder emporschiessen. So kommt die Flamme ins Flackern, welches sich unter geeigneten Umständen bis zum Tönen steigern kann.

Noch ein anderer Umstand scheint mir bei der Bildung stehender Wellen in der Röhre eine Rolle spielen zu müssen. — Die erhitzte Luft hat einen gewissen Reibungswiderstand an den Wänden des Rohres zu überwinden, und dadurch wird sie sich langsamer bewegen, als wenn sie ungehindert strömen könnte. Da aber am Ende des Rohres dieser Widerstand plötzlich aufhört, so wird die Luft auf einmal sich schneller bewegen und somit eine momentane Verdünnung erzeugen, welche die äussere Luft und die nachdrückende Luft der Röhre auszugleichen bestrebt sein werden. — Dazu kommt ferner, dass die strömende Luft, wie sie sich aus dem Brennerrohre erhebt, als bewegte Luft einen geringeren Druck auf die umgebende, ruhende ausübt, und demnach diese das Bestreben erhält, in das Rohr zu dringen. — Somit geräth die ganze Luftsäule im Innern des Rohres in Schwingungen, die aber viel zu schwach sind, um irgendwie gehört zu werden; wenn aber die Flamme in der Röhre die entsprechende Bewegung vollführen kann, so vereinigen sich beide Factoren zu der resultirenden intensiven Bewegung, die eben als Ton gehört wird.

Man kann aber auch stehende Wellen in einer Röhre auf eine andere Weise erzeugen, welche von Rijke entdeckt, dann aber unabhängig auch von Hlasiwetz gefunden worden ist.

Wenn man in eine Röhre ein Drahtnetz circa in ein Viertel der ganzen Länge steckt, dieselbe dann über eine Flamme hält und, sobald das Netz rothglühend wird, die Röhre von der Flamme entfernt und sie dann vertical in derselben Stellung hält, so hört man einen Ton, der von der Röhre ausgeht und so lange anhält, als das Netz hinlänglich heiss bleibt. — Wenn man die Röhre umkehrt, so hört in der Regel das Tönen auf; horizontal gestellt tönt die Röhre niemals. Verlängert man durch einen Ansatz aus Glas oder Papier die schwingende Luftsäule, so wird der Ton tiefer, verkürzt man sie, so wird er höher; ein Beweis, dass man es hier mit stehenden Wellen zu thun hat. — Bringt man das Netz sehr nahe an den Enden der Röhre an, so kann man in keinerlei Weise die Röhre zum Nachtönen bringen, ebenso wenig, wenn das Netz sich in der Mitte befindet. — Ist die Röhre entsprechend lang und stellt man das Netz in einem Abstände vom Ende auf, der ungefähr $\frac{3}{8}$ der ganzen Länge ausmacht, so tönt die Röhre wie gewöhnlich, gibt aber, wenn man sie umkehrt, viel schwächer die höhere Octave des ersten Tones.

Die Erklärung dieses Phänomens, zu welcher mich eine Reihe von Versuchen geführt, ist folgende:

Zwei verschiedene, geradezu entgegengesetzte Factoren führen die Erscheinung herbei, die hemmende und die beschleunigende Wirkung des Drahtnetzes. Das heisse Netz erzeugt in der Röhre eine Strömung, und die bewegte Luft ist genöthigt, durch die vielen kleinen Oeffnungen des Netzes zu fliessen; allein, da die Summe aller Lücken des Netzes eine geringere Fläche darstellt, als jene der unteren Oeffnung des Rohres, so wird nach den Gesetzen des sogenannten aerodynamischen Paradoxon's unterhalb des Netzes eine Luftverdichtung entstehen. — Ausserdem mag vielleicht auch die Reibung an den Drähten die Bildung der Luftverdichtung unterhalb des Netzes begünstigen. — Wenn das Netz kalt wäre (der Luftzug dann auf eine andere Weise erzeugt werden würde), so

käme es zwischen der verdichteten Luft unter dem Drahtnetze und der Luft über demselben zu einem Gleichgewichtszustand, und es könnte nie zur Bildung einer intermittirenden Strömung kommen. Das glühend heisse Netz ertheilt indess der durchströmenden Luft einen Geschwindigkeitszuwachs, so dass oberhalb des Netzes sich eine momentane Verdünnung bilden muss. Die verdichtete Luft unter dem Netze muss mit vergrösserter Geschwindigkeit hinaufströmen. Infolge der Trägheit aber wird mehr Luft hinauffliessen, als gerade zur Herstellung des früheren Verhältnisses zwischen Luft unter- und oberhalb des Netzes nöthig wäre, und daher wird sich oberhalb desselben eine Luftverdichtung, unter dem Drahtnetze eine momentane Verdünnung bilden, die aber durch die nachrückende Luft und die besprochene Stauung derselben an den Drahtflächen sich in eine Verdichtung verwandeln wird, wodurch das Spiel von neuem beginnt. Diese Schwingungen pflanzen sich bis zum Ende der Röhre fort, werden dort reflectirt, die zurückgeworfene Welle kommt mit der ursprünglichen zur Interferenz und es bilden sich somit stehende Wellen, die eben das Tönen ausmachen. — Für diese Erklärung sprechen auch folgende Versuche: Wenn man ein sehr weitmaschiges Netz anwendet, oder wenn man einen spiralförmig eingerollten Draht oder einen ebenso beschaffenen Blechstreifen an die Stelle des Netzes steckt, so dass die Summe der Oeffnungen des Netzes gegen die untere Oeffnung des Rohres zu gross ist, so erfolgt kein Nachtönen. — Ebenso kann man nicht ein Tönen hervorrufen, wenn man das Netz kalt lässt und den Luftzug dadurch hervorbringt, dass man durch die Mitte des Netzes eine Glasröhre steckt, die mit der Gasleitung in Verbindung steht, und das Gas oberhalb anzündet. — Sofort aber beginnt das Tönen, wenn man die kleine Flamme sehr nahe über das Netz bringt.

Von Interesse ist es ferner, die Art und Weise der Schwingungen zu untersuchen, die Lage der Schwingungsbäuche und Schwingungsknoten zu ermitteln. An den

Enden der Röhre kann man das Vorhandensein von Schwingungsbäuchen, also Bewegungsmaxima, leicht nachweisen, indem kleine Gasflämmchen, denselben genähert, sogleich in Vibration versetzt werden. — Ferner kann man sich leicht überzeugen, dass dort, wo sich das Netz befindet und nach dem Früheren der Ort der stärksten hin- und hergehenden Bewegung ist, kein Schwingungsknoten entsteht, indem während des Tönens auf dasselbe geworfene leichte Körperchen in lebhaftes Hüpfen versetzt werden. Ebenso leicht lässt sich demnach einsehen, warum das Netz an bestimmte Stellen in der Röhre gebunden ist, um ein Nachtönen hervorzubringen. — Da an den Enden des Rohres Schwingungsbäuche, in der Mitte folglich die Knotenfläche entsteht, vorausgesetzt, dass die Röhre ihren tiefsten Ton gibt, was in der Regel der Fall ist, so darf sich das Netz weder an den Enden noch in der Mitte befinden, denn am Schwingungsbäuche ist die stärkste Bewegung mit Luft natürlicher Dichte, an der Knotenfläche abwechselnde Verdichtung und Verdünnung mit Luft in Ruhe verbunden. So wird das Netz zwischen das Bewegungsmaximum und Bewegungsminimum gestellt sein müssen, oder in $\frac{1}{4}$ der Länge des Rohres, damit die Wirkung die intensivste sei. Selbstredend wird mit der Ortsveränderung des Netzes innerhalb gewisser Grenzen die Intensität des Tönens abnehmen, aber ein solches doch entstehen müssen; die Höhe des Tones wird sich aber nicht ändern, da die Knotenfläche unverrückt bleibt.

Das eben Gesagte lässt sich auch auf die chemische Harmonica anwenden, denn auch dort kann, wie bekannt, die Flamme nur an bestimmten Stellen ein Tönen hervorrufen. — Sie hat an und für sich das Maximum der Bewegung, allein am Ende der Röhre ist Luft natürlicher Dichte, und da die erste Bedingung für das Schwingen der Flamme eine Verdünnung ist, so kann diese dort nicht die Schwingungen der Luftsäule vertragen; ebenso nicht in der Nähe des Knotens, da dort Verdichtungen auf Verdünnungen folgen, und sich die Luft in Ruhe befindet,

was dem Schwingen der Flamme widerspricht. Daher muss die Lage derselben zwischen Schwingungsknoten und Schwingungsbauch fallen, damit ihre Bewegungen mit jenen der Luft im Einklange stehen.

Befindet sich das Netz oder die Flamme in der oberen Hälfte des Rohres, so wird der Luftzug zu gering, um Schwingungen an der Flamme zu erzeugen, die der Schwingungsart der Luft in der Röhre entsprächen. Beim Netz wurde schon am Anfange erwähnt, dass, wenn die Röhre die entsprechende Länge hat, um einen genügend kräftigen Zug hervorzubringen, auch ein Tönen entsteht, wenn sich das Netz von oben an gerechnet in $\frac{3}{8}$ der Rohrlänge befindet. Dann schwingt die Luftsäule mit zwei Knoten und wie immer, muss auch hier das Netz zwischen Schwingungsbauch und Knoten liegen. — Die Vertheilung der Minima der Bewegung tritt darum ein, weil die entstehende Welle bald am Ende des Rohres anlangt und reflectirt wird, und folglich eine kürzere Schwingungsdauer hervorgerufen wird. Der Ton ist natürlich die höhere Octave des gewöhnlichen Tones der Röhre.

Wenn man endlich das Netz in die untere Hälfte der Röhre steckt und über die Flamme hält, so hört man zuerst einen hohen Ton; allein wenn das Netz ins Glühen kommt, so macht er bald einem tieferen Platz, dem gewöhnlichen Tone der Röhre. — Im ersten Falle reflectirt das kalte Netz die von der Flamme erzeugten Wellen, so dass wegen der baldigen Reflexion hier eine Wellenbildung in der Röhre entsteht, die einem hohen Tone entspricht. Wenn aber das Netz glühend wird, so tritt infolge der Beschleunigung, welche die Luft dadurch erhält, diese Reflexion in den Hintergrund, und das Netz beginnt seinerseits Schwingungen anzuregen, welche sich mit jenen der Flamme zu einem intensiven Tönen vereinen.

Wien, 24. Mai 1877.

XII. Die Spectren der salpetrigen und der Untersalpeter-Säure; von James Moser.

Das Gesetz, jede chemische Verbindung hat ihr eigenes Spectrum, liess mich erwarten, dass die Dämpfe der salpetrigen und die der Untersalpeter-Säure verschiedene Spectren zeigen würden.¹⁾

Dem war nicht so. Ob ich arsenige Säure oder Stärke mit Salpetersäure, ob ich allein Bleinitrat erwärmte, ob ich Kupfer unter Luftzutritt in Salpetersäure löste und die jedesmal sich bildenden rothbraunen Dämpfe oder auch die in der Bunsen'schen Kette sich entwickelnden spectroscopisch verglich²⁾ — gleichviel, ich fand nur Gelegenheit, eine Beobachtung des Herrn Luck³⁾ zu bestätigen: die Dämpfe der salpetrigen und die der Untersalpeter-Säure zeigen gleiches Absorptions-Spectrum.

Ich stellte mir krystallisirte Untersalpetersäure her und verflüssigte diese durch Erwärmen. Ein Theil der farblosen Flüssigkeit wurde unmittelbar verdampft, ein anderer erst, nachdem er mit Wasser versetzt und dadurch auch salpetrige Säure erzeugt war.

Immer dasselbe Resultat: die Spectren der beiden Dämpfe, die ich im Apparat mit Hülfe des Vergleichs-Prismas über einander erblickte, stimmten in allen ihren Linien überein.

Die Frage nach der Ursache der Gleichheit der Spectren lässt Herr Luck unentschieden; zur Erklärung der Thatsache sind nach ihm dreierlei Ansichten möglich:

1) Zwei verschiedene Körper haben gleiche optische Wirkung. 2) Die Absorption rührt von salpetriger Säure her. Untersalpetersäure ist aufzufassen nach der Gleichung $2 \text{N}_2\text{O}_4 = \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_5$. 3) Die Absorption ist durch Untersalpetersäure erzeugt. Salpetrige Säure zer-

1) Pogg. Ann. CLX. p. 177 u. 196.

2) Beschreibung des Apparates: l. c. p. 187.

3) Fresenius Z. S. f. anal. Chem. VIII. p. 402. 1869.

fällt beim Sieden in Untersalpetersäure und Stickoxyd,
 $N_2O_3 = NO_2 + NO$.

Es bleibt also noch die Frage: „Welches ist die Ursache der Gleichheit der Spectren?“ zu beantworten.

Nun hat 1868 Herr Salet¹⁾ unter der von den Herren Playfair und Wanklyn gemachten Voraussetzung, dass ein Molecül Untersalpetersäure, N_2O_4 , sich bei Erhöhung der Temperatur in 2 Molecüle NO_2 dissociire, aus den Dampfdichtebestimmungen der Herren Deville und Troost die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Zersetzungsgrade berechnet. Herr Salet machte ferner die Annahme, dass N_2O_4 ein farbloser, NO_2 ein braunrother Dampf sei. Eine Röhre mit Untersalpetersäuredampf erwärmte er, eine andere von constanter Temperatur verlängerte er, bis die Absorptionsspectren beider Röhren gleiche Intensität hatten. Die aus den Dissociationsgraden berechneten Verlängerungen der Röhre stimmten mit den beobachteten, so dass als erwiesen angesehen werden kann, dass reine dissociirte Untersalpetersäure, NO_2 , ein braunrother Dampf ist, der das in Rede stehende Absorptionsspectrum hervorruft.

Ferner zeigen die 1873 veröffentlichten Untersuchungen des Herrn Berthelot,²⁾ durch welche die der früheren Beobachter bestätigt werden, dass die Untersalpetersäure eine sehr beständige Verbindung, der salpetrige Dampf dagegen ein Gemenge sei, das auch Untersalpetersäure enthalte. Letzterer ist wieder die Farbe und das Spectrum zuzuschreiben.

Es gibt hiernach nur eine gefärbte, das Absorptionsspectrum erzeugende Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung: NO_2 . Die salpetrigsauren Dämpfe sind ein Gemenge. Eine Ausnahme gegen das Gesetz: „Jede chemische Verbindung hat ihr eigenes Spectrum“ liegt nicht vor.

Berlin, Laboratorium des Herrn Prof. Helmholtz.

1) C. R. LXVII. p. 488.

2) C. R. LXXVII. p. 1450.

XIII. *Eine optische Täuschung;* *von Prof. Trappe.*

In jüngster Zeit habe ich eine optische Täuschung beobachtet, die mir völlig neu war und überhaupt noch nicht allgemein bekannt sein dürfte. Man verwendet nämlich jetzt zu Fenstern der Treppenthere, Corridore u. dgl. häufig Glasscheiben, die auf mattgeschliffenem Grunde regelmässige horizontale Reihen von durchsichtigen Sternen enthalten. Als ich neulich auf einem Treppenthere mit solchen Fenstern etwa $1\frac{1}{2}$ Meter weit von diesen stand und mich eine Zeit lang bemüht hatte, durch die durchsichtigen Sterne ein mehrere hundert Schritt entferntes Haus zu betrachten, erschienen mir die Fenster nicht in $1\frac{1}{2}$ Meter, sondern in 3 bis 4 Meter Entfernung, und als ich meine Aufmerksamkeit nun bloss auf die Fenster richtete, konnte ich mit Mühe die einzelnen Fensterscheiben und deren Sterne betrachten, ohne dadurch die Täuschung über ihre Entfernung aufzuheben. Es schien mir, als ob ich auf einem sehr geräumigen Balkon stände. Dabei erschienen die einzelnen Sterne und deren Entfernung in demselben Maasse vergrössert, wie die Entfernung der Fenster von mir, und wenn ich mich letzteren näherte, so näherten sich dieselben mir in derselben Weise, wie ein Planspiegel-Bild sich dem Beobachter nähert, wenn er auf den Spiegel losgeht.

In den in Rede stehenden Fensterscheiben waren die Mittelpunkte der Sterne in horizontaler Richtung 5 Ctm. von einander entfernt, in verticaler Richtung standen die Reihen nur $2\frac{1}{2}$ Ctm. von einander und zwar so, dass während je 4 Sterne der 1., 3., 5. . . . Reihe die Ecken von Quadraten bildeten, je ein Stern der 2., 4., 6. . . . im Mittelpunkte derselben stand.

Die Erklärung der Erscheinung liegt nahe. Wenn man irgend ein Object betrachtet, so stellen sich die Augenaxen so convergirend, dass sie in einem Punkte des

Objectes zusammentreffen. Die Betrachtung des Hauses ist bei den gegebenen Entfernungen nur dadurch möglich, dass die Augenaxen nicht durch einen Stern, sondern durch zwei benachbarte Sterne gehen. Dann liegen die Bilder der beiden Sterne auf der Netzhaut der Augen fast so, als ob sie bloß von einem Sterne erzeugt würden. (Bei einer bestimmten Entfernung des Hauses, welche abhängig ist von der Entfernung der beiden Augenmittelpunkte von einander, zweier benachbarter Sterne, und der Entfernung des Beobachters vom Fenster, liegen die Netzhautbilder genau so, als ob sie von einem Sterne erzeugt würden. In diesem Falle erscheinen die Fensterscheiben genau in derselben Entfernung wie das Haus.) Sobald man nun die Aufmerksamkeit bloß auf die Fenster richtet, so stellen sich unwillkürlich die Augenaxen so convergirend (d. h. die Convergenz vergrößert sich allmählich so), dass die Bilder der beiden Sterne auf die zwei entsprechenden Stellen der Netzhaut fallen, d. h. auf diejenigen, wohin sie fallen würden, wenn der Beobachter nur einen Stern betrachtete. Und nun erscheinen beide Sterne nur als einer, und zwar in derjenigen Entfernung vom Beobachter, wo sich die Augenaxen schneiden, d. i. ein ganzes Stück hinter dem Orte, wo sie sich wirklich befinden.

Nähert man sich dem Fenster, so müssen die Augenaxen sich noch convergenter stellen, um nur einen Stern zu sehen; daher rückt das Trugbild dem Beobachter näher.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit der Erklärung liegt darin, dass wenn man den Versuch mit Fensterscheiben anstellt, auf welchen die Sterne näher an einander liegen, die scheinbare Ortsverschiebung geringer ist. Ferner kann man es bei einiger Uebung auch leicht dahin bringen, ohne dass man vorher einen entfernten Gegenstand durch die Sterne betrachtet, die Augenaxen so zu drehen, dass zwei benachbarte Sterne scheinbar näher und näher aneinanderrücken und endlich zusammenfallen; in demselben Augenblicke tritt die Täuschung der Orts-

verschiebung der Fenster ein und bleibt ohne Anstrengung so lange bestehen, bis man die Augen gewaltsam zwingt, wirklich nur einen Stern zu betrachten.

Die hier beschriebene optische Täuschung ist so frappant, dass sich ihr nur diejenige an die Seite stellen lässt, welche das Stereoskop erzeugt, und ist ausserdem dadurch interessant, dass sie einen schlagenden Beweis liefert, dass wir unser Urtheil über die Entfernung eines Gegenstandes von uns hauptsächlich auf die Grösse der Convergenz der Augenaxen bei Betrachtung desselben stützen. Hieraus ist erklärlich, warum wir sehr entfernte Gegenstände, z. B. die einzelnen Bergkuppen eines entfernten Gebirges für gleich weit von uns halten, warum der Himmel als Halbkugel erscheint u. dgl. (weil der Unterschied der Convergenz der Augenaxen für sehr grosse, aber verschiedene Entfernungen unmerklich wird). Ebenso gibt die Erscheinung einen recht augenfälligen Beweis, dass unser Urtheil über die Grösse eines Gegenstandes von dem Urtheile über seine Entfernung abhängt. Denn wir sehen während der Dauer der genannten Täuschung die Sterne sehr gross, weil wir ihre Entfernung vom Auge für grösser halten, als sie wirklich ist, und im nächsten Augenblicke, wo wir uns von der Täuschung losmachen, in ihrer wirklichen Kleinheit.

Die durch ein Stereoskop erzeugten Bilder von Photographien liegen in grösserer Entfernung vom Auge, als letztere selbst, weil die Gläser des Instrumentes eine solche Ablenkung der Lichtstrahlen zweier entsprechender Punkte bewirken, dass diese ihren Durchschnittspunkt in grösserer Entfernung haben. Weil nun das Bild in grösserer Entfernung liegt, so halten wir es für grösser.

Die Erscheinung lässt sich in Ermangelung der oben beschriebenen Glasscheiben auch durch einen Bogen durchscheinenden Papieres hervorbringen, in welchem man kreisförmige Löcher von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Ctm. Durchmesser in der beschriebenen Weise anbringt; auch dürfte es den Erfolg nicht beeinträchtigen, wenn man den Löchern in

horizontaler, wie in verticaler Richtung gleichen Abstand gibt, so dass dieselben gleiche Horizontal- und Verticalreihen bilden.

XIV. *Berichtigung von A. H. Pareau.*

Herr Prof. A. Horstmann hat in einem Briefe, den ich schon Ende Juni empfang, mich von einem Irrthume überzeugt, welchen ich in meiner Abhandlung über die Dampfspannung bei der Dissociation krystallwasserhaltiger Verbindungen¹⁾ begangen habe. Es freut mich, denselben hier berichtigen zu können, da jetzt meine Versuche in der Dissociationstheorie Horstmann's eine Stütze finden.

A. a. O. habe ich neuerlich behauptet, dieser hätte bei der theoretischen Behandlung desselben Gegenstandes²⁾ eine *petitio principii* begangen und der Satz, dass die Dampfspannung von dem Grad der Zersetzung unabhängig sei, folge nicht aus den Voraussetzungen seiner Theorie.

Ich glaubte, dass bei der Differentiation von

$$S(1-x) \left\{ Z_3' + Ak \log \frac{u}{u_0} \right\}$$

nach x , die Grösse x nicht verschwinden könnte, wenn u von x abhängig ist. Und doch ist dem so, was leicht einzusehen, wenn man bedenkt (dies hatte Horstmann in Liebig's Ann. zu bemerken unterlassen), dass $u = \frac{V}{1-x}$, wobei V das constante Volumen des Raumes bedeutet, worin die Dissociation vor sich geht.

Haag, 15. August 1877.

1) Diese Ann. N. F. I. p. 40.

2) Liebig's Ann. CLXXIX. p. 199.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Ueber den Randwinkel und die Ausbreitung
von Flüssigkeiten auf festen Körpern;
von G. Quincke.*

§. 1.

Einleitung.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Capillari-
täterscheinungen an der gemeinschaftlichen Oberfläche
zweier Flüssigkeiten untersucht und die Capillarconstante
oder Spannung α_{12} dieser gemeinschaftlichen Oberfläche
mit verschiedenen Methoden gemessen.

Die Flüssigkeitstheilchen selbst wurden als leicht be-
weglich angesehen und angenommen, dass der Gleich-
gewichtszustand sehr schnell eintrat.

Natürlich ist dies nur angenähert der Fall. Der
Gleichgewichtszustand wird um so langsamer eintreten, je
zäher die betreffenden Flüssigkeiten oder je grösser die
Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen einander ist, sowohl
derselben Flüssigkeit als auch der Theilchen der verschiede-
nen Flüssigkeiten gegen einander. Der Verlauf der Erschei-
nungen selbst kann hierdurch wesentlich modificirt werden.

Denkt man sich mehrere Flüssigkeiten in Berührung
mit einander, z. B. einen linsenförmigen Wassertropfen
auf Oel oder Quecksilber, und erkaltet dieselben allmäh-
lich, so wird das Wasser schliesslich erstarren. Die An-
ziehung der Oel- und Quecksilbertheilchen zu den Theil-
chen des starren Wassertropfens wird nur unbedeutend
von der Anziehung verschieden sein, welche auf die Theil-

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 1—89. 1870.

chen des flüssigen Wassertropfens ausgeübt wurde. Die gemeinschaftliche Oberfläche von Oel oder Quecksilber gegen Wasser wird ähnliche Eigenschaften haben, mag das Wasser flüssig oder fest sein, und in der gemeinschaftlichen Oberfläche von Oel und Eis muss eine ähnliche Oberflächenspannung α_{12} vorhanden sein, wie an der gemeinschaftlichen Oberfläche von Oel und Wasser oder von Quecksilber und Wasser.

Ausserdem wird vielleicht auch die leichte Verschiebbarkeit der Oel- oder Quecksilbertheilchen gegen einander, und besonders gegen die jetzt unbeweglicher oder fest gewordenen Wassertheilchen sich geändert haben.

Eine ähnliche Betrachtung wie für flüssiges und festes Wasser lässt sich auch für andere Körper in flüssigem und festem Zustande anstellen, und man erhält also den allgemeinen Satz:

In der gemeinschaftlichen Grenzfläche einer Flüssigkeit 2 und eines festen Körpers 1 ist eine Oberflächenspannung α_{12} anzunehmen, wie in der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten.

Diese Oberflächenspannung wird dieselbe sein innerhalb der Flüssigkeit und innerhalb des festen Körpers, sobald nur die Theilchen unmittelbar an der gemeinschaftlichen (geometrischen) Grenze beider Körper sich befinden. Bei dem festen Körper, dessen Theilchen schwer gegen einander verschiebbar sind, wird die Oberflächenspannung nur unter besonderen Umständen wahrzunehmen sein; leichter bei der Flüssigkeitsschicht, die an die Oberfläche des festen Körpers grenzt.

Es wäre also, um auf den obenerwähnten speciellen Fall zurückzukommen, nicht blos in der an Quecksilbergrenzenden capillaren Oberfläche des festen Wassertropfens eine capillare Oberflächenspannung anzunehmen, sondern auch in der freien, an Luft grenzenden Oberfläche des festen Wassertropfens, welche für alle Punkte der freien Oberfläche denselben Werth hätte und unabhängig von der geometrischen Gestalt derselben sein müsste.

Die Flüssigkeitsschicht der gemeinsamen Grenzfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 verhielte sich dann wie eine gespannte Membran mit der in allen Punkten constanten Oberflächenspannung α_{12} .

Die Wirkung der Theilchen des festen Körpers auf ein Flüssigkeitstheilchen des Punktes P ist so, als ob in der freien, von Luft begrenzten Oberfläche des festen Körpers 1 eine constante Oberflächenspannung α_1 wirkte, unabhängig von der geometrischen Gestalt derselben, welche für alle Flüssigkeitstheilchen P der Schnittlinie der capillaren Oberfläche denselben Werth hat.

Die von mir früher¹⁾ aufgestellten Gesetze über die gemeinschaftliche Oberfläche zweier oder dreier mit einander in Berührung gebrachter Flüssigkeiten würden hiernach, wenn vorstehende Betrachtungen richtig wären, auch auf den Fall ausgedehnt werden können, wo die eine Flüssigkeit durch einen festen Körper ersetzt ist.

Schneiden sich drei gemeinschaftliche Oberflächen eines Körpers 1 und zweier Flüssigkeiten 2 und 3 in einer (krummen) Linie, so wirken auf ein Massentheilchen P der Schnittlinie 3 Kräfte, welche in der Normalebene des betreffenden Curvenelementes P der Schnittlinie liegen. Diese Kräfte sind gleich den Capillarconstanten oder Oberflächenspannungen der 3 capillaren Oberflächen und im Gleichgewicht, sobald die Gleichung erfüllt ist.

$$(1) \quad \frac{\alpha_{12}}{\sin w_3} = \frac{\alpha_{31}}{\sin w_2} = \frac{\alpha_{23}}{\sin w_1}.$$

In dieser Gleichung bezeichnen w_3, w_2, w_1 die Winkel, welche die im Punkte P sich schneidenden Meridianelemente der krummen capillaren Oberflächen, deren Richtung mit der Richtung der Kräfte α_{12}, α_{31} und α_{23} zusammenfällt, unter einander einschliessen. α_{12} bedeutet die Oberflächenspannung oder Capillarconstante der gemeinschaftlichen Oberfläche des festen Körpers 1 und der Flüssigkeit 2 etc.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 58—59. 1870.

§. 3.

Um den spitzen Randwinkel θ direct zu messen, den das letzte Element einer freien Flüssigkeitsoberfläche mit der ebenen Fläche eines festen Körpers bildet, benutzte ich folgende Reflexionsmethode.

Aus einem reinen frisch vor der Lampe gezogenen Glasfaden wurde ein kleiner Heber gebogen, die Enden mit einem reinen Glasmesser abgeschnitten und der Heber in ein Glas gesetzt, das auf einer reinen horizontalen Spiegelglasplatte G_1 stand. Bestreicht man das Knie des Hebers mit einer kleinen Alkoholflamme, so stellt sich der eine Schenkel des Hebers genau vertical.

Wird das Glas mit Flüssigkeit gefüllt, so steigt dieselbe durch Capillarattraction in dem Glasfaden bis zur Biegung in die Höhe und an der durch scharfe Ränder begrenzten Oeffnung des verticalen Heberrohrs (Taf. IV Fig. 1a) bilden sich Flüssigkeitstropfen mit reiner Oberfläche. Das Volumen dieser Tropfen ist nahezu unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Tropfen entstehen, und gleich der halben specifischen Cohäsion α^2 der betreffenden Flüssigkeit multiplicirt mit der Peripherie der Röhrenwand, an der die Tropfen sich bilden.

In den meisten Fällen entstehen die Tropfen an der äusseren Wand des Heberrohrs, so dass man durch passende Wahl der Länge, des inneren und äusseren Durchmessers des Glasfadens (gewöhnlich 0.5 bis 1 Mm.) die Tropfen von passender Grösse in Intervallen von etwa 1 bis 30 Secunden einander folgen lassen kann.

Durch Verschieben einer horizontalen Glasplatte unter der Heberöffnung konnte man die Tropfen an verschiedenen Stellen der Platte auffallen lassen, so dass die

(Pogg. Ann. CV. p. 40. 1858). Die schon damals beobachteten Aenderungen des Randwinkels glaube ich zum grössten Theil dem Einfluss der Fettdämpfe zuschreiben zu müssen, die sich in dem damals benutzten, luftleer gepumpten Apparat verbreiteten.

Flüssigkeit flache Kugelsegmente mit scharfem kreisförmigem Rande bildete.

Taf. IV Fig. 1a zeigt die dabei benutzte Vorrichtung. Es konnten gleichzeitig mehrere Flüssigkeiten neben einander Tropfen bilden. Die unbenutzten Tropfen wurden von einem viereckigen Glastrog aufgefangen, auf dessen oberem abgeschliffenen Rand ein schmaler Spiegelglasstreifen G_2 lag, der als Tisch diente. Mit einer Dosenlibelle und kleinen Holzkeilen wurde dieser Tisch genau horizontal gestellt.

Die Glasplatte wurde dann mit den Tropfen auf eine horizontale rechteckförmige Spiegelglasplatte gesetzt, neben der eine verticale Kreistheilung mit einem drehbaren Arm aus leichtem Schilfrohr von 350 Mm. Länge und einem Diopter aus schwarzem Papier aufgestellt war.

Bei der Drehung beschrieb die Diopteröffnung von 2 Mm. Durchmesser einen verticalen Kreis, in dessen Mittelpunkt sich der scharfe Rand des Tropfens befand.

Von einer mehrere Meter entfernten Lichtflamme L entstehen durch Reflexion an der ebenen Glasfläche und der krummen Tropfenoberfläche zwei Bilder, den reflectirten Strahlen AR_1 und AR_2 (Taf. IV Fig. 1b) entsprechend; das erste von natürlicher Grösse, das zweite um so kleiner, je stärker die Flüssigkeitsoberfläche gekrümmt ist. Dreht man den Arm mit dem Diopter über die Lage AR_2 hinaus, in der noch das letzte Element der Tropfenfläche Licht reflectirt, so verschwindet plötzlich das kleine Bild der Lichtflamme, und diese Stellung wird an der verticalen Kreistheilung mit einem Nonius bis auf Minuten genau abgelesen. Man muss den Arm mit dem Diopter dann um den Winkel 2θ zurückdrehen, um das von der ebenen Fläche reflectirte Flammenbild zu erhalten. Die letztere Stellung wird ein für allemal bestimmt, und nur, sobald es nöthig scheint, controlirt, so dass eine einzige Ablesung zur Bestimmung des Randwinkels θ genügt.

Die Genauigkeit dieser ersten Methode liesse sich durch Anbringung eines Fernrohrs leicht noch vergrössern,

doch habe ich den Apparat in der beschriebenen einfachen Gestalt für mein (freilich weitsichtiges) Auge vollkommen ausreichend gefunden, sobald es sich um Werthe des Winkels θ handelt, die 40° nicht übersteigen.

Für grössere Randwinkel hat die beschriebene Methode die Unbequemlichkeit, dass die Flammenbilder in der stark gekrümmten Tropfenfläche sehr klein und besonders bei Tage schwer wahrzunehmen sind.

Es ist dann bequemer, den Randwinkel nach einer zweiten Methode zu bestimmen, mit einem einfachen Goniometer folgender Construction.

An einem horizontalen Stahldraht AA_1 (Taf. IV, Fig. 1c) von 110 Mm. Länge und 2 Mm. Durchmesser ist mit Kork auf der einen Seite ein Silberspiegel S (versilbertes Spiegelglas) von 30 Mm. Höhe und 15 Mm. Breite, auf der anderen Seite eine verticale, auf Kartenpappe gedruckte Kreistheilung K von 45 Mm. Durchmesser befestigt, die in ganze Grade getheilt ist. Ein Arm BC aus demselben Stahldraht erlaubt, Kreistheilung und Spiegel in der horizontalen Durchbohrung CD eines grossen Korkes zu drehen, der an einem verticalen Glasstab G von 250 Mm. Länge und 8 Mm. Durchmesser mit starker Reibung verschoben werden kann. Zwei diametrale Messingarme MM_1 die ebenfalls in dem grossen Kork befestigt sind, erlauben, die Drehung bis auf 0.1° abzulesen.

Dass die spiegelnde Fläche S parallel der Drehungsaxe AA_1 steht, lässt sich wie bei einem gewöhnlichen Goniometer durch Drehung um 180° controliren.

Der Spiegel S wurde horizontal neben einer geradlinig begrenzten, horizontalen, grösseren Spiegelplatte G_2 so aufgestellt, dass die Spiegelbilder einer AA_1 parallelen horizontalen Fenstersprosse in beiden zusammenfielen. Auf die horizontale Spiegelplatte G_2 wurde möglichst nahe dem Spiegel S die feste Platte mit dem flachen Tropfen gelegt, für welche der Randwinkel bestimmt werden sollte. Das Auge wurde so lange gesenkt, bis das Spiegelbild der vom Himmelslicht erleuchteten Fensteröffnung in der

krummen Tropfenfläche gerade verschwunden war, und der Spiegel S mit der Axe AA_1 so lange gedreht, bis der obere Rand des Spiegelbildes der hellen Fensteröffnung mit dem Tropfenrande in einer Höhe erschien.

Der Spiegel steht dann parallel dem letzten Elemente der freien Tropfenoberfläche, und die am Kartenkreise gemessene Drehung aus der ersten Stellung in die zweite gibt direct den spitzen Randwinkel θ mit einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit.

§. 4.

Einfluss von Fallhöhe und Verunreinigungen auf den Randwinkel.

Der Randwinkel θ wird um so kleiner gefunden, je grösser die Höhe h ist, aus der die Tropfen auf die Platte herabfallen.

Für Wasser und eine mit Alkohol, Wasser und einem reinen leinenen Tuche sorgfältig gereinigte Glasplatte fand ich:

$h = 0$ Mm.	20 Mm.	130 Mm.
$\theta = 22^\circ 34'$	$12^\circ 44'$	$7^\circ 13'$

Bei einer anderen besser gereinigten Platte aus demselben Spiegelglase:

$h = 0$ Mm.	10 Mm.	100 Mm.
$\theta = 12^\circ 29'$	$9^\circ 8'$	$5^\circ 54'$

und ein paar Minuten später bei Wiederholung des Versuches an einer anderen Stelle derselben Platte:

$\theta = 16^\circ 49'$	14°	$8^\circ 41'$
-------------------------	------------	---------------

Wurde die Glasplatte durch eine Silberplatte (ein nach dem Martin'schen Verfahren versilbertes Spiegelglas) ersetzt, so war für:

$h = 0$ Mm.	50 Mm.
$\theta = 12^\circ 49'$	$6^\circ 26'$

Unter $h = 0$ ist dabei eine möglichst niedrige Fallhöhe verstanden.

Lässt man den Wassertropfen verdunsten oder nimmt das Wasser theilweise mit einem reinen Glasfaden fort, so bleibt die Berührungsfläche mit der festen Substanz so gut wie ungeändert, der Tropfen wird niedriger und der Randwinkel kleiner.

Da bei grösserer Fallhöhe der Tropfen beim 'Aufschlagen auf die ebene Fläche mehr abgeplattet wird, so erhält dieselbe Flüssigkeitsmasse eine grössere Berührungsfläche mit der festen Substanz. Diese Berührungsfläche behält ihre ursprüngliche Grösse und θ wird zu klein gefunden.

Bringt man zu einem flachen Tropfen neue Flüssigkeit, so wächst die Berührungsfläche langsamer wie die Tropfenhöhe, und der Randwinkel nimmt den Werth wie bei möglichst niedriger Fallhöhe an.

Die folgenden Messungen beziehen sich, falls es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, stets auf den Fall einer möglichst niedrigen Fallhöhe oder eines möglichst grossen Randwinkels.

Grösse und Geschwindigkeit, mit der die fallenden Tropfen einander folgen, haben nur geringen Einfluss auf den Randwinkel. Die Abweichungen sind wenigstens nicht grösser, als sie gleiche Tropfen auf derselben möglichst gleichartigen festen Oberfläche zeigen, und betragen selten mehr als 30'.

So fand ich, je nachdem Wasser aus einem weiten oder engen Heberrohr auf frisch gereinigtes schwarzes Glas tropfte:

$$\theta = 6^{\circ} 17' \quad \text{oder} \quad 5^{\circ} 55'.$$

Nachdem das Glas einige Zeit an der Luft gelegen hatte:

$$\theta = 24^{\circ} 7' \quad \text{oder} \quad 25^{\circ} 15'.$$

Ein reiner Glasfaden wurde durchgeschnitten und aus ihm zwei Heber gebogen, so dass sich die Tropfen an den Stellen bildeten, die früher zusammenhingen. Der eine Heber wurde in seinem mittleren Theile in einer reinen

Alkoholf Flamme länger und enger gezogen, so dass sich an ihm 10 Wassertropfen in der Minute bildeten, während an dem anderen in derselben Zeit 40 Tropfen von nahezu derselben Grösse entstanden. Der Randwinkel war dann für weisses Spiegelglas:

$$7^{\circ} 30' \quad \text{oder} \quad 6^{\circ} 31',$$

je nachdem die Tropfen langsam oder schnell fielen.

Je reiner eine Fläche unter übrigens gleichen Umständen ist, um so kleiner wird der Randwinkel gefunden.

Eine mit Alkohol und einem reinen leinenen Tuch gereinigte schwarze Glasplatte zeigte für Wasser den Randwinkel:

$$7^{\circ} 34',$$

die Glasplatte wurde mit Olivenöl und einem reinen leinenen Tuch abgerieben, so dass scheinbar alles Oel entfernt war. Der Randwinkel derselben Fläche für Wasser war jetzt:

$$51^{\circ} 55',$$

der Wassertropfen wurde nun nach einigen Minuten abgegossen, die letzten Spuren verdampften, und nach Aufbringen eines neuen Wassertropfens mit kleinerer Berührungsfläche war der Randwinkel:

$$42^{\circ} 10',$$

nach Wiederholen derselben Operation:

$$31^{\circ} 53'.$$

Die Glasfläche verhält sich dabei wie eine Quecksilberfläche, auf der Wasser, wie ich früher¹⁾ ausführlich gezeigt habe, einen grösseren oder kleineren Randwinkel hat, je nachdem sie mit einer mehr oder weniger dicken fremden Flüssigkeitsschicht überzogen ist, sobald die Dicke dieser Schicht im allgemeinen $< 2l$ ist (vgl. §. 12) oder kleiner als die doppelte Entfernung, in der die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 66 u. 72. 1870.

Bei den hier beschriebenen Versuchen löste sich ein Theil der Oelschicht, mit der die Glasplatte überzogen war, in dem Wasser auf, die Dicke der Schicht wurde dadurch kleiner, und ein neu aufgebrachtter Wassertropfen zeigte einen kleineren Randwinkel.

Zwischen den Oberflächen des festen Glases und flüssigen Quecksilbers besteht aber der wesentliche Unterschied, dass die gemeinschaftliche Grenzfläche von Wasser und Quecksilber leicht beweglich, von Wasser und Glas sehr schwer beweglich ist.

Bei Wasser und Quecksilber stellt sich, wenn man das Wasser theilweise entfernt, sofort der normale Randwinkel her; bei Wasser und einer festen Substanz, wie Glas, wird der Randwinkel kleiner.

Bei den früheren Versuchen mit Quecksilberflächen¹⁾ konnte man durch Aufbringen sehr kleiner Oelmengen auf die freie Oberfläche des Quecksilbers oder Wassers die Spannung dieser Oberflächen verkleinern und dem Wassertropfen einen kleineren oder grösseren Durchmesser, dem Randwinkel des Wassers einen grösseren oder kleineren Werth geben.

Dieser Versuch gelingt nicht bei Wassertropfen auf Glas oder einer anderen festen Substanz.

Berührt man mit einem ölbenetzten Glasfaden die freie Oberfläche eines frisch auf eine Glasplatte gelegten Wassertropfens, so breitet sich ein Theil des Oeles auf dieser freien Oberfläche aus, der Randwinkel des Wassers gegen Glas bleibt aber nahezu ungeändert.

Tritt eine Aenderung ein, so ist sie bald positiv, bald negativ, und beträgt selten mehr als 1°. Dabei konnte ich keine Aenderung der Berührungsfläche von Glas und Wasser wahrnehmen.

§. 5.

Aehnlich wie gegen Glas verhält sich Wasser gegen andere feste Körper, Quarz, Kalkspath, Glimmer

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 67. 1870.

u. s. w. Der Randwinkel ist auch hier um so kleiner, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist.

Durch Reiben mit einem reinen leinenen Tuche und Alkohol oder durch längeres Liegen in Alkohol bekommt man eine Glasfläche niemals rein. Am besten ist es noch, das Glas mit heisser concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, mit destillirtem Wasser abzuspülen, längere Zeit in reinem Wasser liegen zu lassen, um die letzten Spuren Säure zu entfernen, die Platte mit einer Platinzange zu fassen und in dem warmen Luftstrome über der farblosen Flamme eines Bunsen'schen Brenners zu trocknen.

Die Platten lässt man auf einem reinen Uhrglase in einem grösseren, mit einer Glasplatte bedeckten reinen Glasgefäss erkalten.

Freilich bleibt bei diesem Verfahren ein wenig vom Wasser aufgelöstes Glas am Rande des zuletzt verdampften Tropfens zurück, und dieser Ueberzug, so gering er sein mag, modificirt den Randwinkel.

In ähnlicher Weise wurden geschliffene Quarzplatten gereinigt.

Bei Gyps, Glimmer, Kalkspath und Topas wurden frische Spaltungsflächen benutzt.

Man findet den spitzen Randwinkel von Wasser gegen die erwähnten Substanzen im allgemeinen um so grösser, je längere Zeit nach dem Reinigen oder dem Entstehen der reinen Oberflächen verflossen ist, indem die festen Körper aus der Luft Gase oder Dämpfe an der Oberfläche condensiren.¹⁾ Schon wenige Secunden genügen, um diesen Einfluss, der den Randwinkel des Wassers immer vergrössert, erkennen zu lassen. Am empfindlichsten schien mir Topas, weniger empfindlich Kalkspath, Glas, Gyps, Glimmer, Quarz, welche letztere Substanz am längsten eine reine Oberfläche behielt.

Da es mir nicht möglich war, die Substanzen zu spal-

1) Schon Riess (Reibungselectricität II. p. 220) beobachtete, dass ein Wassertropfen auf einer alten Glimmerplatte stehen bleibt und auf einer frischen sogleich zerfliesst und sie benetzt.

ten, ohne sie am Rande mit dem Finger zu berühren, so mag auch die frisch gespaltene Fläche dadurch verunreinigt worden sein.

Ausser für Wasser und Olivenöl bei möglichst reinen Oberflächen habe ich auch den Randwinkel für Wasser und die mit Olivenöl und einem reinen Tuche abgeriebene oder fettige Oberfläche bestimmt.

Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus mehreren Messungen. Unter Min. steht der kleinste Werth, den ich überhaupt bei diesen Messungen gefunden habe.

Tabelle 2.

	Randwinkel.		
	Wasser auf		Olivenöl auf
	reiner Fläche.	fettig. Fläche.	reiner Fläche.
Topas	7° 37' ^{Min.} 1° 58'	—	14° 11'
Kalkspath	4° 15' 2° 24'	80°	47° 3'
Schwarzes Glas	3° 2' 0°	18° 1'	—
Gyps	2° 8' 1° 22'	8° 4'	34° 38'
Glimmer	1° 16' 0°	12° 39'	17° 29'
Quarz	0° 55' 0°	7° 58'	10° 35'
Schiefer	0°	—	24° 24'

Ein Goldblattelektroskop wurde bei Berührung mit den reinen Flächen von Topas, Kalkspath, Glas, Glimmer, Quarz sofort entladen, bei Berührung mit den fettigen Oberflächen derselben Substanzen dagegen gar nicht oder sehr langsam. Gypsplatten entluden mit reiner und fettiger Oberfläche das Goldblattelektroskop.

§. 6.

Metalle sind noch schwerer als Glas oder die im vorigen Paragraphen erwähnten Substanzen mit reiner Oberfläche zu erhalten.

Edle Metalle, wie Platin und Gold, wurden in dünnen Blechstreifen von 10 Mm. Breite in einer farblosen Bunsen'schen Gasflamme geglüht und in einem reinen Uhrglas zwischen reinen Glasplatten erkalten gelassen.

Bei Silber benutzte ich eine nach dem Martin'schen Verfahren¹⁾ auf reinem Spiegelglas abgelagerte Silberschicht, welche mit möglichst heissem Wasser abgespült und in dem warmen Luftstrome über der Bunsen'schen Gasflamme getrocknet wurde.

Die anderen Metalle wurden mit einem reinen Messer abgeschabt und möglichst schnell die flachen Tropfen auf die hergestellte reine Oberfläche gebracht.

Je nachdem man längere oder kürzere Zeit Z nach Herstellung der reinen Oberfläche wartet, ehe man den flachen Flüssigkeitstropfen hinaufbringt, findet man verschiedene Werthe des Randwinkels. Bei Wasser und wässerigen Salzlösungen ist der Unterschied besonders auffallend, weniger bei Olivenöl.

Reiner Alkohol und Steinöl breiteten sich auf der reinen Oberfläche sämmtlicher von mir untersuchten Metalle aus, und gaben den Randwinkel 0° .

Im Folgenden sind die Mittel einer Reihe von Messungen an möglichst reinen Oberflächen und Wasser oder Olivenöl zusammengestellt.

Tabelle 3.
Randwinkel bei reinen Oberflächen.

Reine Fläche von	Wasser.		Olivenöl.	Wasser neben Alkohol, der sich aus- breitet.
	$Z = 2'$	$Z = 10'$		
Platin	10° 43'	18° 13'	29° 43'	20° 40'
Gold	4° 16'	8° 18'	33° 47'	12° 54'
Silber	11° 32'	17° 58'	25° 59'	18° 25'
Kupfer	6° 41'	—	23° 15'	14° 1'
Blei	2° 36'	—	29° 56'	17° 45'
Eisen	5° 10'	—	27° 33'	—
Cadmium	7° 15'	—	29° 37'	16° 37'
Zink	5° 52'	—	33° 28'	13° 42'
Aluminium	8° 11'	—	23° 56'	15° 59'
Spiegelglas	4° 40'	—	35° 48'	7° 42'

1) Pogg. Ann. CXXIX. p. 55. 1866.

Breitet sich Alkohol auf der reinen Metallfläche aus und verdrängt das schon darauf liegende Wasser, so wird der Wassertropfen zurückgedrängt, bleibt aber noch durch einen scharfen Rand begrenzt und vergrössert seinen Randwinkel, wie eine Vergleichung der Zahlen in der letzten Spalte mit denen der zweiten ergibt.

Wird die reine Metallfläche mit einer dünnen Fetthaut überzogen, indem man sie mit einem leinenen Tuche und Olivenöl abreibt, so ist der Randwinkel von Wasser oder Alkohol gegen die fettige Fläche viel grösser, wie gegen die reine Fläche. Die Grösse hängt von der Dicke der aufgetragenen Oelschicht ab. Lässt man die fettige Fläche einige Zeit mit Alkohol in Berührung, wodurch ein Theil der Oelschicht entfernt wird, giesst dann den Alkohol ab und lässt den Rest desselben verdampfen, so zeigt an dieser Stelle mit dünnerer Oelschicht das Wasser einen kleineren Randwinkel.

Wird Steinöl auf das reine Metall aufgetragen statt Olivenöl, so verhält sich Wasser gegen die fettige Metallfläche wie bei Olivenöl; Alkohol dagegen breitet sich aus und zeigt den Randwinkel 0°.

Tabelle 4.
Randwinkel bei fettigen Oberflächen.

Dünne Schicht auf:	Dünne Schicht von Steinöl.	Dünne Schicht von Olivenöl.		Wasser auf der selben Fläche mit Alkohol be- handelt.
	Randwinkel f. Wasser.	Randwinkel für: Alkohol.	Wasser.	
Platin	66° 2'	20° 33'	44° 25'	28° 28'
Gold	38°	15° 6'	72° 10'	44° 52'
Silber	(80°)	14° 5'	54° 48'	22° 10'
Kupfer	(90°)	20° 12'	60° 54'	4° 55'
Blei	62° 30'	18° 14'	> 75	—
Eisen	37° 36'	15° 22'	(85°)	—
Cadmium . . .	36° 14'	19° 45'	(80°)	72°
Zink	47° 42'	19° 15'	(80°)	—
Aluminium . .	(95°)	20° 4'	75° 55'	—
Spiegelglas .	15° 10'	0°	31° 0'	20° 29'

Ist eine Metallfläche einmal mit Oel in Berührung gewesen, so kann die an der Oberfläche haftende Oelschicht auch nicht durch Waschen mit Alkohol oder durch tagelanges Liegen in dieser Flüssigkeit entfernt werden. Der Randwinkel von Wasser gegen die fettige Oberfläche bleibt immer erheblich grösser, als ihn reine oder frische Oberflächen zeigen.

Je dünner die Oelschicht auf der Oberfläche des festen Körpers ist, um so kleiner findet man den Randwinkel von Alkohol und Wasser gegen die betreffende Oberfläche.

§. 7.

Aehnlich wie Wasser verhalten sich wässrige Salzlösungen bei der Ausbreitung auf reinem Spiegelglas.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe einer Reihe von Beobachtungen an Salzlösungen verschiedener Concentration.

Tabelle 5.

Randwinkel bei Spiegelglas und wässrigen Salzlösungen verschiedener Concentration.

Substanz.	Spec. Gew. σ	Salzgehalt. S	Randwinkel. θ
Chlorwasserstoff . . .	1.	0	3° 9'
	1.0655	14.55	3° 53'
Chlorammonium . . .	1.	0	4° 15'
	1.0365	13.30	9° 3'
	1.0737	35.18	12° 42'
	1.	0	3° 9'
Chlornatrium	1.0865	13.27	6° 11'
	1.	0	8° 59'
Chlorkalium	1.0487	8.03	8° 2'
	1.0932	16.13	12° 16'
Chlorcalcium	1.	0	7° 30'
	1.1639	22.01	15° 48'

Substanz.	Spec. Gew. σ	Salzgehalt. S	Randwinkel. θ
Schwefelsäure	1.	0	6°
	1.0456	8.43	4° 35'
	1.2318	45.14	4° 37'
	1.3470	85.61	4° 21'
	1.5197	161.1	5° 4'
	1.8371	180.4	6° 1'
Schwefels. Zinkoxyd. }	1.	0	4° 25'
	1.0910	9.28	9° 6'
	1.2187	22.59	15° 7'
	1.4168	45.88	20° 26'
Schwefels. Kupferoxyd }	1.	0	4° 38'
	1.0664	6.40	10° 54'
	1.1859	19.64	12° 1'
Kohlensaures Kali . . }	1.	0	7° 30'
	1.4444	72.63	14° 31'
Salpetersäure }	1.	0	4° 38'
	1.0110	2.20	5° 30'
	1.0915	18.08	6° 59'
Salpetersaures Kali . }	1.	0	5° 6'
	1.1398	25.80	6° 37'
Ammoniak	?	?	0° bis 7° 18'
Rohrzucker }	1.	0	5° 24'
	1.1170	37.67	7° 8'
	1.2359	102.20	9° 2'

Aehnliche Resultate erhielt ich bei anderen festen Körpern wie Platin oder Gold:

Tabelle 6.

Flüssigkeit.	Spec. Gew.	Randwinkel.		
		Glas.	Platin.	Gold.
Wasser	1.	7° 30'	4° 53'	8° 11'
Chlorcalcium	1.1639	15° 48'	15° 17'	7° 45'
Kohlensaures Kali	1.4444	14° 31'	8° 37'	7° 8'

Nach diesen Versuchen scheint der Randwinkel ein wenig mit steigender Concentration der Salzlösung zuzunehmen, im übrigen sich aber nur unbedeutend von dem Randwinkel des reinen Wassers zu unterscheiden.

§. 8.

Ausser mit den im Vorhergehenden beschriebenen directen Methoden habe ich gleichzeitig auch indirect aus der Gestalt flacher Luftblasen den Randwinkel gegen dieselbe feste Substanz bestimmt.

An derselben Glas- oder Silberfläche, die mit Alkohol, Wasser und einem reinen leinenen Tuche gereinigt worden waren, fand ich bei Gemischen aus Alkohol und Wasser von verschiedenem specifischem Gewicht für die Randwinkel nach beiden Methoden folgende Werthe:

Tabelle 7.

Alkohol vom spec. Gew.	mit Luftblasen.		mit Reflexion.	
	Glas.	Silber.	Glas.	Silber.
0.9973	30° 53'	43° 31'	20° 34'	72° 14'
0.9852	26° 23'	62° 18'	15° 36'	62° 35'
0.9200	16° 21'	20° 21'	14° 28'	25° 42'

Abgesehen von der einen Bestimmung bei sehr wässrigem Alkohol und Silber, wo die Flüssigkeitsoberfläche der Luftblase sehr schwer beweglich war, und eine zufällige Verunreinigung einen Unterschied herbeigeführt haben mag, stimmen die Resultate beider Beobachtungsmethoden so weit überein, als man bei diesen Versuchen überhaupt erwarten kann.

§. 9.

Die Grösse der Oberflächenspannung α_{12} an der Grenze eines festen Körpers und einer Flüssigkeit lässt sich bis auf eine additive Constante berechnen, sobald die Spannung der freien Oberfläche und der Randwinkel für verschiedene Flüssigkeiten gegen denselben festen Körper, z. B. Glas bekannt sind.

Nach §. 1 Gl. (5) ist für die Flüssigkeit 2 und 3:

$$(5a) \quad \alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \cos \theta_2$$

$$(5b) \quad \alpha_{13} = \alpha_1 - \alpha_3 \cos \theta_3$$

oder durch Subtraction:

$$(5c) \quad \alpha_{12} - \alpha_{13} = \alpha_3 \cos \theta_3 - \alpha_2 \cos \theta_2$$

Nennt man h die mittlere Steighöhe in Capillarröhren vom Durchmesser $2r$ für eine Flüssigkeit vom specifischen Gewicht σ , so ist nach Gl. (9):

$$\alpha_2 \cos \theta_2 = (\alpha) = rh \frac{\sigma}{2}.$$

d. h. gleich der Capillarconstante (α) der freien Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit, wie sie aus capillaren Steighöhen in Glasröhren früher berechnet zu werden pflegte unter der Annahme, dass der Randwinkel 0 sei.

Ausserdem lässt sich der Werth von $\alpha_2 \cos \theta_2$ auch aus Beobachtungen an flachen Luftblasen unter einer ebenen Glasplatte berechnen.

Vergleicht man α_{12} für verschiedene Flüssigkeiten mit:

$$\alpha_{13} = x \text{ für Wasser}$$

als Flüssigkeit 3, so ergeben sich aus meinen früheren Beobachtungen¹⁾ folgende Werthe:

Tabelle 8.

Flüssigkeit.	Spec. Gew. σ	$\alpha_2 \cos \theta = \alpha_1 - \alpha_{12}$		Oberflächenspannung gegen Glas. $\alpha_{12} - x$	
		Capillar- röhren.	Luft- blasen.	Capillar- röhren.	Luft- blasen.
Alkohol	0.7906	Mgr. 2.237	Mgr. 2.352	Mgr. 4.998	Mgr. 5.097
Steinöl	0.7977	2.566	2.604	4.669	4.845
Chloroform	1.4878	2.733	—	4.502	—
Terpentinöl	0.8867	2.765	2.398	4.470	5.051
Olivenöl	0.9136	3.271	3.490	3.964	3.959
Schwefelkohlenstoff	1.2687	3.343	2.768	3.892	4.681
Wasser	1.	7.235	7.449	0	0
Quecksilber	13.543	—	34.53	—	—27.081

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 15. 1870.

In dieser Tabelle sind die Flüssigkeiten nach der Grösse ihrer Oberflächenspannung an der Grenzfläche mit Glas geordnet, wie sie aus den Beobachtungen an Capillarröhren folgt.

Abgesehen von Quecksilber zeigt die Grenzfläche von Glas und Alkohol die grösste, die von Glas und Wasser die kleinste Oberflächenspannung. Statt dessen könnte man auch sagen, Alkohol hat die kleinste, Wasser die grösste Adhäsion gegen Glas.¹⁾

Eine ähnliche Rechnung liesse sich auch für alle wässerigen Salzlösungen durchführen, für welche ich früher²⁾ die Werthe von α zusammengestellt habe.

Nach Gl. (5c) wird für alle Salzlösungen, bei denen (α) mit steigender Concentration zunimmt, die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenzfläche von Glas und Salzlösung um so kleiner, die Adhäsion der Salzlösung gegen Glas um so grösser sein, je concentrirter die Salzlösung ist.

Es trifft dies bei allen von mir untersuchten Substanzen mit Ausnahme von Salzsäure, Salpetersäure und Ammoniak zu und würde auch für alkoholische Lösungen von Chlorlithium und Chlorcalcium gelten.³⁾

Man kann ferner dieselbe Grösse α_{12} auch noch in anderer Weise berechnen aus den Beobachtungen flacher Blasen oder Tropfen einer Flüssigkeit 2 in einer anderen Flüssigkeit 3 oder 4 unter oder über einem Planglas.

Es ist nach Gl. (4):

$$(5d) \quad \begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{13} + \alpha_{23} \cos \theta_3 \\ \alpha_{12} &= \alpha_{14} + \alpha_{24} \cos \theta_4 \end{aligned}$$

1) Für geschmolzenes Glas fand ich früher (Pogg. Ann. CXXXV. p. 642. 1868) $\alpha_1 = 18.09$ Mgr. und da dieser Werth mit sinkender Temperatur zunehmen müsste, so hat der Werth $\alpha_1 > 34.53$, wie er aus Gl. (5a) und den Beobachtungen bei Quecksilber folgt, nichts Auffallendes. α_1 muss nach dieser Gleichung stets grösser als ein Werth von $\alpha_2 \cos \theta$ sein.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 371—374. 1877. Tabelle XI.

3) Vgl. l. c. p. 566.

oder durch Subtraction:

$$\alpha_{14} - \alpha_{13} = \alpha_{23} \cos \theta_3 - \alpha_{24} \cos \theta_4.$$

Entspricht:

das Planglas dem Körper . . .	1
Olivenöl der Flüssigkeit . . .	2
Wasser „ „ . . .	3
Alkohol „ „ . . .	4

so ist nach meinen früheren Beobachtungen: 1)

$$\alpha_{23} = 2.096 \text{ Mgr.} \quad \alpha_{24} = 0.226 \text{ Mgr.}$$

$$\theta_3 = 17^\circ \quad \theta_4 = 87^\circ 48'$$

$$\alpha_{14} - \alpha_{13} = 2.001 \text{ Mgr.} - 0.009 \text{ Mgr.}$$

oder wenn man α_{13} für die Grenze von Glas und Wasser wieder x nennt: $\alpha_{14} - x = 1.992 \text{ Mgr.}$

Es ist also auch nach diesen Versuchen die Oberflächenspannung der ebenen Grenzfläche von Glas und Alkohol grösser als diejenige von Glas und Wasser.

Nimmt man als Flüssigkeit 3 Wasser, als Flüssigkeit 2 die verschiedenen Flüssigkeiten der Beobachtungen Nr. 2, 10—14, 16 der erwähnten Versuche, 2) so lässt sich aus Gl. (5d) wieder die Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenzfläche der betreffenden Flüssigkeit und Glas berechnen, abgesehen von einer additiven Constante α_{13} oder x .

Tabelle 9.

Grenzfläche von Glas mit	Oberflächenspannung gegen Glas $\alpha_{12} - x$
Schwefelkohlenstoff . .	4.145
Steinöl	2.815
Olivenöl	2.001
Alkohol	1.992
Terpentinöl	0.931
Wasser	0
Quecksilber	-38.23

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 27. 1870.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 27. 1870.

Die Zahlen der letzten Spalten in den beiden Tabellen 8 und 9 müssten dieselben sein; ebenso die Reihenfolge der Flüssigkeit.

Beides ist nicht der Fall, und insofern wäre die Theorie nicht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Dabei ist freilich zu erinnern, dass die Werthe des Randwinkels θ an flachen Blasen und Tropfen nur nebenbei bestimmt wurden und nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können; dass die Grösse α_1 der freien Glasfläche durch Verunreinigungen bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Grösse gehabt haben kann (vgl. unten §. 12 p. 177); dass endlich die blosse Gegenwart einer Flüssigkeit die Molecularbeschaffenheit und also auch die Oberflächenspannung einer anderen ändern kann, so dass die Dichtigkeit in einer von der Luft oder von einer anderen Flüssigkeit begrenzten Oberfläche eine ganz verschiedene ist (vgl. unten §. 11).

§. 10.

Ausbreitung von Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper.

Ausser durch Messungen kann man sich auch noch in anderer Weise ein Urtheil über die Grösse der Oberflächenspannung an der Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers bilden aus der Grösse des Randwinkels, den eine Flüssigkeitsoberfläche mit einem festen Körper bildet.

Nach Gl. (5) ist stets:

$$\alpha_{21} > \alpha_{13}$$

wenn der Randwinkel θ der gemeinschaftlichen Grenzfläche der Flüssigkeiten 2 und 3 mit dem festen Körper 1 für die Flüssigkeit 3 ein spitzer Winkel ist.

Für Glas als festen Körper und Wasser als Flüssigkeit 3, sowie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Olivenöl, Terpentinöl, Steinöl, Quecksilber als Flüssigkeit 2 ist diese

Bedingung erfüllt mit wenigen durch Verunreinigung der festen Glasfläche erklärten Ausnahmen.¹⁾

Das Wasser würde danach grössere Adhäsion zu Glas haben, als die erwähnten Flüssigkeiten.

Sobald freie, von Luft begrenzte Flüssigkeitsoberflächen fehlen, verdrängt keine der untersuchten Flüssigkeiten 2, wie verschieden gross auch ihre Capillarconstanten sein mögen, das Wasser von den Glasflächen. Der Randwinkel war nur in seltenen Fällen 0°, d. h. das Wasser verdrängte im allgemeinen auch nicht die anderen Flüssigkeiten 2 von der Glaswand.

Dass sich die Erscheinungen bei denselben Flüssigkeiten mit der Natur der festen Substanz ändern können, folgt auch aus den Untersuchungen von Chevreul,²⁾ wonach bei Abschluss der Luft in porösem Thon Olivenöl durch Wasser, in porösem Bleiweiss Wasser durch Olivenöl verdrängt wird.

Dies Verhalten ist deshalb bemerkenswerth, da es öfter ausgesprochen worden ist, dass Flüssigkeiten mit kleinerer Capillarconstante oder Spannung der freien Oberfläche stets die Flüssigkeiten mit grösserer Capillarconstante der freien Oberfläche von festen Körpern verdrängten. Wenn die Flüssigkeiten ausser mit einander und mit der festen Substanz auch noch mit Luft in Berührung gebracht werden, so wird das Wasser in der That von den meisten Flüssigkeiten 2, mit denen die oben besprochenen Versuche angestellt wurden, verdrängt, und ich habe den Grund dieser Erscheinung schon früher³⁾ ausführlich erörtert. Es geht daraus hervor, dass das Zubringen von Luft zu den Flüssigkeiten 2 und 3, die mit einem festen Körper 1 in Berührung sind, die Vertreibung

1) Vgl. die Versuche an flachen Tropfen und Blasen. Pogg. Ann. CXXXIX. p. 18—20, 22, 1870; an untergetauchten Capillarröhren ibid. p. 42—44; an capillaren Steighöhen in mehreren übereinandergelagerten Flüssigkeiten, ibid. p. 50—52.

2) C. R. LXIII. p. 63. 1866.

3) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 58. 1870.

einer Flüssigkeit 3 von der Oberfläche eines festen Körpers durch die Flüssigkeit 2 begünstigen oder hervorrufen kann, sobald $\alpha_2 < \alpha_3$ und dadurch die Summe der Oberflächenspannungen möglichst klein wird.¹⁾

Diese Bemerkung scheint mir von Wichtigkeit zu sein für das Verständniss des Einflusses der Luft oder der Gase überhaupt auf die Diffusionsvorgänge bei der Ernährung der Pflanzen und Thiere, oder des Einflusses kohlen säurehaltiger Getränke auf die Verdauung.

Kommen zwei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind mit demselben festen Körper, also hier mit Glas, gleichzeitig ohne Zutritt der Luft in Berührung, so tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten keine Oberflächenspannung auf und es muss die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} der gemeinschaftlichen Grenzfläche gegen Glas die mit grösserer Oberflächenspannung von dem festen Körper vertreiben.

Nach den Zahlen der Tabelle 8 und 9 müsste also Wasser den Alkohol von einer Glasfläche vertreiben. Dies ist in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, da gebrannter Thon und Quarzsand, die sich ähnlich wie Glas verhalten, wässrigem Alkohol Wasser entziehen, wie Wagenmann und ich gefunden haben.²⁾

Nach Tabelle 9 müsste Terpentinöl das Olivenöl von einer Glaswand verdrängen, nach Tabelle 8 müsste das Umgekehrte eintreten.

In der That findet das erstere statt, da ich früher³⁾ mit der Aenderung der capillaren Steighöhe nachgewiesen habe, dass in einer mit Olivenöl gefüllten und in Terpentinöl getauchten Capillarröhre das letztere das Olivenöl verdrängt und sich schliesslich an der Oberfläche des Olivenöls ausbreitet.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 61. 1870.

2) Pogg. Ann. CX. p. 61. 1860, vgl. auch Willibald Schmidt. Pogg. Ann. XCIX. p. 370. 1856, Duclaux, Ann. d. chim. et phys. (4) XXV. p. 486. 1875.

3) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 55. 1870.

Bei allen wässerigen Salzlösungen, die mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar sind, müsste die Salzlösung das Wasser von der Oberfläche des Glases verdrängen, um so leichter, je concentrirter sie ist, da mit steigender Concentration (α) zunimmt¹⁾ und, wie im §. 9 ausführlich nachgewiesen wurde, α_1 , um so kleiner ist, je grösser (α) = $\alpha_2 \cos \theta$ für die freie Flüssigkeitsoberfläche ist.

Dasselbe muss auch stattfinden bei verschiedenen Salzlösungen, die in jedem Verhältnisse mischbar sind und keine chemische Wirkung auf einander ausüben (Nieder schläge geben u. s. w.)

Da bei allen Salzlösungen der Randwinkel gegen Glas nahezu denselben Werth hat, so würde die Salzlösung mit grösserer Cohäsion α die mit kleinerer Cohäsion von der Oberfläche des Glases vertreiben.

Daraus folgt weiter, dass aus verdünnter Salzlösung, als einem Gemisch von Wasser mit kleiner und von concentrirter Salzlösung mit grosser Cohäsion, sich concentrirte Salzlösung an der Oberfläche des Glases ansammeln müsste. Die löslichsten Substanzen, welche bei starker Concentration die grösste Cohäsion zeigen, müssten auch besonders leicht an der Oberfläche des Glases sich ansammeln, oder besonders stark von der Glasoberfläche absorbirt werden.

Die Erscheinungen der sogenannten auswählenden Absorption scheinen dies zu bestätigen. Quarz, Thon u. s. w., welche mit Salzlösungen einen ähnlichen Randwinkel wie Glas haben (vgl. oben §. 7), scheinen kohlen saures Kali, Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. besonders stark zu absorbiren, d. h. diejenigen Salze, welche bei starker Concentration die grösste Cohäsion (α) zeigen.

Damit stimmt die Erfahrung überein, dass neue ungebrauchte Thoncyliner, wie sie für galvanische Ketten benutzt zu werden pflegen selbst nach lange fortgesetztem Auslaugen mit Wasser Salz absorbirt zurückhalten,

1) Pogg. Ann. CLX. p. 371. 1877.

wenn sie einmal mit verdünnter Salzlösung in Berührung waren.

Der Einfluss der Molecularbeschaffenheit der festen Substanz zeigt sich besonders deutlich bei schwach und stark geglähter Kohle, von denen die erstere nach den Versuchen von Graham¹⁾ eine sehr starke, die letztere eine kaum merkliche auswählende Absorption zeigt.

Wegen der schweren Beweglichkeit der Salzlösungen an der Oberfläche des Glases und der hier unberücksichtigt gebliebenen Anziehung des Wassers gegen concentrirte Salzlösung kann freilich die concentrirte Salzlösung theilweise wieder an der Oberfläche des Glases aufgelöst und entfernt werden und führt diese Auflösung direct zu einer Theorie der Diffusion an der Oberfläche fester Körper.

§. 11.

Brücke²⁾ hat seine Theorie der Diffusion von Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper durch Versuche mit Terpentinöl und Baumöl begründet, die in einem von nahestehenden Glaswänden begrenzten Raume mit einander in Berührung gebracht wurden. Nach Brücke vertreibt das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand. Die den capillaren Raum ausfüllende Flüssigkeit kann in drei Schichten getheilt werden, von denen die mittlere aus Terpentinöl und Baumöl, die beiden Wandschichten aus Terpentinöl bestehen. Während der Mittelschicht von Seiten des Terpentinöls fortwährend Baumöl, von Seiten des Baumöls fortwährend Terpentinöl entzogen wird, wandert, da das Terpentinöl der Wandschichten von dem Baumöl stärker angezogen wird als von dem Terpentinöl im Gefässe, von demselben fortwährend etwas in das Baumöl hinüber, und das Volumen des letzteren nimmt zu.

1) Pogg. Ann. XIX. p. 139. 1830.

2) Pogg. Ann. LVIII. p. 82. 1843.

Diese Theorie der Diffusion von Terpentinöl und Baumöl längs einer Glasfläche beruht auf der Voraussetzung, dass das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand verdrängt. Brücke begründet diese Voraussetzung durch den Versuch, dass ein kleiner, auf eine reine Glasplatte gesetzter Baumöltropfen von einem danebengesetzten Terpentinöltropfen verdrängt wird. Die Anziehung von Glas zu Terpentinöl sei relativ zu der von Terpentinöl zu sich selbst so gross, dass der Berührungswinkel zwischen diesen beiden Substanzen sich der Grösse 180° nähere.

Wo aber das Terpentinöl das Baumöl treffe, vertreibe es dieses vermöge seiner grösseren Adhäsion von demselben.

Der eben beschriebene Versuch beweist jedoch durchaus nicht jene Voraussetzung, da bei ihm die Flüssigkeiten, ausser mit einander und mit Glas, auch noch mit Luft in Berührung sind. Nichtsdestoweniger, ist die der Theorie zu Grunde gelegte Voraussetzung richtig, wie meine oben (§. 10) erwähnten Versuche zeigen, wo ohne Zutritt der Luft das Terpentinöl das Baumöl von der Glaswand verdrängte. Die Brücke'sche Theorie der Diffusion von Flüssigkeiten längs der Oberfläche fester Körper genügt allen Anforderungen, sobald man die Verbreitung der einen Flüssigkeit auf der Oberfläche des festen Körpers erklärt hat.

Wie schon oben erwähnt, muss eine Flüssigkeit 2 mit kleiner capillarer Spannung α_{12} an der Grenze mit einem festen Körper 1 stets die Flüssigkeit 3 mit grösserer capillarer Spannung α_{13} an der Grenze mit demselben festen Körper 1 verdrängen, sobald der Zutritt der Luft ausgeschlossen und die Flüssigkeiten 2 und 3 in jedem Verhältniss mischbar sind. In diesem Falle ist $\alpha_{23} = 0$ und die Gleichung (6a) ist stets erfüllt.

Die Flüssigkeiten, welche in jedem Verhältniss mischbar sind, lassen sich also in Bezug auf jeden bestimmten festen Körper 1 in eine bestimmten Reihenfolge ordnen,

nach der Grösse der Capillarconstante oder Oberflächenspannung der gemeinschaftlichen Grenze von dem festen Körper und der betreffenden Flüssigkeit. Jede Flüssigkeit wird von einer in dieser Reihe tiefer stehenden verdrängt. Die Reihenfolge ändert sich aber mit der Natur des festen Körpers.

Ich habe oben (§. 9 Schluss) die Schwierigkeiten auseinandergesetzt, die sich einer genauen Bestimmung der Grössen α_{12} , α_{13} u. s. w. entgegenstellen.

Bei der Unsicherheit, aus Beobachtungen an flachen Tropfen auf die Oberflächenspannung der Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern zu schliessen, verdient jedenfalls die Methode, unter Abschluss der Luft die Ausbreitung einer Flüssigkeit an der Oberfläche eines festen Körpers direct zu beobachten, den Vorzug.

Die bei Olivenöl und Terpentinöl von mir benutzte Methode lässt sich leider nicht auf alle Flüssigkeiten anwenden und versagt, sobald man keine Verminderung der capillaren Steighöhe beobachten kann, sobald die Flüssigkeit mit grösserer Capillarconstante der freien Oberfläche diejenige ist, die sich an der Oberfläche des festen Körpers ausbreitet. Dies würde z. B. bei Wasser und Alkohol auf einer Glasfläche der Fall sein.

Der Einfluss der Abhängigkeit der Diffusion von der Natur des festen Körpers bei denselben diffundirenden Flüssigkeiten zeigt sich sehr schön bei Alkohol und Wasser, die durch eine Schweinsblase oder eine Kautschuklamelle getrennt sind. Im ersteren Falle nimmt das Volumen des Wassers ab, im zweiten zu.

Hier hat schon Brücke¹⁾ durch den Versuch gezeigt, dass auch bei Ausschluss der Luft das Wasser die Oberfläche der Schweinsblase überzieht, und der Alkohol die Oberfläche der Kautschuklamelle bekleidet, dass also in dem ersten Falle das Wasser zum Alkohol, im zweiten der Alkohol zum Wasser strömen kann.

1) Pogg. Ann. LVIII. p. 87. 1843.

Eine solche poröse Scheidewand verhält sich gleichsam wie ein (mehr oder weniger unvollkommen schliessendes) Ventil und gestattet je nach seiner Natur oder chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeit 2 nach Flüssigkeit 3 oder der Flüssigkeit 3 nach Flüssigkeit 2 zu fließen.

Die erwähnten Versuche zeigen, dass:

α (Wasser-Schweinsblase) $<$ α (Alkohol-Schweinsblase)

α (Wasser-Kautschuk) $>$ α (Alkohol-Kautschuk).

Die Oberflächenspannung an der Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers scheint wie die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten um so kleiner, je mehr die eine Flüssigkeit von dem anderen Körper aufzulösen vermag.

Uebrigens ist es in den meisten Fällen sehr schwierig, in den einzelnen Versuchen die Oberflächen-Diffusion durch Vermittelung der festen Wand von der freien Diffusion zu trennen, die ohne Vermittelung der festen Wand zwischen zwei Flüssigkeiten auftritt. Es ist das wohl auch der Grund, weswegen diese Vorgänge bisher so wenig genauer untersucht worden sind.

Da die Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegen einander mit steigender Temperatur abnimmt, so muss die Diffusion zunehmen mit steigender Temperatur bei gleichem Unterschied der Grössen α_{12} und α_{13} , wo wieder mit 1 der feste Körper, mit 2 und 3 die diffundirenden Flüssigkeiten bezeichnet sind. Damit stimmt auch im allgemeinen die Erfahrung¹⁾ überein.

§. 12.

Unmerklich dünne Flüssigkeitsschichten.
Kriechen der Salze.

Schon oben habe ich mehrfach auf den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und den beobachteten Thatsachen aufmerksam gemacht und am Schlusse von §. 9 darauf hingewiesen, dass unmerklich dünne Schichten

1) Brücke, Pogg. Ann. LVIII. p. 78. 1843.

einer fremden Substanz an der Oberfläche des festen Körpers die Ursache dieses auffallenden Verhaltens sein könnten.

Wegen der zahlreichen Beobachtungen und der Genauigkeit der benutzten Methoden ist es besonders bemerkenswerth, dass man mit Messungen an Luftblasen in wässrigen Salzlösungen im allgemeinen einen Randwinkel von 20° bis 30° und mit der directen Reflexionsmethode (vgl. §. 4) viel kleinere Werthe findet.

Es liegt dies, meiner Meinung nach, daran, dass sich reine Flüssigkeiten auf der reinen Oberfläche fester Körper stets ausbreiten, ebenso wie sich reine Flüssigkeiten auf der reinen Oberfläche von Quecksilber stets ausbreiten, und dass, wenn keine Ausbreitung erfolgt und der Randwinkel von 0° verschieden ist, die Oberfläche des festen Körpers, wie die des Quecksilbers, stets mit einer äusserst dünnen Schicht einer fremden Substanz überzogen ist, welche die Ausbreitung hindert.

Diese dünne Schicht, welche sich sonst der Wahrnehmung entzieht, weil sie so dünn ist, dass sie nur schwer und mit optischen Hilfsmitteln nur in einzelnen Fällen wahrgenommen werden kann, kann aus der Flüssigkeit selbst bestehen, deren Tropfen man auf die Oberfläche des festen Körpers bringt.

Wie ein Oeltropfen, auf eine reine Wasserfläche gebracht, sich bei genügender Grösse in zwei Theile theilt, von denen der eine Theil die reine Wasseroberfläche in einer sehr dünnen Haut überzieht, deren Capillarconstante oder Oberflächenspannung verkleinert, und so es möglich macht, dass der Rest des Oels auf der modificirten Wasseroberfläche als Linse liegen bleibt¹⁾, so breitet sich auch, wenn man Wasser oder wässrige Salzlösungen auf die reine Oberfläche einer festen Substanz bringt, ein Theil der Flüssigkeit in einer äusserst dünnen Schicht auf der festen Oberfläche aus. Die ursprüngliche Oberflächen-

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 76. 1870.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

spannung (wenn man den Ausdruck wegen der Analogie mit reinen Flüssigkeitsoberflächen beibehält) der reinen festen Oberfläche wird dadurch verkleinert, der Rest der Flüssigkeit bleibt auf der modificirten festen Oberfläche in linsenförmiger Gestalt und mit einem Randwinkel $> 0^\circ$ liegen.

Je nach der Temperatur und der Reinheit der Oberfläche ist diese im ersten Augenblicke auf der festen Oberfläche mit sehr grosser Schnelligkeit entstehende fremde Flüssigkeitsschicht verschieden dick und im allgemeinen dünner als der doppelte Radius $2l$ der Wirkungssphäre oder < 0.000050 Mm. Je nach der Geschwindigkeit der Ausbreitung oder des Entstehens hat aber diese Schicht verschiedene Dicke und verschiedene Eigenschaften und modificirt die Spannung der vorher reinen Oberfläche der festen Substanz dann auch in verschiedener Weise. Die Dichtigkeitsänderung, welche die Flüssigkeit in unmittelbarer Nähe der festen Oberfläche erfährt, muss nämlich von der Zeit abhängen, während welcher die Molecularkräfte der Adhäsion auf diese Flüssigkeitstheilchen wirken.

Auf ein Flüssigkeitstheilchen in einem Abstand $< l$ von der festen Wand wirkt die Differenz der Molecularkräfte, welche die Substanz der festen Wand in einer Richtung, die Substanz der auf der anderen Seite gelegenen Flüssigkeit und Luft nach der entgegengesetzten Richtung ausüben. Die Wirkung der Luft ist verschwindend klein, und man kann also sagen, dass auf die Flüssigkeitstheilchen in unmittelbarer Nähe der festen Wand eine um so grössere moleculare Kraft ausgeübt wird und dass die dadurch hervorgerufene Dichtigkeitsänderung um so grösser ist, je dünner die Flüssigkeitsschicht ist, die darüber lagert. Die Dichtigkeitsänderung wird in verschiedener Entfernung von der festen Wand verschieden sein und an den einzelnen Stellen der Flüssigkeit um so stärker, je dünner die ganze Flüssigkeitsschicht ist, die den festen Körper bedeckt.

Die Dichtigkeitsänderung kann aber, da sie sich von Theilchen zu Theilchen fortpflanzt, sehr wohl noch in einem Abstände $> l$ oder grösser als pl , wo p ein Factor bedeutend grösser als zwei sein kann, bemerkbar werden.

Diese Aenderungen der Dichtigkeit und Molecularbeschaffenheit der Flüssigkeit, die in sogenannten unmerklich dicken Schichten die Oberflächen fester Körper überzieht, spielt bei allen Erscheinungen, wo es sich um Anziehung von Flüssigkeiten gegen andere Flüssigkeiten oder feste Körper handelt, eine bedeutende Rolle und erschwert die Untersuchung der betreffenden Erscheinungen um so mehr, als man über Grösse und Qualität dieser Aenderung sehr wenig oder gar nichts weiss, und deshalb dieselbe auch nicht in Rechnung bringen kann.

Vielleicht hängt die theoretisch nicht verständliche Erscheinung, dass ein Oeltropfen auf einer mit einer dünnen Oelschicht bekleideten Wasseroberfläche und ein Wassertropfen auf einer mit einer dünnen Wasserschicht bekleideten Glasfläche linsenförmig liegen bleibt, mit einer solchen Modification der Flüssigkeit in der dünnen Flüssigkeitsschicht zusammen.

Ob die schwere Beweglichkeit eines linsenförmigen Flüssigkeitstropfens auf festen ebenen Flächen (vgl. §. 4) ebenfalls durch das Vorhandensein einer unmerklich dünnen Flüssigkeitsschicht bedingt ist, wie ich es bei Flüssigkeitsoberflächen früher¹⁾ beobachtet habe, oder ob die schwere Beweglichkeit der festen Unterlage dabei mitwirkt, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden. Für die erstere Auffassung spricht die Thatsache, dass auf möglichst reinen festen Oberflächen die Flüssigkeiten mit bemerkenswerther Geschwindigkeit sich ausbreiten können.

Jene dünnen, durch die Nähe heterogener Substanz modificirten Flüssigkeitsschichten spielen eine grosse Rolle

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 71. 1870. Vgl. auch Marangoni, Cimento (2). V. p. 239. 1872. Berl. Ber. XXVIII. p. 184. 1872.

in der Natur, und es ist wohl kein Zweifel, dass von ihnen hauptsächlich das Leben der organischen Natur abhängt.

Dass man dieselben, deren Dicke in vielen Fällen nur einen kleinen Bruchtheil einer mittleren Lichtwelle beträgt, nicht sehen kann, ist eine physikalische Schwierigkeit für die Untersuchung, aber kein Beweis gegen ihre Existenz. Ich habe schon bei der Untersuchung der gemeinschaftlichen Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wiederholt¹⁾ auf diesen Umstand und die dadurch bedingten Schwierigkeiten der Untersuchung hingewiesen.

Man kann nun das Vorhandensein jener dünnen Schichten noch auf andere Weise, als durch den Randwinkel an der Grenze eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen ebenen Fläche beweisen.

Bei wässerigen Lösungen von kohlenstoffsaurem Natron und Kali zeigten sich an dem Planglase, unter dem die Luftblase lag, Newton'sche Farbenringe.²⁾

Aber selbst in den Fällen, wo die Schicht so dünn ist, dass die Interferenzfarben fehlen, bilden sich auf der Oberfläche der festen Substanz neben dem scharf begrenzten flachen Tropfen einer Salzlösung Krystalle des betreffenden Salzes oder, wie man die Erscheinung wohl genannt hat, das Salz kriecht.

Man erklärt das Kriechen oder Effloresciren der Salze gewöhnlich³⁾ durch die Flüssigkeit, die sich zwischen auskrystallisirtem Salz und der Gefäßwand in die Höhe zieht. Diese Auffassung ist berechtigt, sobald sich einmal die ersten Krystalle gebildet haben. Die Bildung dieser ersten Krystalle, welche auf der festen Oberfläche oft in grosser Entfernung von der Flüssigkeit entstehen, ist aber bedingt durch die dünne Schicht von Salzlösung, welche in unmerklicher Dicke alle festen Körper (Metalle,

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 37, 39, 69, 73—76. 1870.

2) Pogg. Ann. CLX. p. 369. 1877.

3) Vgl. Barentin, Handwörterbuch der Chemie und Physik. p. 636. 1842.

Glas, Quarz u. s. w.) überzieht. Verdampft ein Theil des Wassers, so strömt im Inneren der dünnen Schicht wieder neue Salzlösung zu. Dicke der Schicht und Menge der zugeströmten Salzlösung sind um so grösser, je reiner die Oberfläche des festen Körpers ist.

Auch die Temperatur scheint auf die Geschwindigkeit der in dieser dünnen Schicht strömenden Flüssigkeitsmenge einen wesentlichen Einfluss zu haben.

Die Salzkristalle bilden sich da, wo das Wasser am schnellsten verdampft, am äusseren Rande der dünnen Flüssigkeitsschicht.

Häufig ist die Oberfläche der festen Substanz an den verschiedenen Stellen verschieden rein und dann bilden sich an diesen reinen Stellen die Krystalle zuerst und in grösserer Entfernung von dem flachen Flüssigkeitstropfen, als an den weniger reinen Stellen.

Das Kriechen ist um so auffallender, je reiner die feste Oberfläche, ist oder je kleiner der Randwinkel an der Grenze des flachen Flüssigkeitstropfens, da dies letztere, wie ich oben gezeigt habe, mit dem ersteren eng zusammenhängt.

Das Kriechen fehlt, wenn die feste Oberfläche mit einer dünnen Oelschicht überzogen ist. Da Glasflächen in freier Luft länger rein bleiben als Metallflächen, so kriechen auf ihnen im allgemeinen die Salze auch leichter, als auf Metallflächen.

Es ist übrigens schon lange bekannt, dass man durch Bestreichen einer Glasfläche mit Fett das Kriechen der Salze verhindern kann.

Im übrigen müssen die Salze das Kriechen am deutlichsten zeigen, deren Lösungen sich bei genügender Concentration noch leicht bewegen, d. h. die Flüssigkeiten mit der kleinsten Zähigkeit oder der grössten Fluidität müssten unter übrigens gleichen Bedingungen das Kriechen am deutlichsten zeigen. Damit scheinen auch die That-sachen im allgemeinen in Uebereinstimmung, da Lösungen von Salmiak, Kalisalpeter, Chlorkalium, Flüssigkeiten mit

grosser Fluidität,¹⁾ die Erscheinung des Kriechens besonders deutlich zeigen.

§. 13.

Nachweis der dünnen Flüssigkeitsschichten durch elektrische Entladungen.

Ausser durch den Randwinkel oder durch die Erscheinungen des Kriechens kann man die Existenz der eben besprochenen dünnen Flüssigkeitsschicht neben den flachen Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche auch noch mit einer dritten, elektrischen Methode nachweisen, sobald die feste Substanz ein Isolator, z. B. Glas, und die aufgebraute Flüssigkeit ein Leiter der Electricität ist.

Zwei verticale Platindrähte P_1 und P_2 von 0.138 Mm. Durchmesser wurden in einer reinen Alkoholflamme gegläht und in 8 Mm. Abstand von einander auf eine horizontale Spiegelglasplatte von 60 Mm. Länge und 40 Mm. Breite aufgesetzt, welche ihrerseits wieder auf einer grösseren horizontalen Spiegelglasplatte lag. Zu einer bestimmten Zeit konnte der Draht P_1 durch einen langen dünnen Silberdraht mit einem geladenen Goldblattelektroskop, der andere Draht P_2 mit der Erde leitend verbunden werden. (Taf. V Fig. 1d.)

Jeder Platindraht war mit Schellack an der Ecke eines dreieckigen Spiegelglases von 35 Mm. Seitenlänge und 3 Mm. Dicke befestigt. Er bildete mit zwei ähnlich befestigten plattirten Kupferdrähten die 23 Mm. hohen Beine eines kleinen Dreifusses, dessen Gewicht ihn leicht gegen die zu untersuchende Oberfläche drückte.

Mit einer Secundenuhr oder einem Metronom, der halbe Secunden schlug, wurde die Zeit τ_0 bestimmt, welche die Goldblättchen des Elektroskops von 18 Mm. Länge und 2 Mm. Breite brauchten, um von einem Ausschlagswinkel von 60° aus zusammenzufallen.

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. CXIII. p. 404. 1861. Grotrian, Pogg. Ann. CLVII. p. 243. 1876.

Es wurde dann derselbe Versuch wiederholt und die Entladungszeit τ des Elektroskops gemessen, nachdem neben die Platindrähte, ohne sie zu berühren, ein flacher Tropfen von Wasser oder Salzlösung gebracht worden war. Gleichzeitig wurde mit der Reflexionsmethode (vgl. §. 3) der Randwinkel θ gemessen.

Je nachdem längere oder kürzere Zeit Z nach dem Reinigen der Spiegelglasplatte verflossen war, wurden τ_0 und τ grösser oder kleiner gefunden. Immer war aber τ viel kleiner als τ_0 und im allgemeinen nur halb so gross als τ_0 .

Als Beispiele lasse ich hier eine Reihe solcher Bestimmungen folgen, wobei unter jeder Salzlösung in Klammern angegeben ist, ob 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Volumen concentrirte Salzlösung in 1 Volumen der benutzten Flüssigkeit enthalten war.

Tabelle 9.

Flüssigkeit.	Zeit nach dem Reinigen der Platte. Z	Entladungszeit des Elektroskopes vor nach Auflegen des Tropfens.		Randwinkel. θ
		τ_0	τ	
Schwarzes Glas. Nr. 1.				
Wasser	0 ^h	0.65"	0.32"	6° 57'
Chlorkaliumlösung($\frac{1}{4}$)	3 ^h	1.75"	0.6'	4° 7'
"	24 ^h	42"	22"	21° 55'
" ($\frac{1}{2}$)	?	2.75"	1"	18° 58'
" (1)	0 ^h	1"	0.4"	4° 32'
" (1)	48 ^h	9"	4"	12° 25'
Schwarzes Glas. Nr. 2.				
Wasser	0 ^h	45"	18"	12° 58'
"	1.5 ^h	285"	120"	37° 4'
Salmiak (2)	8 Tage	196"	115"	20° 52'

Flüssigkeit.	Zeit nach dem Reinigen der Platte. Z	Entladungszeit des Elektroskopes. vor nach Auflegen des Tropfens.		Randwinkel. θ
		τ_0	τ	
Spiegelglas.				
Wasser	0 ^h	6"	4"	3° 16'
"	24 ^h	3.5"	2.5"	5° 0'
"	48 ^h	1.55"	0.2"	4° 52'
"	"	1.65"	1.05"	7° 44'
"	0 ^h	15"	3.5"	13° 13'
Kalisalpeter (1/4)	12 ^h	2.5"	1.5"	13° 13'
" (1/2)	0 ^h	18.5"	13"	22° 43'
"	24 ^h	8"	2.5"	5° 4'
"	8 Tage	50"	11"	34° 42'
" (1)	0 ^h	14"	2"	5° 22'
"	14 Tage	200"	32"	29° 0'
Salmiak (1)	?	52"	27"	27° 12'
Quarz.				
Wasser	0 ^h	19.5"	12.5"	36° 29'
"	0 ^h	140"	50"	14° 54' mit Tuch gereinigt.
Gyps.				
Wasser	0 ^h	7.5"	3.75"	6° 47'
"	0 ^h	13"	8.5"	2° 25'
Kalisalpeter (1)	0 ^h	4"	2.5"	13° 58'
Chlormagnesium (1)	0 ^h	7"	6"	5° 14'
Salmiak (1)	0 ^h	8.5"	7"	5° 55'
Glimmer (einaxig).				
Wasser	0 ^h	1.75"	0.6"	2° 33'
Glimmer (zweiaxig).				
Wasser	0 ^h	3"	1.75"	2° 15'
Kalisalpeter (1)	0 ^h	2.25"	1"	

Diese Versuche zeigen, dass unter sonst gleichen Umständen die Entladungszeit des Elektroskops um so

kleiner war, je kleiner der Randwinkel oder je reiner die Oberfläche der festen Substanz war.

Da die Entladungszeit bei derselben Flüssigkeit in den verschiedenen Versuchen verschieden ist, so kann sie nicht allein durch den aufgebrachtten Tropfen bedingt sein, sondern muss von der Oberflächenbeschaffenheit der festen Substanz abhängen, die von der aufgebrachtten Substanz in verschiedener Weise modificirt worden ist.

Die verschiedene Entladungszeit ist aber sofort erklärt, wenn man annimmt, dass ein kleiner Theil der aufgebrachtten Flüssigkeit sich auf der Oberfläche der festen Substanz ausbreitet in einer äusserst dünnen, mit optischen Methoden nicht mehr wahrnehmbaren Schicht; dass der übrige Theil der Flüssigkeit auf der so modificirten oder durch die Flüssigkeit selbst verunreinigten Oberfläche mit einem Randwinkel > 0 liegen bleibt.

Randwinkel und Entladungszeit werden um so kleiner gefunden, je grössere Dicke die erwähnte dünne Flüssigkeitsschicht neben den flachen Flüssigkeitstropfen hat, je reiner die Oberfläche der festen Substanz war.

Dass bei den verschiedenen Versuchen Randwinkel und Entladungszeit oder die Dicke der dünnen Flüssigkeitsschicht neben den flachen Tropfen verschieden gross gefunden werden, kann nicht auffallen, wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die einer vollkommenen Reinigung der Platte im Wege stehen, und wenn man berücksichtigt, wie sehr die allmähliche Verunreinigung der Oberfläche bedingt ist durch zufällig auffallende Staubtheilchen, deren Gegenwart nicht vermieden und deren Einfluss nicht berücksichtigt werden kann.

§. 14.

Einfluss der Geschwindigkeit fallender Tropfen auf die Dicke der dünnen Flüssigkeitsschicht. -

Die Entladungszeit des Elektroskops schien unter übri-

gens gleichen Umständen verschieden, je nachdem die Tropfen schnell oder langsam entstanden.

An zwei Hebern von gleichem Durchmesser (1.006 Mm.) (vgl. §. 4) bildeten sich 10 resp. 40 Wassertropfen in der Minute, ein jeder von 19 Mgr. resp. 19.67 Mgr. Gewicht, so dass in der Minute etwa 3.28 □Ctm. resp. 14.15 □Ctm. freie Flüssigkeitsoberfläche entstanden.

Es wurde, wie früher, die Entladungszeit τ_0 und τ des Goldblattelektroskopes bestimmt, bei 8 Mm. Abstand der Platinelektroden ohne und mit Wassertropfen auf einer reinen Spiegelglasplatte. Gleichzeitig wurde auch der Randwinkel gemessen, je nachdem die Tropfen langsam oder schnell entstanden waren.

Z bedeutet die Zeit, welche nach dem Reinigen der Glasplatten verflossen war.

Tabelle 10.
Wasser-Spiegelglas.

Z	langsam			schnell	
	Entladungszeit vor nach Auflegen der Tropfen. τ_0	τ	Rand- winkel. θ	Ent- ladungs- zeit. τ	Rand- winkel. θ
0 ^h	3"	2"	5° 34'	0.82"	3° 20'
0 ^h	1.6"	1"	7° 36'	0.1"	7° 15'
8 Tage	14"	7.5"	8° 10'	8.5"	7° 20'
8 „	9.5"	6.0"	9° 0'	6.5"	8° 11'

Hiernach scheint auf frisch gereinigten Glasplatten ein schnell entstandener Wassertropfen in einer dickeren Schicht sich auszubreiten als ein langsam entstandener Wassertropfen. Bei alten, seit längerer Zeit gereinigten Glasoberflächen ist der Unterschied unmerklich.

Der Randwinkel scheint für schnell gebildete Tropfen kleiner als für langsam gebildete.

Bei wässrigen Lösungen von Chlorcalcium ($\sigma=1.1639$), kohlensaurem Kali ($\sigma=1.4444$) und concentrirter Schwefel-

säure habe ich diesen Unterschied der Entladungszeit bei schnell und langsam entstandenen Tropfen nicht mit Sicherheit nachweisen können. Bei der Lösung von kohlen-sau-rem Kali und concentrirter Schwefelsäure wurde sogar in mehreren Fällen $\tau_0 > \tau$ gefunden, d. h. die Entladungszeit des Elektroskops wurde durch den zugebrachten Flüssigkeitstropfen vergrößert. Es deutet dies darauf hin, dass eine auf dem Glase schon vorhandene dünne Flüssigkeitsschicht (vielleicht Wasser aus der Atmosphäre) durch den aufgebrauchten Tropfen der Salzlösung angezogen und von der Glasoberfläche entfernt wurde.

§. 15.

Hauchbilder.

Endlich findet eine Reihe lange bekannter Erscheinungen, die ich in einer Abhandlung¹⁾ „Ueber Verdichtung von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche fester Körper“ zusammengestellt habe, ihre ungezwungene Erklärung durch den Einfluss, den unmerklich dünne Flüssigkeitsschichten an der Oberfläche eines festen Körpers auf die Ausbreitung oder den Randwinkel einer Flüssigkeit ausüben.

Je nach der Substanz und der Dicke der unmerklich dünnen Schicht, mit welcher die Oberfläche einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers überzogen ist, ist auch der Randwinkel verschieden gross, den linsenförmige Tropfen oder Tröpfchen von Wasser, Alkohol oder anderen Flüssigkeiten mit der Oberfläche einschliessen, wie ich dies schon früher bei Quecksilber und anderen Flüssigkeiten²⁾ und im ersten Theile dieser Mittheilung (§. 4—7) für feste Substanzen wie Glas, Glimmer, Silber u. s. w. nachgewiesen habe.

Nimmt die Dicke dieser Schicht der Substanz 2 auf dem Körper 1 von 0 bis zu einem Maximalwerthe D zu,

1) Pogg. Ann. CVIII. p. 339. 1859.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 64. 1870.

so ändert sich der Werth des Randwinkels continuirlich von der Grösse θ_1 , der reinen Oberfläche der Substanz 1 entsprechend, bis zu dem der reinen Oberfläche der Flüssigkeit 2 entsprechenden Werthe θ_2 , der dann bei weiterer Zunahme der Dicke ungeändert bleibt.

Dieser Maximalwerth D der Dicke, von welchem an der Randwinkel die constante Grösse θ_2 annimmt, muss im allgemeinen von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte sein. Wenn keine Dichtigkeitsänderungen im Innern der Substanz 2 auftreten (die oben §. 12 ausführlicher besprochen wurden) so wird $D = l$ sein müssen.

Das letztere ist der Fall, wenn die Substanz 2 nicht aus Flüssigkeit, sondern aus einem festen Körper besteht, dessen kleinste Theilchen nur eine langsam eintretende Verschiebung gestatten, so dass man während der Dauer des Versuchs diese Dichtigkeit als constant ansehen kann. Es ist diese Beziehung daher auch von mir zu einer Bestimmung der Grösse l benutzt¹⁾ und gleichzeitig nachgewiesen worden, dass mit wachsender Dicke der festen Substanz 2 sich in der That der Randwinkel einem constanten Werth θ_2 nähert. Dabei wurde unter anderem auch der Randwinkel von Quecksilber gegen Jodsilberschichten verschiedener Dicke auf Glas gemessen.

Die Substanz 2 der dünnen Schicht auf der Oberfläche des festen Körpers 1 kann dabei, wie die Erfahrung lehrt, aus einer festen oder flüssigen Substanz bestehen.

Dass sie auch aus gasförmiger Substanz oder condensirtem Gas bestehen kann, dürfte nicht zu bezweifeln sein, da ich den Einfluss elektrolytisch abgeschiedener Gasschichten an der Grenzfläche von Quecksilber mit Wasser²⁾ oder verschiedenen Säuren und Salzlösungen³⁾ ausführlich nachgewiesen habe.

1) Pogg. Ann. CXXXVII. p. 402. 1869.

2) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 22. 1870.

3) Pogg. Ann. CLIII. p. 193. 1874.

Hiernach kann also die Oberfläche 1 einem festen Körper oder einer Flüssigkeit angehören und die dünne Schicht 2 aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen.

Lässt man den Dampf einer Flüssigkeit 3 auf der kälteren, durch eine dünne Schicht 2 verunreinigten Oberfläche 1 sich absetzen, so bilden die condensirten Tropfen und Tröpfchen einen verschiedenen Randwinkel je nach der Dicke der Schicht 2, die Stellen mit verschiedenem Randwinkel θ reflectiren das Licht in verschiedener Weise und lässt sich danach indirect die verschiedene Dicke der Schicht 2 beurtheilen.

Schlägt sich Wasserdampf auf einer Glas- oder Metallplatte nieder, so hat man ein sogenanntes Hauchbild, wie sie besonders von Moser¹⁾ und Waidele²⁾ untersucht worden sind. Schlägt sich Quecksilber auf einer durch Licht oder Bestrahlung in einer Camera obscura modificirten Jodsilber- oder Bromsilberschicht nieder, so hat man ein sogenanntes Lichtbild oder Daguerrotyp,³⁾ ein Hauchbild mit Quecksilberdampf erzeugt.

Damit die Hauchbilder deutlich erscheinen, muss die Dicke der Schicht 2 kleiner als die oben besprochene Maximaldicke D sein. Für die Entstehung der Hauchbilder ist es also vortheilhaft, möglichst reine Flächen des Körpers 1 anzuwenden. Die festen Oberflächen werden deshalb durch Putzen mit Alkohol, Tripel etc. von der daran haftenden Schicht der Substanz 2 so viel als möglich befreit.

Waidele fand, dass frisch geputzte Silberflächen die Hauchbilder am besten geben, wenn sie den Wasserdampf mit blauer, schlechter, wenn sie ihn mit brauner Färbung condensirten. Dieselbe blaue oder braune Färbung beob-

1) Pogg. Ann. LVI. p. 177; LVII. p. 1. 1842.

2) Pogg. Ann. LIX. p. 255. 1843.

3) C. R. IX. p. 257. 1839.

achtete ich an der dünnen Wasserschicht, die sich neben einem Wassertropfen auf frisch gereinigten Glas- oder Silberflächen ausbreitet. Im ersteren Falle breitet sich ein Theil der Wassertropfen zu einer dickeren Schicht auf der festen Oberfläche aus, ehe die Flüssigkeit am äusseren Rande der Schicht durch Verdampfung verschwunden ist, als im letzteren Falle. Die Schicht zeigt im ersteren Falle eine Newton'sche Farbe höherer Ordnung (Blau I. Ordnung, etwa einer Luftdicke von 0.0002 Mm. entsprechend) als im letzteren (Braun I. Ordnung einer Luftdicke von 0.0001 Mm. entsprechend, wenn man berücksichtigt, dass die dünnste Stelle der Wasserschicht im reflectirten Licht weiss erscheinen muss).¹⁾

Ein auf die Platte gebrachter Tropfen Alkohol, der sich leichter (vgl. oben §. 6) in dickerer Schicht ausbreitet, wie Wasser, zeigt auch schon bei geringerer Reinheit der festen Fläche das Blau I. Ordnung im reflectirten Licht.

Die grössere oder geringere Reinheit, die grössere oder geringere Fähigkeit der festen Fläche, Hauchbilder zu geben, beurtheilt man also nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sich Wasser ausbreitet, nach der grösseren oder geringeren Dicke der Wasserschicht, die sich beim Behauchen bildet.

Nach den in §. 4—8 mitgetheilten Messungen zu urtheilen, wird man es trotz aller Vorsicht niemals erreichen, dem festen Körper eine reine Oberfläche auch nur für kurze Zeit zu geben oder eine solche gar für längere Zeit zu erhalten.

So sicher man sagen kann, dass eine dünne Schicht fremder Substanz auf der Oberfläche des festen Körpers ist, oder, wie ich es nennen will, an derselben adhärirt, so schwer dürfte es sein, Natur und chemische Beschaffenheit dieser adhärirenden Schicht genau zu bestimmen. Jedenfalls kann durch die Berührung oder die Nachbarschaft mit anderen festen Körpern oder Flüssigkeiten (porösen

1) Vgl. Pogg. Ann. CXXIX. p. 180. 1866.

Substanzen, geschnittenen Steinen, Münzen) die Dicke der adhären den Schicht verkleinert oder durch Zubringen neuer Substanz vergrössert werden. Die Stellen verschiedener Dicke unterscheiden sich nach dem Behauchen durch verschiedene Randwinkel oder verschiedenes Ansehen im Hauchbild.

Legt man ein ausgeschnittenes Blatt Papier auf eine möglichst reine Glasfläche, behaucht den Ausschnitt und lässt das Wasser wieder verdampfen, so reissen die Wasserdämpfe einen Theil der adhären den Flüssigkeits- oder Gasschicht mit, die Dicke derselben wird kleiner und der Randwinkel bei nochmaligem Behauchen nach Entfernung des Papierblattes an den unter dem Ausschnitt gelegenen Stellen ebenfalls kleiner. Der Ausschnitt wird im Hauchbild sichtbar.

Elektrische Ströme sind, wie ich an einer anderen Stelle¹⁾ gezeigt habe, besonders geeignet, Flüssigkeiten an der Oberfläche fester Körper in Bewegung zu setzen, selbst solche, die sonst nicht bewegt werden können. Die bewegende Kraft ist unter sonst gleichen Umständen um so grösser, je grösser die Stromdichtigkeit ist. Es kann daher nicht auffallen, dass elektrische Entladungen, die von den erhabenen und vertieften Stellen einer Münze mit grösserer oder geringerer Intensität nach einer Glasoberfläche übergehen, die an der Glasoberfläche adhären den Flüssigkeits- oder Gasschichten mehr oder weniger stark fortschaffen. Dazu kommt die erwärmende Wirkung der in der Luftschicht zwischen Münze und Glas übergehenden Entladungen. Die erhabenen und vertieften Stellen müssen sich beim Behauchen wieder als Stellen mit kleinerem oder grösserem Randwinkel im Hauchbilde unterscheiden.

Noch leichter gelingen diese von G. Karsten²⁾ und Riess³⁾ untersuchten elektrischen Hauchbilder auf

1) Pogg. Ann. CXIII. p. 514 u. 592. 1861.

2) Pogg. Ann. LVII. p. 493. 1842.

3) Riess, Reibungselectricität. II. p. 224.

einer frisch geschmolzenen Pechplatte mit einer durch den Schmelzprocess frisch hergestellten, möglichst reinen Oberfläche.

Statt mit dem Wasserdampfe des Hauches lassen sich diese elektrischen Hauchbilder auch mit Quecksilberdampf oder Joddampf¹⁾ erzeugen, die ebenfalls linsenförmige Tropfchen mit verschiedenem Randwinkel bilden müssen.

Hat man einen elektrischen Funken über die Oberfläche einer Glas-, Glimmer- oder Metallplatte gehen lassen, so wird die adhärende Schicht an den von der Entladung berührten Stellen so gut wie vollständig entfernt. Bei dem Behauchen wird dann das condensirte Wasser keine linsenförmigen Tropfen mehr bilden, sondern sich ausbreiten zu einer zusammenhängenden Schicht; die vom Funken getroffene Stelle erscheint blank auf mattem Grundé und bildet die von Riess beschriebene elektrische Hauchfigur.

Ich glaube die Resultate der vorstehenden Untersuchung folgendermassen zusammenfassen zu können:

1. Die schon länger bekannten Eigenschaften der gemeinschaftlichen Grenzfläche zweier Flüssigkeiten lassen sich auf die gemeinschaftliche Grenze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers übertragen.

2. Die gemeinschaftliche Oberfläche eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2 hat das Bestreben möglichst klein zu werden, oder es herrscht in ihr, wie man auch sagen kann, eine bestimmte, von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängige und nur von der Natur der beiden Substanzen 1 und 2 abhängige Oberflächenspannung α_{12} .

3. Die Grösse des Randwinkels eines festen Körpers 1 und einer Flüssigkeit 2, die beide von einer Flüssigkeit 3 begrenzt sind, ist nur durch die Natur der drei Sub-

1) Karsten, Pogg. Ann. LVII. p. 496. 1842.

stanzen bestimmt und von der geometrischen Gestalt der Oberfläche unabhängig.

4. Der von Thomas Young herrührende Hauptsatz der Capillaritätstheorie über die Constanz des Randwinkels der freien Oberfläche eines festen Körpers und einer Flüssigkeit ist ein besonderer Fall des ad 3 ausgesprochenen Satzes, wenn die Flüssigkeit 3 aus Luft besteht.

5. Der Randwinkel kann indirect aus der Messung der Gestalt flacher Tropfen und Blasen durch Rechnung abgeleitet, oder mit reflectirtem Lichte direct gemessen werden.

6. Der Randwinkel der freien Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol u. s. w. und wässriger oder alkoholischer Salzlösungen gegen reine Glas-, Krystall- oder Metallflächen scheint 0° . Die Flüssigkeiten breiten sich auf der reinen festen Oberfläche aus.

7. Hat der Randwinkel, wie gewöhnlich, grössere Werthe, so ist die feste Oberfläche mit einer (unmerklich) dünnen Schicht fremder Substanz überzogen, mit deren Dicke sich der Randwinkel ändert.

8. Die Dicke dieser dünnen Schicht darf jedoch einen bestimmten Maximalwerth D nicht übersteigen, der ebenso gross oder grösser wie der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist.

9. Diese dünne, an der Oberfläche des festen Körpers adhärirende Schicht kann aus fester, flüssiger oder gasförmiger Substanz bestehen.

10. Sie kann auch aus der aufgebrachten Flüssigkeit selbst bestehen, und lässt sich ausser durch den Randwinkel auch noch durch das sogenannte Kriechen der Salze, oder die Elektricitätsleitung an der Oberfläche des festen Körpers, in einzelnen Fällen auch durch die Interferenzfarben des von ihr reflectirten Lichtes nachweisen.

11. Die unmerklich dünnen Schichten derselben Flüssigkeit haben je nach der Dauer und der Art ihrer Entstehung oder je nach der Natur des festen Körpers, an dem sie adhäriren, verschiedene Eigenschaften. Schnell

entstandene Wassertropfen breiten sich auf frisch gereinigten Glasflächen leichter aus, als langsam entstandene.

12. Diese unmerklich dünnen Schichten fremder Substanz scheinen auch den Grund für die Abweichungen von Theorie und Erfahrung bei der Bestimmung der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern abzugeben.

13. Ist der Randwinkel 0° oder unmöglich, so erfolgt eine Ausbreitung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers.

14. Bei Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mischbar sind, verdrängt die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} die mit grösserer Oberflächenspannung α_{13} . Diese Oberflächenspannung und die möglicherweise eintretende Verdrängung ändern sich aber mit der Natur der festen Substanz. Dies ergänzt die Brücke'sche Theorie der Oberflächendiffusion längs einer festen Wand.

15. Die Gegenwart anderer Flüssigkeiten und besonders von Luft kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit an einer festen Wand wesentlich modificiren.

16. Die Abhängigkeit des Randwinkels von der Dicke der unmerklich dünnen Schicht auf der festen Oberfläche erklärt die Hauchbilder von Moser und Waidele mit Wasserdampf, die Lichtbilder von Daguerre mit Quecksilberdampf, die elektrischen Hauchbilder von G. Karsten und Riess mit Wasser-, Quecksilber- und Joddampf.

Heidelberg, den 30. Juni 1877.

II. *Ueber die specifische Wärme der Dämpfe und ihre Aenderungen mit der Temperatur; von Eilhard Wiedemann.*

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich für einige Gase die specifischen Wärmen und deren Aenderungen mit der Temperatur zu bestimmen gesucht. Die vorliegende soll dieselbe Aufgabe für eine Anzahl Dämpfe lösen. Dabei war es zugleich meine Absicht, zu untersuchen, ob nicht eine Beziehung zwischen den Aenderungen der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten und den Aenderungen der ihnen zugehörigen Dämpfe vorhanden ist. Bestimmungen der specifischen Wärmen der Dämpfe waren bisher, mit Ausnahme einiger neueren Messungen von Winkelmann, auf die ich am Schlusse der Arbeit noch zurückkommen werde, nur von Regnault ausgeführt worden.

Regnault's Methode ist im wesentlichen folgende: Aus einer Retorte wird ein Dampfstrom entwickelt, der in einem Erwärmungsapparat zuerst auf eine Temperatur t^0 , dann auf eine zweite t_1^0 , die beide höher als sein Siedepunkt waren und möglichst weit von einander lagen erhitzt wurde. Er wurde dann in einem Calorimeter condensirt und die Wärmemengen Q und Q_1 bestimmt, die dabei abgegeben wurden. Es setzen sich dieselben aus drei Theilen zusammen; einmal aus der Wärmemenge, die der Dampf bei seiner Abkühlung von t^0 resp. t_1^0 bis zur Condensationstemperatur abgibt, dann der latenten Dampfwärme und endlich derjenigen Wärmemenge, die bei der Abkühlung der Flüssigkeit von der Condensationstemperatur bis zur Endtemperatur des Calorimeters frei wird. Die Differenz $Q_1 - Q$ entspricht der dem Dampfe bei der Erwärmung von t^0 bis t_1^0 zuzuführenden Wärmemenge und ist, wenn c seine mittlere

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 1—42.

specifische Wärme zwischen t^0 und t_1^0 bezeichnet, gegeben durch:

$$Q_1 - Q = c(t_1 - t).$$

Hieraus lässt sich c unmittelbar berechnen.

Regnault bestimmte Q_1 und Q gewöhnlich nicht aus einem Versuche, sondern aus einer ganzen Reihe, die bei wenig von einander verschiedenen Temperaturen angestellt wurden.

Diese Methode leidet an dem Uebelstande, dass die in Q_1 und Q von der Abkühlung des Dampfes herrührenden Wärmemengen nur einen kleine Bruchtheil der gesammten abgegebenen Wärmemenge ausmachen, so dass, selbst wenn Q und Q_1 ziemlich bedeutend sind, $Q_1 - Q$ nur klein ist, und also kleine Fehler in der Bestimmung der einen oder anderen Grösse bedeutende Fehler in der von c nach sich ziehen. So ist zum Beispiel für:

	Q_1	Q	t_1	t
Wasser	696.41	647.93	231.11	127.70
Aether	795.98	117.60	229.68	65.20
Chloroform	97.357	79.980	228.38	117.46

Wir sehen daraus, dass wenn beim Wasser, Aether oder Chloroform in der Bestimmung von Q_1 etwa ein Fehler von 1% gemacht ist, derselbe in $(Q_1 - Q)$ einen solchen von etwa 12%, 3%, $4\frac{1}{2}\%$ bedingt. Dass nichtsdestoweniger die aus verschiedenen Reihen auf die oben besprochene Weise als Mittelwerthe erhaltenen specifischen Wärmen der Dämpfe so gut unter einander übereinstimmen, ist ein neuer Beweis für die ungemaine Sorgfalt, mit der Regnault seine Versuche ausgeführt hat. So ergaben sich bei verschiedenen Reihen von Versuchen die specifischen Wärmen der Dämpfe folgende Mittelwerthe:

bei Wasser	0.46881	0.48111	0.48080	0.47963
„ Aether	0.47670	0.48261		
„ Alkohol	0.45567	0.45116		
„ Schwefelkohlenstoff	0.1602	0.1544.		

Betrachtet man aber die einzelnen Bestimmungen jeder Reihe und combinirt je eine Bestimmung bei einer

niederen Temperatur mit einer bei einer höheren, so werden die Abweichungen beträchtlich grösser und betragen etwa 5—7 ‰.

Da man ferner, um die Fehler möglichst zu verkleinern, die höchste Temperatur möglichst gross wählen muss, so sind Versuche über die Aenderung der specifischen Wärme nach dieser Methode nicht ausführbar, um so weniger, als die niedrigste Temperatur, auf die der Dampf erhitzt werden kann, stets höher als der Siedepunkt sein muss.

Ich habe deshalb die Messungen so angestellt, dass der Dampf sich nicht im Calorimeter condensiren konnte, sondern dasselbe noch in Gasform durchströmte. Dazu wurde der Erwärmungsapparat und das Calorimeter evacuirt und die Anfangstemperatur des letzteren so hoch gewählt, dass sich bei dem Drucke, der im Apparat vorhanden war, kein Dampf darin niederschlagen konnte. Die gesammte an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge rührt also allein von der Abkühlung des Dampfes her.

Die specielle Anordnung des Apparates war folgende:

I. Zum Entwickeln der Dämpfe diente ein Messinggefäss mit zickzackförmig gebogener Bodenplatte (Taf. II Fig. 4a). Es war 13 Ctm. lang, 3 Ctm. breit, 6 Ctm. hoch. Der Ansatz *a* diente zum Eingiessen der Flüssigkeit; *c* ist ein Hahn, dessen Ansatz *d* durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit dem Rohr *mn* des Erwärmungsapparates verbunden wurde¹⁾. Das Gefäss tauchte fast ganz in ein Wasserbad. Die Auszackungen seines Bodens sollten dem Wasser des letzteren eine möglichst grosse Oberfläche bieten, um so die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit und damit die Verdampfung selbst constant zu erhalten. Benützte man ein Glasgefäss oder ein einfaches cylindrisches Messinggefäss, so fand zwar in den ersten

1) cf. die Figur bei der früheren Arbeit.

Augenblicken nach Oeffnung des Hahnes *c*, wenn der Dampf zu entweichen begann, eine sehr lebhafte Entwicklung desselben statt; aber bald wurde dieselbe schwächer und hörte bei dem Glasgefässe fast vollkommen auf, da die durch die Verdampfung verbrauchte Wärme nicht genügend schnell durch Leitung wieder ersetzt werden konnte. Bei der obigen Form des Verdampfungsapparates blieb dagegen der Dampfstrom fast ganz constant, wie sich aus der Regelmässigkeit des Ganges des Thermometers im Calorimeter ersehen liess; nur durfte der Hahn *c* nicht zu plötzlich geöffnet werden.

Bei den vielen Löthungen an dem obigen Apparate war es wohl möglich, dass eine derselben bei dem von aussen wirkenden Drucke aufsprang. Es wurde deshalb nach jeder Versuchsreihe mit einem Dampfe die Unversehrtheit des Apparates dadurch geprüft, dass man das Gefäss getrocknet und ausgepumpt 24 Stunden unter Wasser stehen liess und vor- und nachher sein Gewicht bestimmte. Da dasselbe während der definitiven Versuche sich stets als gleich ergab, so war das Gefäss dicht geblieben.

II. Der Erwärmungsapparat und das Calorimeter waren die nämlichen, die bereits bei den Versuchen mit den Gasen gedient hatten; doch musste die Verbindung zwischen beiden jetzt in einer etwas anderen Weise hergestellt werden. Früher wurde der aus dem Erwärmungsapparat herausragende letzte Theil des Erwärmungsrohres in einem Kork befestigt, der selbst wieder in den am Calorimeter angelötheten Ansatz eingesteckt war. Bei den niedrigen Drucken aber, die bei den Versuchen mit den Dämpfen im Inneren des Apparates vorhanden waren, war die Anwendung einer Korkverbindung unstatthaft; es wurde deshalb (Taf. II Fig. 4b) der Neusilberansatz *b* am Erwärmungsapparate schwach konisch ausgebohrt, in ihn ein kleines Neusilberöhrchen eingeschliffen, das dann in einen kleinen Kautschukstöpsel, der in dem Ansätze *a* des Calorimeters befestigt wurde, ein-

gesetzt war. Es war so freilich gegen früher die von dem Erwärmungsapparat zum Calorimeter übergeleitete Wärmemenge auf etwa das Doppelte vermehrt; doch bewährte sich der Verschluss als recht dicht, besonders wenn man zwischen die beiden in einander eingeschliffenen Röhren eine Spur Fett brachte.

III. Zwischen dem Calorimeter und der zum Evacuiren dienenden Pumpe (meist war es eine Arzberger'sche Wasserpumpe) wurden folgende Apparate eingeschaltet: zunächst ein horizontal liegendes T-Rohr, dessen einer durch einen Hahn *f* verschliessbarer Schenkel vertical nach unten kurz umgebogen und durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohr des Silbergefässes verbunden war, durch das die Gase und Dämpfe dasselbe verliessen. Sein querlaufender Arm, der gleichfalls einen Hahn trug, führte zu einem Quecksilbermanometer, sein dritter Schenkel endlich war mit einem Schlangenrohr aus Glas verbunden, das von einem Kältegemisch, resp. von mit Eis gekühltem Wasser (beim Benzin), umgeben war und in dem sich die Dämpfe verdichten. Das Schlangenrohr war an eine Glaskugel angeschmolzen, an die sich oben und unten Röhren ansetzten. Die untere dient zum Ablassen der condensirten Flüssigkeit, die obere ist rechtwinklig umgebogen, trägt einen Hahn und ist in Verbindung mit einer leeren Flasche, die dazu dient, etwa aus der nächsten Flasche zurücktretende Flüssigkeit aufzufangen. In dieser befand sich nämlich Schwefelsäure oder Alkohol, um einen weiteren Theil der Dämpfe zu absorbiren. Zwischen diese Flasche und die Arzberger'sche Wasserpumpe war noch eine grössere, etwa 7 Liter fassende eingeschaltet, um etwaige Unregelmässigkeiten des Druckes auszugleichen.

Das Rücksteigen des Wassers aus der Arzberger'schen Pumpe verhindert eine durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel verschlossene Flasche. Durch das eine Loch führte ein mit der Pumpe verbundenes Rohr bis zum Boden, durch das andere dagegen ein an einer

Stelle erweitertes Glasrohr, in dem sich ein conischer, oben darin eingeschliffener Schwimmer befand (Taf. II Fig. 4c). Ward bei einer Verminderung des Druckes Wasser in den Apparat eingesogen, so hob sich der Schwimmer und schloss ihn gegen die Pumpe hermetisch ab.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt:

Während die Wasserpumpe bei geschlossenem Hahne *f* die betreffenden Räume hinlänglich weit (bis auf 40 bis 100 Mm. Druck) auspumpte, wurde das die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Gefäss mit zickzackförmigem Boden gewogen. Dann wurde es in das mit Wasser von passender Temperatur gefüllte Bad getaucht und bei geschlossenem Hahne *c* mit dem Erwärmungsapparat verbunden. Das Calorimeter wurde dann angesetzt und der Hahn *f* geöffnet, wodurch auch das Calorimeter und der Erwärmungsapparat evacuirt wurden. Nun las man während 5—10 Minuten, die an einer Secundenuhr gemessen wurden, die Temperatur des Calorimeters ab, öffnete mit der Minute langsam den Hahn *c* und beobachtete wieder den Gang des Thermometers. Nach einer bestimmten Zeit, wenn das Calorimeter durch den durchgehenden Dampfstrom hinlänglich erhitzt war, wurde derselbe abgesperrt und zunächst von halber zu halber Minute, dann von Minute zu Minute die Temperaturänderungen bestimmt.

Die Anfangs- und Endbestimmungen dienten wie früher zur Feststellung der Correctionen. Je nach der Natur der untersuchten Dämpfe wurde die Anfangstemperatur des Calorimeters höher oder niedriger genommen, um jede Condensation in demselben zu verhindern. Dass keine solche eintrat, liess sich mit Leichtigkeit an dem regelmässigen Gange der Erwärmung des Calorimeters verfolgen. Wurden die Drucke so gewählt, dass eine wenn auch nur schwache Condensation auftrat, so zeigte sich in der ersten Minute eine sehr starke Temperatursteigerung, dann trat ein stationärer Zustand ein, indem bei der höheren Temperatur des Calorimeters der

condensirte Dampf zu verdampfen begann. Am schwierigsten waren die Versuche bei dem bei 78° siedenden Benzin.

Kurz vor dem Oeffnen des Hahnes f und unmittelbar nach dem Schliessen desselben wurde ferner die während des Versuches möglichst constant gehaltene Temperatur des Paraffinbades abgelesen.

Zum Schlusse wurde endlich der Entwicklungsapparat wieder gewogen, seine Gewichtsabnahme gab unmittelbar die Menge des fortgegangenen Dampfes, die das Calorimeter erwärmt hatte.

Nach Regnault können wir die Wärmemenge Q , die einem Gase bei der Erwärmung von 0° bis t° zugeführt werden muss, darstellen durch:

$$Q = c_0 t + \alpha t^2$$

Die wahre spezifische Wärme bei t° wird dann:

$$\frac{dQ}{dt} = c_0 + 2\alpha t = c_t.$$

Aus unseren Beobachtungen lassen sich unmittelbar die Grössen c_0 , d. h. die spezifische Wärme bei 0° , und 2α d. h. die Aenderung derselben für einen Grad berechnen.¹⁾ Die Gleichungen für Q und c_t sind für jeden einzelnen Dampf bei den Tabellen angegeben. Die die relativen mittleren specifischen Wärmen bestimmenden Grössen c_0' und α' in der Gleichung:

$$c_t' = c_0' + 2\alpha' t,$$

die wir erhalten, wenn wir die gewöhnlichen specifischen Wärmen mit der Dichte der betreffenden Gase bezogen auf Luft multipliciren, werden wir nach Anführung der Beobachtungsergebnisse für die einzelnen beobachteten Dämpfe in einer Tabelle zusammenstellen.

Um die durch unsere Versuche gefundenen specifischen Wärmen mit den von Regnault bestimmten ver-

1) Vgl. Pogg. Ann. CLVII. p. 18.

gleichem zu können, müssen wir aus ihnen die mittleren specifischen Wärmen zwischen den Temperaturen t und t_1 berechnen, zwischen denen letzterer seine Versuche angestellt hat. Die mittlere specifische Wärme zwischen t und t_1 sei c , dann ist die zum Erwärmen von einem Gramm des betreffenden Körpers von t auf t_1 verbrauchte Wärmemenge:

$$c (t_1 - t).$$

Andererseits ist dieselbe aber auch gleich der Wärmemenge, welche man braucht, um 1 Gr. von 0^0 bis t_1 zu erwärmen, weniger der, die man braucht, um es von 0^0 bis t zu erwärmen, es ist also:

$$c (t_1 - t) = c_0 t_1 + \alpha t_1^2 - c_0 t - \alpha t^2$$

oder es ist:

$$c = c_0 + \alpha (t_1 + t).$$

Wir werden bei jeder einzelnen Substanz unsere Zahlen mit den von Regnault gefundenen zusammenstellen.

Die sämmtlichen untersuchten Substanzen waren von Hrn. Kahlbaum in Berlin bezogen und auf ihre Reinheit geprüft resp. noch einmal fractionirt worden.

Die folgenden Tabellen enthalten die für die verschiedenen untersuchten Dämpfe nach der oben erörterten Methode erhaltenen und berechneten Resultate; dabei ist:

- p die ungefähre Temperatur des Bades;
- W das Gewicht des Wassers im Calorimeter. Der Wasserwerth des Calorimeters selbst war wie früher 5.464;
- G das Gewicht der verdampften Flüssigkeit in Grammen;
- n die Dauer des Versuches in Minuten;

- a* die in der Minute durch das Calorimeter geströmte Dampfmenge in Grammen;
- τ die Temperatur der Umgebung;
- T* die mittlere Temperatur des Calorimeters in der Anfangsperiode;
- m* die Temperaturerhöhung des Calorimeters in jeder Minute der Anfangsperiode;
- T_1 die mittlere Temperatur des Calorimeters in der Endperiode;
- m_1 die Temperaturerhöhung des Calorimeters in jeder Minute der Endperiode;
- k u. α* die Pogg. Ann. CLVII. p. 15 erörterten Constanten;
- ϑ die beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeters;
- ϑ_1 die corrigirte Temperaturerhöhung des Calorimeters;
- t* die mittlere Temperatur des Calorimeters;
- M* die Temperatur des Erwärmungsgefäßes;
- θ die Temperaturerniedrigung des Gases;
- c* die mittlere specifische Wärme des Gases zwischen *M* und *t*.

I. Chloroform.

Versuche zwischen 117.5° und 26.9°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	61.20	60.30	59.90	59.80	61.80	61.12	62.10
<i>G</i>	35.50	31.83	36.02	34.40	36.75	37.63	35.05
<i>n</i>	5 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{3}{4}$	5	5 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$	6	5
<i>a</i>	6.46	5.50	7.20	6.25	6.68	6.27	7.01
τ	23.40	23.60	24.60	20.40	20.60	20.80	2.10
<i>T</i>	24.17	23.72	22.83	21.89	20.43	21.25	22.7
<i>m</i>	0.23	0.24	0.256	0.22	0.24	0.25	0.27
<i>T</i> ₁	32.55	32.00	31.11	30.47	29.13	30.20	31.48
<i>m</i> ₁	0.08	0.10	0.102	0.076	0.10	0.106	0.12
<i>k</i>	0.244	0.260	0.224	0.245	0.232	0.257	0.30
α	0.0179	0.0169	0.0187	0.0168	0.0161	0.0161	0.0171
ϑ	8.26	7.50	8.09	7.90	7.91	8.49	7.88
ϑ ₁	7.34	6.31	7.16	6.98	7.01	7.07	6.79
<i>t</i>	28.1	28.0	27.8	26.8	24.9	25.8	27.15
<i>M</i>	121.8	119.9	117.7	118.8	114.1	111.9	118.2
Θ	93.7	91.9	89.9	92.5	89.2	86.1	91.05
<i>c</i>	0.1471	0.1418	0.1445	0.1432	0.1427	0.1453	0.1438

Versuche zwischen 189.8° und 28.3°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
<i>W</i>	61.65	60.15	60.10	61.50	61.50	60.30
<i>G</i>	21.96	21.10	20.64	20.51	18.22	17.86
<i>n</i>	2 $\frac{3}{4}$	3	3	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$
<i>a</i>	7.98	7.03	6.88	5.86	5.21	3.97
τ	18.00	18.40	19.20	19.40	19.80	22.20
<i>T</i>	23.89	23.70	23.72	21.70	22.67	22.13
<i>m</i>	0.46	0.434	0.480	0.470	0.50	0.48
<i>T</i> ₁	35.32	34.33	34.15	32.40	32.86	32.48
<i>m</i> ₁	0.284	0.24	0.29	0.283	0.31	0.33
<i>k</i>	0.55	0.53	0.56	0.51	0.55	0.47
α	0.0154	0.0182	0.0182	0.0175	0.0187	0.0146
ϑ	9.42	9.29	8.69	8.74	8.59	8.43
ϑ ₁	8.05	7.80	7.25	7.27	6.76	6.46
<i>t</i>	29.63	29.0	29.0	26.84	28.0	27.1
<i>M</i>	192.35	190.6	185	186.5	193.7	190.5
Θ	162.73	161.6	156	159.66	165.7	163.4
<i>c</i>	0.1512	0.1501	0.1476	0.1486	0.1499	0.1456

p etwa 30° bis 33°.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 117.5° und 26.9° ergibt sich im Mittel:

$$0.1441.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0030.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 189.8° und 28.3° ergibt sich im Mittel:

$$0.1489.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0034.

Für das Chloroform ergibt sich hieraus:

$$Q = 0.1341 t + 0.00006770 t^2$$

$$c_t = 0.1341 + 0.0001354 t.$$

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 117° und 228° fand Regnault:

$$0.1567.$$

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich 0.1573, also fast ganz gleich.

II. Bromäthyl.

Versuche zwischen 116.4° und 27.9° .

Versuche zwischen 189.5° und 29.5° .

	1.	2.	3.	4.
<i>W</i>	60.67	60.75	61.85	61.85
<i>G</i>	37.20	34.24	33.96	35.20
<i>n</i>	5	$4\frac{3}{4}$	$3\frac{3}{4}$	$3\frac{3}{4}$
<i>a</i>	7.44	7.21	9.06	9.39
τ	19.8	20.2	20.5	20.7
<i>T</i>	21.81	23.82	23.69	24.65
<i>m</i>	0.19	0.202	0.19	0.207
<i>T</i> ₁	30.96	32.31	31.96	38.40
<i>m</i> ₁	0.05	0.054	0.04	0.044
<i>k</i>	0.228	0.265	0.248	0.285
α	0.0193	0.0174	0.0181	0.0186
ϑ	8.58	8.12	7.73	8.09
ϑ ₁	8.03	7.52	7.25	7.55
<i>t</i>	26.5	28.04	27.9	29.13
<i>M</i>	114.2	116.7	116.7	118.00
Θ	87.7	88.66	88.8	88.87
<i>c</i>	0.1591	0.1639	0.1618	0.1598

	1.	2.	3.	4.
<i>W</i>	61.12	60.42	60.2	60.80
<i>G</i>	21.05	16.67	18.53	20.43
<i>n</i>	$1\frac{2}{3}$	2	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$
<i>a</i>	12.63	8.33	7.41	8.17
τ	21.80	20.0	22.8	23.2
<i>T</i>	25.88	24.03	22.89	23.73
<i>m</i>	0.39	0.444	0.472	0.503
<i>T</i> ₁	36.39	34.05	34.37	36.11
<i>m</i> ₁	0.19	0.285	0.29	0.27
<i>k</i>	0.468	0.508	0.473	0.513
α	0.0190	0.0160	0.0159	0.0188
ϑ	9.13	8.12	9.46	10.16
ϑ ₁	8.39	7.11	8.07	8.76
<i>t</i>	31	28.85	28.8	29.27
<i>M</i>	183.7	188.7	193.5	192.2
Θ	152.7	159.85	164.7	162.93
<i>c</i>	0.1738	0.1757	0.1736	0.1744

p etwa 25° bis 26° .

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 116.4° und 27.9° beträgt im Mittel:

$$0.1611.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0028.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 189.5° und 29.5° beträgt im Mittel:

$$0.1744.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0017.

Für das Bromäthyl ergibt sich:

$$Q = 0.1354 t + 0.0001780 t^2$$

$$c_t = 0.1354 + 0.0003560 t$$

Regnault fand zwischen 77.7 und 196.5:

$$c = 0.1896.$$

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich:

$$c = 0.1841.$$

Die Abweichung beträgt etwa 3% .

III. Benzin.

Versuche zwischen 115.1° und 34.1° .

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	61.52	61.10	62.76	59.55	59.50	61.75	59.65
<i>G</i>	18.87	20.78	21.25	19.45	15.00	19.74	18.75
<i>n</i>	7	6	$5\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	$8\frac{1}{2}$	7	6
<i>a</i>	2.69	3.46	3.85	3.55	2.12	2.82	3.13
<i>\tau</i>	23.46	24.06	24.6	24.9	24.20	26.00	26.00
<i>T</i>	29.63	30.18	29.99	29.99	30.38	29.87	30.69
<i>m</i>	0.102	0.12	0.13	0.13	0.164	0.16	0.16
<i>T₁</i>	36.79	38.00	37.93	37.80	37.64	37.76	38.74
<i>m₁</i>	-0.004	-0.032	-0.012	-0.026	0.043	0.015	0.016
<i>k</i>	0.194	0.240	0.229	0.232	0.264	0.231	0.244
<i>\alpha</i>	0.0148	0.0194	0.0178	0.0201	0.0167	0.0184	0.0179
<i>\vartheta</i>	6.98	7.65	7.72	7.68	5.8	7.57	7.63
<i>\vartheta₁</i>	6.68	7.37	7.38	7.44	4.88	6.95	7.10
<i>t</i>	33.4	34.2	33.5	34.1	34.2	34	34.9
<i>M</i>	112.5	114.6	113.6	115.8	120.2	113.7	115.0
<i>\Theta</i>	79.1	80.4	80.1	81.7	86.	79.7	80.1
<i>c</i>	0.2997	0.2936	0.2958	0.3044	0.2941	0.2976	0.3078

Versuche zwischen 179.5° und 35.2° .

	1.	2.	3.	4.	5.
<i>W</i>	59.28	59.78	59.72	60.50	59.78
<i>G</i>	8.92	11.06	9.62	8.95	10.32
<i>n</i>	2	3	$2\frac{1}{2}$	3	4
<i>a</i>	4.46	3.68	3.85	2.98	2.58
<i>\tau</i>	25.20	24.80	27.00	27.00	27.20
<i>T</i>	32.67	31.21	29.38	30.27	30.23
<i>m</i>	0.284	0.30	0.40	0.36	0.344
<i>T₁</i>	40.86	40.90	39.42	39.08	39.87
<i>m₁</i>	0.116	0.136	0.22	0.20	0.16
<i>k</i>	0.437	0.4085	0.443	0.420	0.402
<i>\alpha</i>	0.0205	0.0169	0.0179	0.0182	0.0191
<i>\vartheta</i>	7.26	8.69	8.62	7.46	8.50
<i>\vartheta₁</i>	6.73	7.85	7.52	6.44	7.34
<i>t</i>	36.8	35.10	34.65	34.7	35.1
<i>M</i>	182.5	175.95	186.00	178.1	174.8
<i>\Theta</i>	145.7	140.85	151.35	143.4	139.7
<i>c</i>	0.3353	0.3290	0.3364	0.3294	0.3322

p etwa 38° bis 40° .

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 115.1° und 34.1° beträgt im Mittel:

0.2990.

Die grösste Abweichung davon ist:

0.0098.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 179.5° und 35.2° beträgt im Mittel:

0.3325.

Die grösste Abweichung davon ist 0.0041.

Für das Benzin ergibt sich:

$$Q = 0.2237 t + 0.0005114 t^2$$

$$c_t = 0.2237 + 0.0010228 t.$$

Regnault fand zwischen 116° und 218°

$$c = 0.3754.$$

Meine Beobachtungen ergeben 0.3946.

Die Differenz beträgt etwa 5% .

IV. Aceton.

Versuche zwischen 110.1° und 26.2°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
<i>W</i>	60.25	59.75	61.60	60.25	60.45	59.45
<i>G</i>	17.58	16.80	18.20	14.87	15.74	15.48
<i>n</i>	4	4	4	3	3 $\frac{1}{2}$	3 $\frac{1}{4}$
<i>a</i>	4.39	4.20	4.59	3.96	4.44	4.76
<i>r</i>	21.30	21.60	21.88	22.40	23.20	23.30
<i>T</i>	22.48	20.69	21.90	23.02	22.33	21.23
<i>m</i>	0.180	0.18	0.18	0.238	0.202	0.23
<i>T</i> ₁	30.95	28.93	30.48	31.58	30.96	29.74
<i>m</i> ₁	0.052	0.06	0.044	0.086	0.078	0.095
<i>k</i>	0.20	0.193	0.18	0.249	0.214	0.253
<i>α</i>	0.0151	0.0146	0.0158	0.0177	0.0144	0.0178
<i>φ</i>	7.97	7.69	8.07	7.79	7.98	7.82
<i>φ</i> ₁	7.44	7.05	7.58	7.22	7.38	6.96
<i>t</i>	26.7	24.8	26.2	27.3	26.6	25.4
<i>M</i>	106.65	104.8	105.9	118.7	113.9	110.5
<i>Θ</i>	79.95	80.0	79.7	91.4	87.3	85.1
<i>c</i>	0.3476	0.3420	0.3504	0.3434	0.3540	0.3434

Versuche zwischen 179.3° und 27.3°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	61.70	59.90	61.77	61.10	60.90	59.89	60.43
<i>G</i>	9.96	9.40	8.75	9.04	9.19	9.00	9.04
<i>n</i>	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{8}$	2	2	1 $\frac{3}{4}$
<i>a</i>	3.99	3.60	3.50	4.17	4.60	4.50	5.17
<i>r</i>	20.2	20.60	21.40	21.60	23.30	24.10	24.60
<i>T</i>	23.04	22.13	20.24	22.63	21.38	21.68	22.87
<i>m</i>	0.426	0.48	0.50	0.48	0.556	0.46	0.496
<i>T</i> ₁	34.02	33.28	31.21	33.19	32.99	32.40	33.39
<i>m</i> ₁	0.24	0.286	0.34	0.296	0.36	0.30	0.32
<i>k</i>	0.474	0.507	0.517	0.498	0.524	0.424	0.467
<i>α</i>	0.0169	0.0174	0.0146	0.0174	0.0165	0.0149	0.0167
<i>φ</i>	10.04	9.59	8.7	8.69	9.39	8.84	8.54
<i>φ</i> ₁	8.84	8.21	7.41	7.57	8.07	7.78	7.42
<i>t</i>	28.4	27.93	26	27	27.0	26.9	27.9
<i>M</i>	184.8	180.45	179.1	178.2	183.1	177.0	172.7
<i>Θ</i>	156.4	152.52	153.1	151.2	156.1	150.1	144.8
<i>c</i>	0.3811	0.3739	0.3718	0.3683	0.3733	0.3764	0.3731

p etwa 30° bis 33°.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 110.1° und 262° ergibt sich im Mittel:

$$0.3468.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0072.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 179.3° und 27.3° ergibt sich im Mittel:

$$0.3740.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0051.

Für das Aceton ergibt sich:

$$Q = 0.2984 t + 0.0003869 t^2$$

$$c_t = 0.2984 + 0.0007738 t.$$

Für die mittlere spezifische Wärme des Acetons zwischen 129° und 233° fand Regnault 0.4125.

Aus meinen Beobachtungen ergibt sich 0.3946, also um 5% kleiner.

V. Essigäther.

Versuche zwischen 113.4° und 32.9° .

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
<i>W</i>	61.67	63.05	61.45	61.40	60.25	61.95
<i>G</i>	23.23	20.70	19.80	21.22	21.18	22.70
<i>n</i>	6	5	5	6	7	6
<i>a</i>	3.88	4.14	3.96	3.54	3.03	3.78
<i>τ</i>	19.00	19.50	20.00	19.6	19.6	19.7
<i>T</i>	27.98	28.69	28.54	29.43	28.73	27.97
<i>m</i>	0.074	0.086	0.098	0.056	0.064	0.092
<i>T₁</i>	37.18	37.08	37.11	37.06	36.89	36.8
<i>m₁</i>	-0.10	-0.073	-0.074	-0.112	-0.112	-0.08
<i>k</i>	0.244	0.26	0.282	0.272	0.260	0.2366
<i>α</i>	0.0189	0.0189	0.0208	0.0220	0.0216	0.0175
<i>ϑ</i>	9.51	8.59	8.38	7.87	8.4	8.98
<i>ϑ₁</i>	9.63	8.62	8.36	8.13	8.52	8.95
<i>t</i>	32.8	33.13	33.1	33.48	32.08	32.6
<i>M</i>	116.2	116.13	116.2	109.2	111.28	111.5
<i>Θ</i>	83.4	83.0	83.1	75.7	79.2	78.9
<i>c</i>	0.3330	0.3421	0.3400	0.3384	0.3334	0.3368

p etwa 40 bis 43.

Versuche zwischen 188.8° und 34.5°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
<i>W</i>	60.77	62.35	60.8	60.33	60.77	60.30	60.20	60.15	59.90
<i>G</i>	8.46	11.25	12.08	9.28	8.53	9.28	10.47	9.90	11.15
<i>n</i>	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	3	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$
<i>a</i>	3.38	4.50	4.02	4.12	3.41	4.12	4.19	3.96	2.48
<i>r</i>	19.2	19.4	20.0	20.7	21.4	21.8	22.2	19.40	19.4
<i>T</i>	30.72	30.10	28.71	29.88	30.57	29.66	29.38	28.58	27.28
<i>m</i>	0.254	0.22	0.238	0.32	0.286	0.258	0.28	0.204	0.274
<i>T₁</i>	39.39	39.73	39.36	39.62	39.79	39.64	40.20	38.26	38.07
<i>m₁</i>	0.068	0.022	0.034	0.11	0.11	0.07	0.104	0.00	0.032
<i>k</i>	0.506	0.440	0.404	0.518	0.461	0.406	0.397	0.398	0.451
<i>a</i>	0.0214	0.0206	0.0191	0.0215	0.0191	0.0188	0.0163	0.0211	0.0224
<i>g</i>	7.95	9.28	9.75	8.74	8.09	9.03	9.70	9.29	10.12
<i>g₁</i>	7.45	8.93	9.32	8.29	7.55	8.65	9.21	8.98	9.45
<i>t</i>	35.2	35.1	34.2	34.7	35.40	34.63	34.8	33.43	33.0
<i>M</i>	195.0	179.3	174.2	191.0	193.2	198.73	190.4	195.73	180.6
<i>Θ</i>	159.8	144.2	140.0	156.3	157.8	164.1	155.6	162.3	147.6
<i>c</i>	0.3650	0.3733	0.3651	0.3760	0.3715	0.3738	0.3714	0.3667	0.3754

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 113.3° und 32.9° ergibt sich im Mittel zu:

$$0.3374.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0047.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 188.8° und 34.4° beträgt im Mittel:

$$0.3709.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0056.

Für den Essigäther ist:

$$Q = 0.2738 t + 0.0004350 t^2$$

$$c_t = 0.2738 + 0.0008700 t.$$

Regnault fand zwischen 115° und 219° :

$$c = 0.4008.$$

Meine Beobachtungen ergeben:

$$c = 0.4190.$$

Die Abweichung beträgt etwa 5% .

VI. Aether.

Versuche zwischen 111° und 25.4° .

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
<i>W</i>	60.25	60.00	60.00	60.30	60.80	60.35	59.9	60.25
<i>G</i>	14.75	15.58	16.09	15.63	17.10	14.43	17.86	19.61
<i>n</i>	$1\frac{1}{2}$	2	2	2	2	$1\frac{5}{6}$	$2\frac{3}{4}$	3
<i>a</i>	9.83	7.79	8.04	7.81	8.55	7.87	6.49	6.54
<i>r</i>	20.6	20.6	17.80	17.80	16.6	17.10	17.30	17.60
<i>T</i>	18.94	21.08	20.54	20.25	20.63	20.83	20.09	19.99
<i>m</i>	0.233	0.174	0.164	0.196	0.20	0.20	0.22	0.18
<i>T</i> ₁	28.84	30.27	29.67	29.50	31.19	30.48	30.89	30.22
<i>m</i> ₁	0.06	0.00	6.007	0.038	0.026	0.01	0.018	0.01
<i>k</i>	0.204	0.183	0.212	0.240	0.266	0.260	0.270	0.22
<i>α</i>	0.0175	0.0189	0.0174	0.0181	0.0165	0.0197	0.0185	0.0166
<i>θ</i>	9.09	8.81	8.79	8.76	10.07	9.19	10.30	9.83
<i>θ</i> ₁	8.86	8.64	8.62	8.40	9.83	9.05	9.97	9.56
<i>t</i>	23.84	25.67	25.1	24.9	25.8	25.9	25.6	25.2
<i>M</i>	116.1	110.37	107.5	107.5	114.4	121.4	110.5	100.6
<i>Θ</i>	92.26	84.7	82.4	82.6	88.6	95.5	84.9	75.4
<i>c</i>	0.4278	0.4286	0.4256	0.4279	0.4309	0.4322	0.4259	0.4251

Versuche zwischen 188.8° und 26.8°.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
<i>W</i>	60.20	60.65	60.60	61.70	61.70	60.95	60.15
<i>G</i>	8.65	6.40	8.09	6.77	82.68	7.75	7.74
<i>n</i>	1	2 1/2	1	2	2	2	1 1/2
<i>a</i>	8.65	2.56	8.09	3.39	4.34	3.88	5 16
<i>τ</i>	17.4	18.00	18.00	19 00	20.00	20.80	21.60
<i>T</i>	19.39	21.35	21.48	21.98	21.18	20.67	22.53
<i>m</i>	0.462	0.446	0.446	0.462	0.420	0.536	0.438
<i>T₁</i>	31.96	31.60	33.14	32.38	33.24	32.74	33.44
<i>m₁</i>	0.238	0 27	0.245	0.258	0.245	0.295	0.245
<i>k</i>	0.498	0.506	0.517	0.510	0.437	0.536	0.454
<i>α</i>	0.0178	0.0180	0.0184	0 0196	0.0145	0.0200	0.0177
<i>ϑ</i>	10.54	8.37	9.88	8.65	10.38	9.86	9.41
<i>ϑ₂</i>	9 94	7.34	9.29	7.70	9.47	8.74	8.52
<i>t</i>	25.25	26.3	27.05	27.3	27.2	26.8	27.4
<i>M</i>	189.80	190.6	190.5	190.4	185.6	190.0	184.5
<i>Θ</i>	164 55	164.3	163.45	163.1	158.4	163.2	157.1
<i>c</i>	0.4585	0.4593	0.4640	0.4688	0.4625	0.4589	0.4600

p etwa 20° bis 22°.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 111° und 25.4° ergibt sich im Mittel:

$$0.4280.$$

Die grösste Abweichung davon ist 0.0037.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen 188.8° und 26.8° ergibt sich im Mittel:

$$0.4618.$$

Die grösste Abweichung davon beträgt 0.0067.

Für den Aether ergibt sich:

$$Q = 0.3725 t + 0.0004268 t^2$$

$$c_t = 0.3725 + 0.0008536 t.$$

Regnault fand zwischen 70° und 220°:

$$c = 0.4797.$$

Meine Beobachtungen ergeben:

$$c = 0.4943.$$

Die Abweichung beträgt etwa 3%.

Resultate:

Zwischen den bei jedem einzelnen Gase angestellten Beobachtungen ergibt sich eine befriedigende Uebereinstimmung. Es sind im Obigen sämmtliche definitive Messungen, mit Ausnahme von zweien, bei denen nachweisbare Störungen vorgefallen waren, mitgetheilt.

Die Uebereinstimmung der aus meinen Beobachtungen für die Temperaturgrenzen, zwischen denen Regnault seine Versuche anstellte, berechneten mittleren specifischen Wärmen und den von letzterem gefundenen Werthen derselben Grössen ist gleichfalls als eine recht gute zu betrachten. Die Abweichungen dürften sich wohl zum Theil aus der Schwierigkeit erklären, die organischen Substanzen vollkommen rein darzustellen.

Die folgende Tabelle enthält die von mir für die Dämpfe erhaltenen Werthe der früher definirten Grössen c_0 und α . Beigefügt sind zur Vergleichung dieselben Grössen, erstens für den Schwefelkohlenstoffdampf nach den Beobachtungen von Regnault, der die mittlere specifische Wärme desselben zwischen 80° und 147° zu 0.1534, zwischen 80° und 229° zu 0.1613 bestimmte, ferner für die den Dämpfen entsprechenden Flüssigkeiten mit Ausnahme des Benzins nach den Beobachtungen von Regnault, für das letztere nach denen von Schuller.¹⁾ Für das flüssige Bromäthyl ist die Aenderung der specifischen Wärme, soweit mir bekannt, nicht bestimmt worden.

	Dampf.		Flüssigkeit.	
	c_0	α	c_0	α
Chloroform	0.1341	0.0000677	0.23235	0.000050716
Schwefelkohlenstoff . .	0.1315	0.0000963	0.23523	0.000081515
Aethylbromid	0.1354	0.0001780		
Aether	0.3725	0.0004268	0.52901	0.0002958
Aceton	0.2984	0.0003869	0.5064	0.0003965
Essigäther	0.2738	0.0004350	0.52741	0.0005232
Benzin	0.2237	0.0005114	0.37980	0.0007200

1) Pogg. Ann. Ergbd. V. p. 127.

Vergleichen wir die specifischen Wärmen der Dämpfe und Flüssigkeiten bei verschiedenen Substanzen, so finden wir im Allgemeinen:

1) Je grösser bei einer Temperatur die specifische Wärme einer Flüssigkeit ist, um so grösser ist auch die des Dampfes. Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aethylbromid haben bei 0° alle nahezu gleiche und unter den übrigen angeführten Substanzen die kleinsten specifischen Wärmen; dann folgt Benzin; bei Aceton, Aether und Essigäther zeigt sich diese Regelmässigkeit nur insofern, dass sie alle als Flüssigkeit und Dampf grössere specifische Wärmen als das Benzin besitzen.¹⁾

2) Die Aenderungen der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten und der ihnen entsprechenden Dämpfe sind von derselben Grössenordnung und in einer Reihe von Fällen einander nahe gleich.

Die Körper also, die im Flüssigkeitszustande kleine Aenderungen der specifischen Wärmen zeigen, thun dies im Allgemeinen auch im Gaszustande und die im einen grosse Aenderungen zeigen, thun es auch im anderen.

In der folgenden Tabelle enthält die Columne n die Zahl der in einem Molecül der in der ersten Columne angegebenen Substanzen enthaltenen Atome; d die Dichte der verschiedenen Gase; c_0 die specifische Wärme bei constantem Drucke, bezogen auf die Gewichtseinheit; c_p und c_v die specifischen Wärmen bei constantem Druck und Volumen²⁾ bezogen auf gleiche Volumina (die specifische Wärme der Luft gleich Eins gesetzt; $\frac{c_p}{c_v}$ das Verhältniss der bei-

1) Würden wir für den Aether den von Hirn (Ann. de chim. et phys. (4) X. p. 84) gefundenen Werth von $c_0 = 0.5640$ annehmen, so würde er als Flüssigkeit und Dampf unter den obigen Substanzen bei weitem die grösste specifische Wärme zeigen. Doch weichen Regnault's und Hirn's Beobachtungen soweit von einander ab und gibt Hirn ausserdem selbst an, dass er bei den Bestimmungen für den Aether auf grössere Schwierigkeiten als bei den anderen Substanzen gestossen sei, dass wir auf diese Uebereinstimmung keinen allzgrossen Werth legen möchten.

2) Dabei ist für Luft $\frac{c_p}{c_v} = 1.405$ und $c_p = 0.239$ angenommen.

den specifischen Wärmen; $\frac{L}{H}$ das Verhältniss der Energie L der fortschreitenden Bewegungen zur gesammten im Gase enthaltenen Energie H ; $\frac{H-L}{L} = \frac{\mathcal{E}}{L}$, das Verhältniss der inneren Energie \mathcal{E} eines Molecöles zur Energie L , $\frac{e}{L}$ das Verhältniss der auf ein Atom entfallenden mittleren Energie zur molecularen Energie und α' endlich die auf das Volumen bezogene Grösse α , deren doppelter Werth die Aenderung der specifischen Wärme, bezogen auf das Volumen, bestimmt.

	n	d	c_0	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$	$\frac{L}{H}$	$\frac{H-L}{L}$	$\frac{e}{L}$	α'
1) Luft	2	1	0.2389	1	0.7119	1.405	0.607	0.647		0.000
2) Wasserstoff	2	0.0692	3.410	0.9877	0.6996	1.411	0.617	0.621	0.311	0.000
3) Kohlenoxyd	2	0.9674	0.2426	0.9822	0.6941	1.415	0.622	0.608	0.304	0.000
4) Kohlensäure	3	1.5290	0.1952	1.248	0.959	1.300	0.450	1.222	0.407	0.001389
5) Schwefelkohlenstoff .	3	2.6325	0.1315	1.448	1.160	1.248	0.372	1.688	0.562	0.001061
6) Stickstoffoxydul . . .	3	1.5250	0.1983	1.266	0.977	1.294	0.441	1.268	0.422	0.001461
7) Ammoniak .	4	0.5894	0.5009	1.236	0.947	1.303	0.454	1.203	0.301	0.007598
8) Chloroform	5	4.192	0.1342	2.358	2.070	1.139	0.208	3.407	0.681	0.001176
9) Aethylen . .	6	0.9674	0.3364	1.361	1.072	1.270	0.403	1.481	0.247	0.00334
10) Bromäthyl	8	3.7316	0.1354	2.106	1.818	1.159	0.237	3.220	0.403	0.002768
11) Aceton . . .	10	2.0220	0.2984	2.468	2.180	1.132	0.198	4.051	0.405	0.003274
12) Benzin . . .	12	2.6943	0.2237	2.523	2.235	1.129	0.184	4.436	0.389	0.004581
13) Essigäther .	14	3.0400	0.2619	3.333	3.045	1.094	0.141	6.092	0.435	0.005537
14) Aether . . .	15	2.5563	0.3725	3.984	3.696	1.078	0.116	7.620	0.508	0.004564

Wie man sieht, findet keine einfache Beziehung zwischen den Grössen c_v und $\frac{e}{L}$ für die verschiedenen Gase statt; dasselbe ist auch dann nicht der Fall, wenn man diese Grössen für die absolute Nulltemperatur berechnet, indem man die beobachteten Aenderungscoefficienten der specifischen Wärme zu Grunde legt.

Eigenthümlich ist, dass die auf das Volumen berechnete Aenderung der specifischen Wärme α' im allgemeinen um so grösser ist, je grösser die Zahl der Atome im Molecül.

Dass die Aenderung der specifischen Wärme im Dampf- und im Flüssigkeitszustande, so nahezu gleich ist, dürfte von neuem darauf hinweisen, dass diese Aenderungen im wesentlichen von Arbeiten herrühren, die innerhalb des Molecüls geleistet werden.

Da flüssiges Brom nach Regnault's Versuchen eine starke Aenderung seiner specifischen Wärme mit der Temperatur zeigt, so ist es wohl möglich, dass auch im Inneren des Brommolecüls im dampfförmigen Zustande eine Arbeit geleistet wird. Es würde sich daraus die anomale specifische Wärme des Bromdampfes erklären. Es dürfte darauf auch die grosse Verbindungsfähigkeit und die starke Aenderung der Absorption des Lichts mit steigender Temperatur im Bromdampf hinweisen.

In neuerer Zeit hat Hr. Winkelmann¹⁾ eine indirecte Methode zur Bestimmung der specifischen Wärmen angegeben, die sehr bequem zu sein scheint.

Nach Maxwell sind die Wärmeleitungsfähigkeiten K_0 und K_t bei 0° und t° resp. gegeben durch:

$$K_0 = A\eta_0 c_0$$

$$K_t = A\eta_t c_t = A\eta_0 (1 + \alpha t) c_t,$$

wenn η_0 und η_t die Reibungscoefficienten, c_0 und c_t die specifischen Wärmen bei constantem Volumen des Gases bei 0° und t° bezeichnen.

Aus obiger Gleichung folgt:

$$\frac{K_t}{K_0} = \frac{c_t}{c_0} (1 + \alpha t).$$

Wäre nun α für alle Gase gleich und bestimmte man diese Grösse für eines derselben, bei dem wie bei Luft $c_t = c_0$ ist, aus der Aenderung seiner Wärmeleitungsfähigkeit mit der Temperatur, so würde man bei Einführung derselben, wenn man für andere Gase experimentell $\frac{K_t}{K_0}$ ermittelt, für sie das Verhältniss $\frac{c_t}{c_0}$ bestimmen können.

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 177.

Hr. Winkelmann setzt:

$$K_t = Cc_t (1 + \beta t),$$

wo C eine nur von der Natur des Gases abhängende Constante ist und β einen Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung bezeichnet, von dem er annimmt, das er für alle Gase gleich ist.

Aus Winkelmann's Versuchen ergibt sich aber, dass bei Luft und Wasserstoff sehr nahe $\alpha = \beta$ ist, wie es auch nach Maxwell's Theorie sein muss. Nach Versuchen von von Obermayer, Puluje und mir ändert sich jedoch α mit der Natur des Gases und ändert sich ferner bei demselben Gase mit der Temperatur; es ist deshalb wohl auch kaum anzunehmen, dass β für alle Gase gleich ist. Man könnte freilich die aus Reibungsversuchen für jedes einzelne Gas ermittelten Werthe von β in obige Gleichung einführen

und so das Verhältniss $\frac{c_t}{c_0}$ berechnen; doch sind bei den mehratomigen Gasen die theoretischen Verhältnisse zu complicirt, als dass auch in diesen Fällen ohne weiteres $\alpha = \beta$ gesetzt werden dürfte.

Auf eine wie grosse Genauigkeit aber die Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitung in verdünnten Gasen überhaupt bereits Anspruch machen können, dürfte wohl noch einer genaueren, indess ausser dem Bereiche dieser Arbeit liegenden Discussion bedürfen, da nach den Versuchen von Tyndall¹⁾ die actinischen Wolken in verdünnten Gasen bei der Erwärmung eine sichtbare Bewegung zeigen, ganz analog wie z. B. suspendirte Cochenilletheilchen und feine Niederschläge die Strömungen auch in einer von allen Seiten gleichmässig erwärmten Flüssigkeit veranschaulichen.

Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, die specifischen Wärmen der Dämpfe auf möglichst directem Wege zu bestimmen.

Leipzig, im Juli 1877.

1) Tyndall. Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung. Deutsche Ausgabe. 3. Aufl. 1877. p. 684.

III. *Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen für Luft bei constantem Druck und constantem Volumen durch Schallgeschwindigkeit; von H. Kayser aus Berlin.*

§. 1.

Als Resultat seiner umfassenden Arbeit über die Schallgeschwindigkeit der Luft in Röhren¹⁾ fand Regnault, dass dieselbe in trockener Luft bei 0° gleich 330.60 M. sei, woraus sich für die Verhältnisszahl der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen $k = 1.3945$ ergibt.

Dieser Werth weicht von den übrigen theils direct, theils aus der Schallgeschwindigkeit gefundenen Werthen von k bedeutend ab. Da die Regnault'sche Untersuchung mit ausserordentlichen Hilfsmitteln und grosser Sorgfalt angestellt ist, so waren durch sie die bisher als zuverlässigsten angenommenen Werthe, sowohl der Schallgeschwindigkeit als auch von k , wieder zweifelhaft geworden.

Da der Werth von k für die Wärmelehre, speciell für die Gastheorie, von grosser Wichtigkeit ist, so forderte mich Hr. Prof. Kundt auf, zu versuchen, ob es nicht gelinge, mittelst der von ihm gefundenen Staubfiguren eine genaue Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und des Werthes von k auszuführen.

Bei einer solchen Bestimmung in Röhren zu operiren, gewährt viele Vortheile, die Regnault aufgezählt hat; die Benutzung der Staubfiguren bietet abermals Vorzüge gegenüber dem Regnault'schen Verfahren: vor allen Dingen wird die Untersuchung auf das Laboratorium beschränkt, man kann die Temperatur constant erhalten und genau bestimmen, und man kann trockene Luft verwenden. Der

1) Mémoires de l'académie des sciences de l'institut impérial de France. Tome XXXVII.

wesentlichste Vorzug der Methode scheint mir aber der zu sein, dass man wirkliche Töne benutzen kann, während Regnault wegen der langen Strecken, die der Schall bei seinen Versuchen zu durchlaufen hatte, Pistolenschüsse und andere derartige kräftige Schwingungen anwenden musste. Bei Explosionen wird aber die Luft in nächster Nähe nicht in Schwingungen versetzt, sondern, wie schon Regnault selbst bemerkt, fortgeschleudert, und wir können auch nicht einmal annehmen, dass wir es in weiter Ferne mit einfachen Sinusschwingungen zu thun haben, da Riemann¹⁾ nachgewiesen hat, dass Schwingungen von endlicher Schwingungsweite sich in der Ferne in Stösse auflösen. Mit der experimentellen Untersuchung dieser Erscheinungen hat sich in jüngster Zeit Mach beschäftigt. Aus seinen Resultaten geht so viel hervor, dass die durch Pistolenschüsse erzeugten Explosionswellen nicht ohne weiteres mit den musikalischen Tönen und Klängen bezüglich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu vergleichen sind.

Etwas später als Regnault bestimmte Le Roux²⁾ die Schallgeschwindigkeit in Röhren und erhielt gleichfalls 330.66 M. Der Grund liegt darin, dass, wie ich am Schluss der Arbeit zeigen werde, Regnault und Le Roux denselben Fehler begangen haben.

In kurzen Röhren haben Schneebeli³⁾ und Ad. Seebeck,⁴⁾ auf deren Arbeiten ich später ausführlicher zurückkommen werde, nach einer anderen Methode die Schallgeschwindigkeit zu bestimmen gesucht.

Das Princip meiner Untersuchung ist sehr einfach: da die Schallgeschwindigkeit v in trockener Luft bei t^0 ist:

$$v = \frac{N \cdot \lambda}{\sqrt{1 + \alpha t}},$$

1) Abhandl. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen. VIII.

2) Ann. d. chim. et phys. (4) XII.

3) Pogg. Ann. CXXXVI.

4) Pogg. Ann. CXXXIX.

wo N die Schwingungszahl eines Tones,

l seine Wellenlänge bei t^0 ,

α den Ausdehnungscoefficienten der Luft, also:

$$\alpha = 0.003665$$

bedeutet, — so kam es darauf an, bei jedem Versuche N , λ und t zu bestimmen. Die Bestimmung von λ geschieht mittelst der Kundt'schen Staubfiguren, die Bestimmung von N wurde dadurch herbeigeführt, dass der tönende Körper auf der Trommel eines Phonographen Curven schrieb. Ich hatte anfangs die Absicht, Longitudinalschwingungen zu benutzen: ein Glasstab ragte mit einem Ende in eine Röhre, in welcher er Staubfiguren erzeugte, das andere Ende trug seitwärts ein Federchen, welches die Schwingungen des longitudinal angeriebenen Stabes aufzeichnete. Diese Methode erwies sich aber aus zwei Gründen als unbrauchbar; erstens nahm nach längerem Tönen die Schwingungszahl des Stabes ab, und ich maass also die Wellenlänge, die dem letzten Augenblicke des Tönens entsprach, während die Schwingungszahl auch aus der vorhergehenden Zeit bestimmt wurde, sich daher im Vergleich zur Wellenlänge zu gross ergab; zweitens schrieb der Stab nicht nur die Longitudinalschwingungen auf, sondern häufig auch verschiedene Transversalschwingungen, so dass die Curven theils das Aussehen der durch rechtwinklige Combination zweier Stimmgabeln entstandenen Curven hatten, theils aber auch von reinen Sinuscurven kaum zu unterscheiden waren, und doch ganz falsche Tonhöhen angaben.

Ich musste daher Transversaltöne benutzen. Am bequemsten und geeignetsten wären dazu Stimmgabeln gewesen; aber da die gewöhnlichen Stimmgabeln nur ziemlich tiefe Töne, also grosse Wellenlängen geben und Kundt¹⁾ nachgewiesen hat, dass die Wellenlänge im Verhältnisse zum Röhrendurchmesser nicht zu gross werden darf, wenn nicht der Werth der Schallgeschwindigkeit durch Reibung

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 369.

und Wärmeleitung sehr heruntergedrückt werden soll, so musste ich von den Stimmgabeln absehen.

Ich benutzte nun Stahlstäbe; sie wurden durch Streichen mit einem Cellobogen zu kräftigem Tönen gebracht, und dann erregte das eine Ende Staubfiguren, während das andere Ende Curven schrieb.

§. 2. Beschreibung des Apparates.

Die definitive Einrichtung meines Apparates war folgende: (siehe Taf. II Fig. 5) ein starkes Brett *A* trug vier eiserne Pfosten *b*; durch jeden derselben ging an der Spitze eine Schraube *c*, und zwischen diesen vier Schrauben wurde der Stahlstab *B* fest geklemmt. Da verschiedene Stahlstäbe benutzt werden sollten, wobei also die einzuklemmenden Knotenstellen in verschiedener Entfernung von einander lagen, so war das eine Paar der Pfosten *b* auf einem besonderen Brette *d* befestigt, das sich in *A* verschieben liess, so dass man die beiden Pfostenpaare nähern und entfernen konnte. Endlich liess sich auch noch das Brett *A* in dem am Tische befestigten Brette *e* auf- und abwärts bewegen und um die Schraube *f*, mit der es festgestellt wurde, drehen.

An dem unteren Ende des Stahlstabes war ein Kork *g* mit Siegelack aufge kittet; derselbe ragte in die Glasröhre *C* hinein (in der Zeichnung ist die Röhre zurückgerückt) und erzeugte in ihr die Staubfiguren aus Kieselsäurepulver. An dem oberen Ende von *B* war eine Feder *h* aus sehr dünn gehämmertem Messingblech angelöthet, die federnd auf dem Cylinder *D* ruhte, beim Tönen parallel zur Axe des Cylinders schwang, und, wenn derselbe gedreht wurde, ihre Curven aufzeichnete. Die Wahl dieser Feder ist von ganz besonderer Wichtigkeit für den Ausfall der Curven; das Metall muss sehr elastisch sein, um fest auf den Cylinder zu drücken, ohne sich zu verbiegen, darf aber nicht eigene Schwingungen machen. Nach vielem Probiren fand ich ein Blech, welches allen Anforderungen genügte, und auch für den höchsten be-

nutzten Ton, von über 10000 halben Schwingungen, sehr schöne Curven schrieb.

Neben dem Stahlstabe war eine Stimmgabel *E* aufgestellt, die gleichzeitig mit dem Stabe angestrichen neben ihm Curven schrieb. Kennt man die Schwingungszahl der Gabel genau und zählt, wie viel Schwingungen des Stabes neben einer Schwingung der Gabel aufgeschrieben sind, so braucht man diese Zahl nur mit der Schwingungszahl der Stimmgabel zu multipliciren, um die Schwingungszahl des Stabes zu erhalten.

Es kam also zuerst darauf an, die Schwingungszahl der Stimmgabel möglichst genau zu ermitteln, da durch Vergleichung mit ihr alle übrigen Töne bestimmt wurden. Das geschah folgendermaassen: eine Pendeluhr von sehr gleichmässigem Gange schloss jede halbe Sekunde den Strom in der Inductionspirale eines Ruhmkorff'schen Apparates. Von der inducirten Spirale war das eine Ende mit der Stimmgabel, das andere mit der metallenen Trommel des Phonautographen verbunden; jede halbe Secunde sprang daher ein Funken von der Spitze der Stimmgabel nach der Trommel über, durchbohrte das geschwärzte Papier, mit dem die Trommel überzogen ist, und hinterliess einen Fleck. Lässt man nun die Gabel tönen und dreht die Trommel, so braucht man nachher nur die Anzahl der Schwingungen zwischen drei Funkenspuren zu zählen, um sofort die Schwingungszahl der Stimmgabel zu erhalten. Auf diese Weise wurde die Stimmgabel vor dem Beginn der Versuche und am Schlusse noch einmal bestimmt, und während der Tage, wo dies geschah, gleichzeitig der Gang der Uhr durch Vergleichung mit der Uhr der Sternwarte controlirt.

Ich benutzte eine König'sche Stimmgabel, die 512 halbe Schwingungen machen sollte; durch die aufgelöthete Feder war diese Zahl etwas verringert, und ich erhielt bei der ersten Bestimmung folgende Werthe:

511.75	511.00	511.70	511.50
511.38	511.67	511.80	511.50
511.64	511.83	511.50	511.90
511.17	511.85	511.50	511.50
511.20	511.55	511.50	511.70
511.82	512.00	512.00	

Das Mittel aus diesen, im ganzen aus 42 Secunden gefundenen Zahlen ist 511.63. Da sich gleichzeitig ergab, dass 66915.70 Secunden der Uhr gleich 66943.24 Secunden mittlerer Zeit waren, so erhielt ich als Schwingungszahl der Gabel: 511.42. Die zweite Bestimmung nach Beendigung der Versuche lieferte die Zahlen:

511.5	511.8	511.0	511.8	512.0
511.0	512.0	512.0	512.0	511.8
512.0	511.2	511.8	511.3	512.0
511.7	511.5	511.0	511.2	511.7

Daraus ergibt sich mit Berücksichtigung der Uhr correction als Schwingungszahl: 511.61, was mit der ersten Bestimmung aufs beste übereinstimmt.

Auf die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Stimmgabel benutzt wurde, braucht man in Betreff ihrer Schwingungszahl keine Rücksicht zu nehmen, da, wie Vogel¹⁾ und Meccadier²⁾ gefunden haben, bei gewöhnlicher Amplitude und nicht übermässigen Temperaturschwankungen die Stimmgabeln vollständig constante Schwingungszahlen haben.

Besondere Schwierigkeiten machten bei den Versuchen die Staubfiguren. Da ich trockene Luft benutzen wollte, so waren die Glasröhren *C* hinten zugeschmolzen, und ein ganz enges Seitenröhrchen *i* angeblasen, durch welches die trockene Luft eingeführt wurde. Da aber für Staubfiguren eine ebene Hinterwand behufs Reflexion und Bil-

1) J. d. Phys. V. p. 55.

2) Pogg. Ann. CLVIII.

dung stehender Wellen ganz besonders günstig ist, so wurde in die Röhre ein Kork k geschoben, der dicht vor der Ansatzstelle des Seitenröhrchens sass und am Rande einige Einschnitte hatte, um die trockene Luft vorbeizulassen.

Die vordere Mündung der Röhre, in die der Kork des Stahlstabes hineinragte, war durch einen Kork geschlossen, der in der Mitte so weit ausgebohrt war, dass der Kork des Stahlstabes grade noch frei in der Oeffnung schwingen konnte. Nach innen erweiterte sich die Bohrung trompetenförmig.

Während in engen Röhren die Staubfiguren jederzeit entstehen, auch wenn die Röhrenlänge nicht ein genaues Vielfaches der halben Wellenlänge ist, so ist bei weiten Röhren und hohen Tönen die grösste Genauigkeit erforderlich, weil bei einer nur um einen Millimeter falschen Länge schon keine Spur von Wellen mehr entsteht. Da nun für jede Temperatur die Wellenlänge eine andere ist, so musste auch die Röhrenlänge für jeden Versuch geändert werden; zu dem Zwecke war der Kork in der Mündung ziemlich lang, — etwa $\frac{1}{4}$ Wellenlänge des betreffenden Tones, — und indem man ihn weiter herauszog oder hineinschob, wurde die Röhre abgestimmt.

Der Apparat zum Trocknen der Luft bestand 1) aus einer Flasche mit concentrirter Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure der Luft; 2) aus einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure; 3) aus drei Glasröhren, die mit schwefelsäure-getränkten Glasperlen gefüllt waren und zusammen eine Länge von etwa 1.5 M. hatten; endlich 4) aus einer 0.5 M. langen Röhre mit Phosphorsäureanhydrid.

Da die Anwendung einer Compressionspumpe zum Durchpressen der Luft durch die Trockenapparate und die Röhre zu viel Zeit kostete, liess ich aus einem höher stehenden Reservoir in regulirbarer Stärke Wasser in zwei Schwefelsäureballons fliessen, deren jeder etwa 50 Liter fasste. Die dadurch aus ihnen verdrängte Luft wurde

durch zwei der beschriebenen Trockenapparate gepresst, und die beiden Luftströme traten dann vereinigt durch das Rohr *i* in die Wellenröhre, die vorn durch einen Kork verschlossen war, daneben aber eine kleine Oeffnung in der Glaswand hatte, bis etwa das zehnfache Volumen der Röhre an trockener Luft hindurchgegangen war. So war ich im Stande, stündlich etwa 15 Liter trockene Luft durchzutreiben.

Es musste auch die Temperatur der Luft bei jedem Versuche möglichst genau bestimmt werden. Anfangs lag zu dem Zwecke die Röhre in einem grossen, mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Blechkasten *F*, aus dem nur ihr vorderes Ende herausragte (In der Zeichnung ist der Kasten als durchsichtig dargestellt). Da indess für die Ablesungen, das Zusammenklopfen des Pulvers in der Röhre u. s. f. jedesmal das Wasser abgelassen werden musste, was einen grossen Zeitverlust verursachte, ersetzte ich später das Wasser im Kasten durch Werg und Watte; an seinen beiden Enden lagen, dicht an der Röhre, zwei Thermometer. Dieselben waren mit einem Normalthermometer von Geissler in Berlin Grad für Grad verglichen und daraus eine Correctionstabelle für sie berechnet worden. Diese Vergleichung wurde in der Mitte und am Ende der Versuche wiederholt, und beide male zeigte sich die Tabelle noch richtig.

Der Maasstab, mit dem die Staubwellen gemessen wurden, war ein aus Messing gearbeiteter Comparator von Hermann und Pfister in Bern, mit eingelegter und getheilter Silberplatte. Vor dem Beginne meiner Versuche wurde der Comparator der eidgenössischen Aichstätte in Bern zugesandt, und deren Untersuchung ergab, dass bei:

$$20.9^{\circ}: 1000 \text{ Mm.} = 1000.2096 \text{ Mm.} \pm 0.0008$$

des Stabes seien, bei:

$$10.6^{\circ}: 1000 \text{ Mm.} = 1000.1384 \text{ Mm.} \pm 0.0011$$

und dass mithin der Ausdehnungscoefficient des Stabes: 0.0000166 sei. Die Temperatur des Maasstabes bei jedem

Versuche bestimmte ich durch ein an ihm anliegendes Thermometer, und corrigirte danach die gemessene Wellenlänge. Die Zehntel Millimeter las ich mit Nonius ab.

§. 3. Beschreibung der Versuche.

Ich benutzte zu meinen Versuchen fünf verschiedene Röhren, die ich mit I, II, III, IV, V bezeichnen will.

Es war der lichte Durchmesser von:

I	II	III	IV	V
25.8 Mm.	33.3 Mm.	44 Mm.	51.7 Mm.	82 Mm.

Alle hatten eine Länge von etwa $1\frac{1}{2}$ M.

Ferner hatte ich drei Stahlstäbe, und zwar war:

Stab 1 : 220 Mm. lang,	30 Mm. breit,	8 Mm. dick,		
„ 2 : 179.3 „ „	21.2 „ „	8.4 „ „		
„ 3 : 153.4 „ „	„ „	„ „	„ „	„

Nach den von Strehlike¹⁾ gegebenen Zahlen wurden für sie die Knotenstellen des zweiten Tones gesucht, und hier ganz feine Löcher gebohrt, in welche die Schrauben *b* griffen, um den Stab zu halten.

Ich wollte noch höhere Töne benutzen, aber für solche müssen die gebohrten Löcher ausserordentlich genau mit den Knotenpunkten zusammenfallen, und wegen ungleichförmiger Beschaffenheit des Stahles stimmen die berechneten Knotenstellen nicht so genau mit den wirklichen überein. So gelang es mir nicht, Stäbe zu erhalten, die vollklingende höhere Töne gegeben hätten.

Vor jedem Versuche wurde zuerst die Luft in der Röhre getrocknet. Bei einem Theil der Versuche war während dessen die Mündung der Wellenröhre mit dem durchbohrten Kork geschlossen; seine Oeffnung war mit einer feinen Kautschukmembran überzogen, welche bei dem Versuche durch den anliegenden Kork *g* des Stahlstabes in Schwingungen versetzt wurde und dieselben auf die Luft in der Röhre übertrug. Bei anderen Versuchen war wäh-

1) Dove Repert. III. p. 110.

rend des Trocknens die Röhrenmündung durch einen festen Kork verschlossen; im Augenblick, wo der Versuch stattfinden sollte, wurde der Luftstrom unterbrochen, der feste Kork vorsichtig, aber rasch abgenommen und durch den durchbohrten ersetzt, und nun der Stahlstab angestrichen; gleichzeitig wurde die Stimmgabel erregt und die Trommel gedreht.

Von den entstandenen Wellen wurden die an den beiden Enden befindlichen fortgelassen, namentlich mehrere am vorderen Ende, weil hier trotz der sehr kurzen Zeit des Versuches möglicherweise etwas feuchte Luft eingebrungen sein konnte. Im übrigen maass ich jede halbe Wellenlänge, und zwar doppelt durch Bestimmung der Entfernung je zweier Knoten, dann je zweier Bäuche. Aus beiden Reihen wurde die wahrscheinlichste Wellenlänge nach der von Kundt¹⁾ gegebenen Formel berechnet und dann aus beiden Resultaten, die fast stets nur um einige Hundertel Millimeter differirten, das Mittel genommen.

Ich will einen der Versuche aus meinem Beobachtungsjournal ausführlich mittheilen:

den 8.12. 1876. Röhre III. Stab 2.

Einstellungen für:

Knoten: 815.5 771.4 729.8 684.7 641.5 596.5 551.8 508.3
464.4 419.1 376.7 332.4 287.7 244.8 200.7.

Bäuche: 794.0 750.2 706.4 662.5 618.0 573.9 529.7 485.8
442.6 398.1 354.2 310.5 265.3 223.2 177.3.

Temperatur der Röhre, Mittelwerth der beiden Thermometerangaben. 20°; Temperatur des Comparators: 19.6°. 162 Wellen der Stimmgabel waren gleich 2468 Wellen des Stahlstabes.

Aus den Einstellungen für die Knoten ergibt sich als wahrscheinlichste Wellenlänge: 43.9979 Mm., aus den Bäuchen: 44.0196 Mm.; das Mittel aus beiden ist: $\lambda = 44.0087$ Mm. Reducirt man auf 0° und bringt die Cor-

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 359.

rection für den Comparator an, so findet sich die Wellenlänge $l = 42.4880$ Mm. Die Schwingungszahl ist $N = 7791.26$. Folglich war die Schallgeschwindigkeit $v = N \cdot l = 331.035$ M.

Auf dieselbe Weise wurden sämtliche Versuche angestellt und berechnet, und ich erhielt so die folgenden Tabellen durch die Combination der verschiedenen Röhren und Stahlstäbe. Dabei ist zu bemerken, dass l die halbe Wellenlänge bedeutet, schon reducirt auf 0° und corrigirt für den Comparator, N die Zahl der halben Schwingungen in der Secunde, v die sich ergebende Schallgeschwindigkeit, also $v = N \cdot l$.

Tabelle 1. Röhre I. Stab 1.

N	l	v
4705.06	69.9202	328.977
4718.70	69.6506	328.660
4720.41	69.8767	329.846
4715.29	69.7988	329.114

Das Mittel daraus ist: $v = 329.144$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1468 M. Bei dieser Combination des engsten Rohres und tiefsten Tones machte ich nur wenige Versuche, weil sie nur constatiren sollten, dass v stark erniedrigt sei.

Tabelle 2. Röhre I. Stab 2.

N	l	v
7799.16	42.2382	329.423
7783.81	42.4370	330.321
7782.11	42.4341	330.227
7794.04	42.4174	330.603
7786.37	42.3522	329.755
7788.93	42.4280	330.469

Das Mittel ist: $v = 330.133$ M., mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1232 M.

Bei diesem Tone ist also die Schallgeschwindigkeit in demselben Rohre um etwa 1 M. gewachsen.

Tabelle 3. Röhre I. Stab 3.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
10418.56	31.6443	329.689
10471.93	31.5301	330.181
10550.40	31.4357	331.736
10446.61	31.5436	329.524
10440.86	31.6636	330.496
10458.54	31.5640	330.114

Das Mittel ist: $v = 330.290$ M., mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.2155 M.

Dieser Werth ist nur 16 Ctm. höher als der vorige, aber wie man sieht, ist auch der wahrscheinliche Fehler sehr gross. Mit so hohen Tönen lässt sich wohl überhaupt nicht mehr gut arbeiten, da kleine Beobachtungsfehler sich gar zu sehr vervielfachen, und die Staubfiguren an und für sich schlechter ausfallen. Uebrigens erhielt ich auch in keiner weiteren Röhre mehr Staubfiguren durch diesen Ton.

Ich komme nun zu der Röhre II, in Combination mit Ton 1 und 2, da Ton 3 keine messbaren Figuren gab.

Tabelle 4. Röhre II. Stab 1.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
4717.85	70.0071	330.283	4725.57	70.2260	331.854
4715.29	70.0338	330.224	4720.41	69.9150	330.027
4712.77	70.1168	330.442	4717.85	70.0389	331.194
4717.85	70.0466	330.469	4720.41	69.9540	330.221
4721.68	69.9944	330.491	4712.77	70.0203	329.911
4720.41	69.8429	329.687	4715.29	70.0463	330.289
4699.96	69.9772	328.891	4720.41	69.8616	329.773
4720.41	69.9373	330.132	4715.29	69.9765	329.959
4715.29	70.0488	330.300	4715.29	70.0065	330.101
4715.29	69.7840	329.052			

Das Mittel ist: $v=330.1263$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.0997 M. Der Einfluss der weiteren Röhre zeigt sich hier sehr deutlich: der Ton 1 gibt in dieser Röhre fast dieselbe Geschwindigkeit wie Ton 2 in der Röhre I.

Tabelle 5.
Röhre II. Stab 2.

N	l	v
7794.04	42.2414	329.621
7790.23	42.3540	329.947
7794.04	42.5753	331.834
7783.81	42.3934	329.982
7783.81	42.4669	330.516
7778.70	42.4925	330.536
7794.04	42.4735	331.040
7783.07	42.6659	332.076
7788.93	42.4850	330.913
7791.49	42.4271	330.573

Tabelle 6.
Röhre III. Stab 1.

N	l	v
4723.76	69.9560	330.456
4717.84	70.2566	331.460
4694.84	70.4267	330.641
4696.88	70.0970	329.237
4683.96	70.1508	328.584
4691.93	70.1948	329.349
4706.48	70.1136	330.750
4709.86	70.0134	329.755
4696.99	70.0090	328.831
4714.06	70.3191	331.488
4710.69	70.0423	329.948
4704.25	70.2094	330.287
4726.59	69.9991	330.858
4701.58	70.2508	330.292

In Tab. 5 ist das Mittel: $v = 330.7035$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.0530 M.

In Tab. 6 ist das Mittel: $v = 330.1383$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1589 M. Die in dieser Tabelle enthaltenen Versuche waren die ersten, die ich machte. Sie zeigen starke Abweichungen vom Mittel, was hauptsächlich an fehlerhafter Bestimmung der Schwingungszahlen liegt; ich machte daher später eine zweite Reihe von Versuchen für Röhre III und Stab 1. Sie ergaben:

Tabelle 7. Röhre III. Stab 1.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
4717.85	69.7981	329.297	4705.06	70.1387	330.006
4722.96	70.0112	330.661	4712.77	70.2310	330.980
4720.41	70.1828	331.291	4710.14	70.1022	330.199
4720.41	70.0116	330.498	4702.02	69.8474	328.843
4725.57	70.1806	331.639	4694.84	70.2946	330.022
4720.41	70.1298	331.041	4689.72	70.4026	330.168
4715.29	70.1567	330.810			

Das Mittel ist: $v = 330.4196$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.2283 M. Combinirt man Tabelle 6 und 7, aber derart, dass man dem Mittel aus Tabelle 7, als dem zuverlässigeren, das doppelte Gewicht beilegt, so ergibt sich: $v = 330.3258$ M.

Die drei letzten Versuche in dieser Tabelle wurden etwas anders angestellt. Der die Luftsäule stossende Kork *g* hatte einen viel kleineren Durchmesser, als die Röhre; ich wollte nun sehen, ob es einen Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit habe, dass nicht der ganze Querschnitt des Rohres erregt wurde, wie es die Theorie voraussetzt. Ich kittete daher auf den Kork *g* eine Pappscheibe vom Durchmesser des Rohres, und damit sind die drei letzten Versuche gemacht. Man sieht, dass durch die Belastung der Ton tiefer geworden ist, während die Schallgeschwindigkeit sich nicht geändert zu haben scheint. Der Ton war nicht rein, sondern von sehr starken Obertönen begleitet, und dadurch wurden die Staubfiguren etwas verzerrt, so dass eine vollständig sichere Messung derselben nicht mehr möglich war. Es ist daher auch der wahrscheinliche Fehler der Tabelle 7. unverhältnissmässig gross. Dass es aber keinen grossen Einfluss auf die Schallgeschwindigkeit hat, ob der ganze Querschnitt der Röhren gestossen wird oder nur ein Theil, hat Seebeck ¹⁾ auch bei engen Röhren von 9 Mm. Durchmesser beobachtet.

1) Pogg. Ann. CXXXIX. p. 119.

Tabelle 8.
Röhre III. Stab 2.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
7790.63	42.5915	331.815
7783.18	42.6046	331.607
7814.50	42.5251	332.320
7779.54	42.5660	331.144
7796.31	42.5838	332.008
7791.26	42.4880	331.035
7773.58	42.4932	330.325
7791.40	42.3930	329.877
7786.78	42.5489	331.319
7787.04	42.4687	330.706
7780.40	42.5320	330.916
7793.58	42.4236	330.506
7794.04	42.5863	331.935

Tabelle 9.
Röhre IV. Stab 1.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
4703.72	70.0481	329.480
4714.93	70.2344	331.150
4706.96	70.0191	329.644
4711.69	70.0765	330.055
4716.43	69.9559	329.942
4721.16	70.1346	331.117
4711.69	70.0219	329.922
4705.06	70.0823	329.742
4710.12	70.0494	329.941
4713.27	70.0314	330.078
4705.06	70.0510	329.590
4724.95	70.2173	331.301
4715.29	70.3815	331.869
4725.57	70.1110	331.235
4717.85	70.0695	331.182
4715.29	70.0505	330.308
4715.29	70.0621	330.363

Das Mittel in Tab. 8 ist: $v = 331.1933$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1416 M.

Das Mittel in Tab. 9 ist: $v = 330.4070$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1105 M.

Tabelle 10. Röhre IV. Stab 2.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
7778.70	42.6075	331.431	7799.15	42.4984	331.452
7801.71	42.4179	330.932	7786.37	42.5412	331.242
7801.71	42.6098	332.429	7799.15	42.5814	332.100
7763.36	42.5291	330.169	7794.04	42.5581	331.700
7783.81	42.4752	330.619	7799.15	42.5136	331.571
7778.70	42.4883	330.428	7794.04	42.7264	333.011

Das Mittel ist: $v = 331.4261$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von: 0.1355 M.

Ich wollte nun noch eine für die Grösse der Schallgeschwindigkeit möglichst günstige Combination versuchen. Das weiteste Rohr, welches mir zu Gebote stand, war das mit V bezeichnete von 82 Mm. lichtigem Durchmesser. In diesem Rohre erhielt ich durch Stab 2 noch messbare Staubfiguren.

Tabelle 11. Reihe V. Stab 2.

<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>	<i>N</i>	<i>l</i>	<i>v</i>
7794.04	42.5593	331.770	7794.04	42.6944	332.762
7799.50	42.5934	332.193	7773.59	42.8337	332.970
7778.70	42.5299	330.830	7788.93	42.6234	331.991
7783.81	42.6075	331.634	7799.50	42.2390	329.504
7799.50	42.4021	330.700	7783.81	42.6171	331.724
7794.04	42.6456	332.382	7794.04	42.6422	332.248
7794.04	42.6471	332.401	7783.81	42.8432	331.951
7794.04	42.5435	331.586	7804.27	42.3725	330.687

Das Mittel ist: $v = 331.646$ M. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.1356 M.:

§. 4. Fehlerquellen und Resultate.

Fehler in den Resultaten können bei obigen Versuchen nur dadurch entstanden sein, dass die Wellenlänge oder die Wellenzahl nicht richtig bestimmt wurde, da ich von Fehlern durch mangelhafte Trocknung der Luft oder falsche Temperaturbeobachtung glaube absehen zu können. Fehler bei Bestimmung der Wellenlänge werden nur selten vorgekommen sein, da ich schlechte Wellen überhaupt nicht maass. Wo allerdings ein solcher Fehler vorkam, musste er den Werth für die Schallgeschwindigkeit erheblich fälschen. Die Hauptfehlerquelle wird in falscher Bestimmung der Tonhöhe liegen. Es wurde immer die Anzahl der Schwingungen des Stahlstabes gezählt, die auf

eine bestimmte Zahl von Stimmgabelschwingungen kam. Dazu wurden von der erste nund letzten Stimmgabelschwingung zwei parallele Linien nach den Stahlstabcurven gezogen und die dazwischenliegenden Schwingungen gezählt. Damit die Linien wirklich parallel seien, war dicht an der Trommel, parallel zu ihrer Axe ein Lineal fest angebracht; an ihm entlang zog ich die erste Linie, drehte dann die Trommel weiter und zog dann am Lineal die zweite Linie. Damit auch die zusammengehörigen, d. h. bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Trommel geschriebenen Theile der beiden Curven auf einander bezogen würden, stellte ich die Spitzen der beiden schreibenden Federn auf eine an demselben Lineal gezogene Linie. Fehler konnten nun nur noch dadurch entstehen, dass die beiden Parallelen nicht genau von den Umkehrpunkten der von der Stimmgabel gezeichneten Sinuslinien ausgingen. Indessen kann dieser Fehler nie mehr als etwa $\frac{1}{10}$ halbe Schwingung der Stimmgabel betragen haben, und der Fehler wurde procentisch um so geringer, eine je grössere Anzahl von Wellen hinter einander gezählt wurden. Daher zählte ich bei allen Versuchen mit Ausnahme der ersten, die in Tabelle 6 enthalten sind, stets 100 bis 200 Stimmgabelwellen hinter einander. Bei den Werthen in Tabelle 6 war ausserdem auch nicht ganz genau berücksichtigt, dass zusammengehörige Curvenstücke verglichen würden; daher zeigen sich hier bedeutende Schwankungen in der Tonhöhe, die bei den anderen Versuchen weit weniger vorkommen sind.

Als für alle Versuche constant können aber die Töne nicht angesehen werden, da sie sich durch Temperaturwechsel, andere Klemmung, Veränderung der schreibenden Spitze wohl um einige Schwingungen ändern konnten.

Was nun die Resultate betrifft, so ist zunächst sehr deutlich die Zunahme der Schallgeschwindigkeit mit der Röhrenweite und der Tonhöhe zu erkennen; dasselbe hatte sich schon bei Kundt, Schneebeli, Seebeck und anderen ergeben.

Es folgt daraus, dass man die wahre Schallgeschwindigkeit in freier Luft überhaupt nicht in Röhren erhalten kann, weil man dazu den Ton unendlich hoch oder die Röhre unendlich weit nehmen müsste, dass man sich ihr aber asymptotisch nähert, wenn man Schwingungszahl und Röhrenradius immer zunehmen lässt.

Es fragt sich aber, ob nicht die in Röhren gefundenen Werthe durch die Theorie corrigirt werden können, so dass man aus ihnen die wahre Schallgeschwindigkeit berechnen kann.

Helmholtz¹⁾ und Kirchhoff²⁾ haben eine Formel hergeleitet, in welcher der Einfluss von Reibung und Wärmeleitung der Luft auf die Schallgeschwindigkeit in Röhren berücksichtigt wird; diese beiden Factoren sind zur Zeit die einzigen bekannten Gründe für die Verzögerung des Schalles. Die Formel lautet:

$$v = a \left(1 - \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right), \quad \text{wo } \gamma = \sqrt{\mu'} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{v}.$$

Hier bedeutet v die Schallgeschwindigkeit eines Tones mit der Schwingungszahl n in einer Röhre vom Durchmesser $2r$, a bedeutet die wahre Schallgeschwindigkeit, b den Newton'schen Werth derselben, während μ' und v Constante für Reibung und Wärmeleitung sind. Setzt man den neueren Resultaten gemäss:

$$\sqrt{\mu'} = 0.0039, \quad \sqrt{v} = 0.0047,$$

so ergibt sich: $\gamma = 0.00588.$

Es zeigt sich aber bei meinen Versuchen, dass die Formel nicht genügt, um den Verlust an Schallgeschwindigkeit zu ergänzen; so wird durch sie aus Tabelle 1: 329.144 zu 329.965, aus Tabelle 8: 331.193 zu 331.568, während die beiden corrigirten Zahlen gleich und gleich der wahren Schallgeschwindigkeit hätten sein sollen.

1) Verhandl. des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg. III.

2) Pogg. Ann. CXXXIV. p. 177.

Nimmt man zwei Versuche, bei denen der Ton gleich, die Röhrenweite verschieden ist, so kann man die durch beide Versuche gegebenen Zahlen in die Kirchhoff'sche Formel einsetzen, und man erhält dann, indem man γ aus beiden Gleichungen eliminirt: $a = \frac{v_1 r_1 - v_2 r_2}{r_1 - r_2}$, wo v_1 und r_1 die Schallgeschwindigkeit und den Radius des einen Rohres, v_2 und r_2 dieselben Grössen beim zweiten Rohre bezeichnen. Wenn man so je zwei Versuche combinirt, so sollte man also stets die wahre Schallgeschwindigkeit a erhalten, vorausgesetzt, dass die Theorie richtig ist, dass der Verlust ($a - v$) an Schallgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser ist. Bei Schneebeli und Ad. Seebeck hatte sich dies Gesetz bestätigt. Da ich zwei Töne verwandt habe, so kann ich zwei Reihen solcher combinirten Werthe berechnen. Die für den zweiten Ton gefundenen Werthe geben so:

aus Tab. 2 und 5: 332.66	aus Tab. 5 und 10: 332.73
" " 2 " 8: 332.69	" " 5 " 11: 331.53
" " 2 " 10: 332.71	" " 8 " 10: 332.75
" " 2 " 11: 332.34	" " 8 " 11: 331.17
" " 5 " 8: 332.71	" " 10 " 11: 332.02.

Das Mittel aus diesen Werthen ist 332.33, und, wie man sieht, stimmen die einzelnen Zahlen, mit Ausnahme der aus Tabelle 11 berechneten sehr gut. Etwas schlechter dagegen ist die Uebereinstimmung zwischen den für den ersten Ton berechneten Zahlen. Aber die für denselben gefundenen Werthe besitzen auch weniger Anspruch auf Genauigkeit. Man erkennt das am besten, wenn man die Werthe in ein Coordinatennetz einträgt: nimmt man die Röhrendurchmesser als Abscissen, die gefundenen Schallgeschwindigkeiten als Ordinaten, so kann man durch die Endpunkte der für denselben Ton geltenden Ordinaten Curven legen. Thut man das, so zeigt ein Blick, dass die Curve für Ton 2 sich gleichmässig ändert und ähnlich einer Hyperbel verläuft, während die Curve für Ton 1

einen Wendepunkt erhält. Offenbar ist der aus Tabelle 4 erhaltene Werth von v zu gross, und dadurch allein werden schon die meisten Abweichungen bei der Combination zweier Versuche für Ton 1 erklärt.

Nimmt man ferner verschiedene Versuche bei gleichem Röhrendurchmesser, aber verschiedenem Tone, so muss nach der Kirchhoff'schen Formel $(a - v)\sqrt{n} = \text{Const.}$ sein für jede Röhre, d. h. die Verzögerung der Schallgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional zu \sqrt{n} . Bei den Seebeck'schen Versuchen hatte sich das nicht bestätigt; Seebeck fand vielmehr, dass die Verzögerung umgekehrt proportional zu $n^{\frac{3}{2}}$ sei. — Bei mir dagegen zeigt sich auch dies Gesetz in den engeren Röhren vollständig, in den weiten etwas weniger genau richtig.

Die geringe Uebereinstimmung der nach der Kirchhoff'schen Formel berechneten Werthe von a musste also an dem Zahlenwerthe von γ liegen. Und es lässt sich in der That ein Werth von γ angeben, für welchen die Werthe von a innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche sehr gut übereinstimmen. Nimmt man nämlich statt des theoretischen Werthes: $\gamma = 0.00588$ M. den viermal grösseren Werth: $\gamma = 0.0235$, so ergeben die verschiedenen gefundenen Werthe von v als Werthe von a :

Tabelle 1: 332.665	Tabelle 6 und 7: 332.387
„ 2: 332.872	„ 8: 332.800
„ 3: 332.655	„ 9: 332.160
„ 4: 332.856	„ 10: 332.791
„ 5: 332.827	„ 11: 332.731.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist: $a = 332.674$ M., also nicht sehr verschieden von dem Werthe, den man aus der Combination zweier Versuche erhält.

Auf zwei Wegen — durch Elimination von γ , und durch Einsetzen eines empirisch gefundenen Werthes von γ — ergibt sich also als Geschwindigkeit des Schalles im unbegrenzten Raum: $a = 332.33$ und $a = 332.67$ M., im Mittel: $a = 332.5$ M., während die wohl beste Messung

in freier Luft durch Moll, van Beek und Kuytenbrouwer: 332.77 M. ergab, nach der Berechnung von Schröder van der Kolk. Regnault hat nun freilich auch in freier Luft einen sehr viel kleineren Werth erhalten, indessen steht dieser kleinere Werth im ganzen sehr vereinzelt unter den von anderen Beobachtern gegebenen.

Nach den gefundenen Resultaten erklärt es sich leicht, warum Regnault und Le Roux bei ihren Bestimmungen so weit unter dem wahren Werthe zurückblieben: sie glaubten, bei der Weite ihrer Röhren die verzögernden Einflüsse gleich Null setzen zu können, während das durchaus nicht erlaubt ist, da sie sehr langsame Schwingungen benutzten. Aus dem für γ gefundenen Werthe lässt sich berechnen, dass für meinen zweiten Ton von etwa 7790 halben Schwingungen die Verzögerung in einem Rohre von 1 M. Durchmesser noch 1 Dcm. beträgt. Regnault aber gibt die Schwingungszahl seiner Töne auf etwa 195 halbe Schwingungen an, während Le Roux überhaupt keine Schwingungen, sondern nur einzelne Luftwellen benutzte. Demnach muss die Verzögerung der Schallgeschwindigkeit noch ziemlich bedeutend sein.

Durch die Kirchhoff'sche Formel mit dem von mir gefundenen Werthe von γ lässt sich freilich das Regnault'sche Resultat nicht darstellen, indessen sind auch bei seinen Versuchen alle Bedingungen so vollständig andere, dass sich das kaum erwarten liess.

Ich muss schliesslich noch einen Punkt besprechen, der möglicherweise meine Resultate hätte beeinflussen können, nämlich den Zusammenhang zwischen Intensität und Geschwindigkeit des Schalles.

Bekanntlich schloss Regnault aus seinen Versuchen, dass letztere mit ersterer erheblich wachse. Kundt¹⁾ dagegen ist es nicht gelungen, einen solchen Einfluss nachzuweisen, und auch ich habe nie etwas derartiges bemerkt.

1) Pogg. Ann. CXXXV. p. 547

Der einzige mir bekannte Versuch, das Regnault'sche Resultat experimentell zu bestätigen, ist von J. J. Müller gemacht. Er liess einen Glasstab tönen und Staubfiguren erzeugen, rieb ihn dann stärker an, und verglich die zweiten Staubfiguren mit den ersten. Er fand, dass die Wellen kürzer, also der Ton höher geworden sei, und schliesst daraus auf eine Zunahme der Schallgeschwindigkeit. Nun habe ich aber, wie schon anfangs bemerkt, gerade das Gegentheil in vielen Versuchsreihen beobachtet, nämlich dass nach längerem intensiven Tönen die Schwingungszahl merklich kleiner wurde. Dies war einer der Gründe, weshalb ich longitudinal tönende Glasstäbe für meine Untersuchung verwarf.

Noch andere Versuche möchte ich erwähnen, die vor einiger Zeit auf Veranlassung von Prof. Kundt im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, und die gegen einen Einfluss der Intensität zu sprechen scheinen.

Ein Glasstab wurde zum Tönen gebracht; sein eines Ende erzeugte direct Staubfiguren, während die vom anderen Ende ausgehenden Schallwellen durch einen langen Kautschukschlauch geleitet waren und erst dann Staubfiguren hervorbrachten. Die Länge des Schlauches wurde so gewählt, dass die Intensität der Wellen, nachdem sie ihn durchlaufen, gerade noch genügte, um Staubfiguren zu erzeugen; trotzdem war durchaus kein Unterschied in der Länge der von beiden Enden erzeugten Figuren nachweisbar.

Eine endgültige Entscheidung der Frage mittelst dieser Methoden habe ich indessen nicht versucht, da sie mir nicht ausführbar scheint, wenn man nicht die Intensität beliebig ändern und messen kann. Ich hoffe aber, die Sache in kurzer Zeit auf etwas anderem Wege, wobei diesen Bedingungen genügt werden kann, zu erledigen.

Als wahrscheinlichster Werth für die Geschwindigkeit des Schalles im unbegrenzten Raume ergibt sich also aus meinen Versuchen: $a = 332.5$ M. Aus der Schallgeschwindigkeit lässt sich k berechnen nach der Formel:

$$a = \sqrt{\frac{g \varepsilon}{b}} k,$$

wo g die Erdbacceleration,
 ε das Gewicht von 1 Ckm. Quecksilber,
 b „ „ „ 1 „ Luft

bedeutet.

Danach würde sich bei mir ergeben:

$$k = 1.4106,$$

während die besten früheren Bestimmungen folgende sind:

Masson	1.419
Weissbach	1.4025
Cazin	1.41
Röntgen	1.405.

§. 5. Schluss.

Die gefundenen Resultate kann ich kurz folgendermaassen zusammenzufassen:

1) Die Schallgeschwindigkeit in Röhren ist abhängig vom Röhrendurchmesser und der Tonhöhe, und zwar ist die Verzögerung des Schalles umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser und zur Wurzel aus der Schwingungszahl, also:

$$a - v = \frac{\gamma \cdot a}{2r \sqrt{\pi n}}.$$

2) Die Schallgeschwindigkeit im unbegrenzten Raume ist also jedenfalls grösser, als der in Röhren erreichte Werth; aus meinen Versuchen ergibt sich daher, dass sie grösser ist als 331.646 M.

3) Die Schallgeschwindigkeit im freien Raume lässt sich aus der in Röhren durch obige Formel berechnen, wenn man γ kennt oder wenn man zwei Röhren von verschiedener Weite benutzt. Aus meinen Versuchen ergibt sich empirisch:

$$\gamma = 0.0235 \text{ M.}$$

und demgemäss:

$$a = 332.5 \text{ M.}$$

4) Daraus ergibt sich für das Verhältniss der specifischen Wärmen der Luft bei constantem Volumen und constantem Drucke:

$$k = 1.4106.$$

Physikal. Laborat. d. Univ. Strassburg, März 1877.

IV. Ueber die innere Reibung fester Körper; von Dr. Paul Moritz Schmidt in Breslau.

(Fortsetzung von p. 66.)

§. 5. Abhängigkeit des logarithmischen Decrements von der Amplitude.

Das erste Gesetz über den Einfluss der Amplitude auf das log. Decr. war das von Gauss und Weber. Sie fanden, dass die aufeinanderfolgenden Amplituden eine convergirende geometrische Reihe bildeten, mit anderen Worten, dass das log. Decr. constant, also unabhängig von der Grösse der Amplitude war, wenn die Amplituden einen Winkel von 2 bis 6° nicht überstiegen. Sie hatten es für Metall- und Coconfäden gefunden, Warburg dehnte es auf Kautschukfäden aus.

Von den vielen Tabellen, welche dieses Gesetz für Metalldrähte bestätigen, habe ich eine unten auf p. 243 mitgetheilt. Ich verweise daher auf diese. Sie bestätigt es nicht nur vollkommen, sie erweitert es auch, indem sie Amplituden von 17–15° aufführt, für welche das log. Decr. ebenfalls constant ist. In demselben Umfange gilt es nicht nur für diesen Messingdraht, sondern auch für andere Drähte von grosser Elasticität, ganz besonders also auch für Stahl- und Kupferdrähte.

Zuerst war es wohl W. Thomson¹⁾, welcher auf die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude aufmerk-

1) Phil. Mag. XXX. 1865.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

sam machte; er theilt zwar in seiner Arbeit nur kurz die Resultate seiner Beobachtungen mit; aus ihnen aber kann man die besagte Abhängigkeit entnehmen.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand machten fast gleichzeitig F. Braun¹⁾ und H. Streintz (l. c.) nach verschiedenen Beobachtungsmethoden. Ersterer findet das log. Decr. ε für grössere Amplituden ξ abhängig von derselben und zwar darstellbar durch die ersten Glieder einer Reihe, welche nach geraden Potenzen der Amplitude fortschreitet, also durch die Formel: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \kappa \xi^2$ ausgedrückt, wo ε_0 das auf unendlich kleine Amplituden bezogene Decrement, κ eine Constante ist. Dieses Gesetz scheint jedoch nicht von allgemeiner Gültigkeit, sondern nur auf die Beobachtungen Braun's anwendbar zu sein und auch für diese nur in erster Annäherung, wie eine genauere Besichtigung seiner Zahlen zeigt.

Zahlreichere Beobachtungen über die Abhängigkeit des Decrements von der Amplitude hat Streintz gegeben. Er kommt zu dem Resultat, dass das Decrement, wenigstens innerhalb der Grenzen der Amplituden, für welche er beobachtet, von der Amplitude unabhängig ist.

Die Abhängigkeit aber, die aus seinen Beobachtungsreihen hervorgeht, sucht Streintz durch die im vorigen Paragraphen erwähnte „Accommodation“ zu erklären. Dass diese weiter nichts als eine Erscheinungsform der N.-D. ist, habe ich bereits nachgewiesen. Nun nehmen aber die N.-D. so langsam ab, dass sie erst nach mehreren Tagen verschwinden. Sie werden also in der kurzen Zeit, in der man eine Beobachtungsreihe ausführt, keinen so starken Einfluss auf das Decrement ausüben, dass dasselbe eine solche Abnahme zeigt, wie es aus den Streintz'schen Tabellen hervorgeht. — Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass, wenn die N.-D. auch noch so gross waren, das Decrement innerhalb einer Beobachtungsreihe doch constant blieb, wenn sich für diesen Draht überhaupt keine

1) Pogg. Ann. CLI. p. 260—263. 1874.

Abhängigkeit von der Amplitude zeigte. Als Beispiel dafür gelte folgende Reihe, welche an einem Messingdrahte ($d = 0.89$ Mm., $L = 153.5$ Ctm.) ausgeführt ist. Dieselbe wurde etwa 24 Stunden nach Einspannung des Drahtes in den Apparat gemacht. Dass die N.-D. noch sehr gross waren, geht daraus hervor, dass sich aus der angegebenen Reihe das Decrement $\varepsilon = 0.0001864$ ergab und am folgenden Tage schon $\varepsilon = 0.0001464$ war. Die Decremente sind ohne Luftreibung, welche $\varepsilon^1 = 0.0000151$ war ($T = 5.715''$):

III.

Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	61381	
3'	60534	0.000180
6'	59639	0.000187
9'	58805	0.000185
12'	57920	0.000188
15'	57121	0.000187
18'	56284	0.000187
21'	55473	0.000188
24'	54734	0.000186
27'	53946	0.000186

Mit Ausnahme des ersten Werthes, welcher sehr oft infolge von kleinen Erschütterungen noch etwas ungenau ausfällt, lässt die Constanz des Decrements nichts zu wünschen übrig.

Derartige N.-D., wie wir sie im vorigen Abschnitt kennen gelernt haben, herrührend von einer vorherigen Aenderung der Ruhelage, führen also eine Abnahme des Decrements mit der Amplitude innerhalb einer Beobachtungsreihe nicht herbei.

Nach der Streintz'schen Erklärungsweise für die Abnahme des Decrements mit der Amplitude dürfte ferner ein Draht, der einmal Schwingungen ausgeführt hat, bei späteren Schwingungsbeobachtungen kein grösseres Decre-

ment bei derselben Amplitude ergeben. — Es ist dies aber trotzdem der Fall. So verkürzte ich einen Platindraht, welcher schon bei den verschiedensten Längen Schwingungen ausgeführt hatte, bei dem also die N.-D. ziemlich verschwunden sein mussten, auf $L = 5.6$ Ctm. und liess ihn noch einen Tag lang hängen, wodurch sich die N.-D. jedenfalls noch mehr verminderten, so dass ich annehmen durfte, dass der Draht nahezu eine endliche Gleichgewichtslage erreicht habe.

Darauf versetzte ich den Draht in Schwingungen von etwa 5° . Für den Draht, welcher durch die leichtere Kugel (350.18 Grm.) gespannt war, war $d = 0.30$ Mm., $T = 1.62''$. In der folgenden Tabelle sind die Amplituden in Bogensekunden, die log. Decr. bezogen auf 1 Min. und zwar mit Luftreibung gegeben, da diese ja auf die Abnahme des Decrements mit der Amplitude keinen Einfluss hat:

IV.

Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	17669	
5'	14260	0.01862
10'	11562	0.01842
15'	9475	0.01805
20'	7794	0.01777
25'	6450	0.01751
30'	5390	0.01718
35'	4484	0.01702
40'	3852	0.01654

Das Decrement nimmt hier mit der Amplitude regelmässig ab; nur ist wahrscheinlich der erste Werth wieder etwas unsicher.

Ich versetzte nun das Gewicht in grössere Schwingungen und beobachtete Reihe V. Hierauf wurde die Kugel wieder in grössere Schwingungen versetzt, jedoch so, dass die Anfangsamplitude zwischen den Anfangsam-

plituden der beiden vorigen Tabellen lag; es ergab sich Reihe VI.

V.			VI.		
Zeit.	Amplitude.	Decremente.	Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	45466		0'	36688	
5'	33856	0.02588	5'	28081	0.02322
10'	25950	0.02435	10'	22193	0.02183
15'	20384	0.02321	15'	17618	0.02124
20'	16346	0.02221	20'	14209	0.02060

Sämmtliche drei Tabellen zeigen eine Abnahme des Decrements mit der Amplitude. Ausserdem ergeben die beiden letzten bei derselben Amplitude grössere Werthe des Decrements als die erste, was nicht stattfinden dürfte, wenn jene Abnahme eine Folge der oben betrachteten N.-D. wäre. Aus dieser Thatsache folgt weiter, dass sich der Einfluss der Anfangsamplitude auf die späteren Werthe des Decrements überträgt. So zeigt sich z. B. das Decrement für die Amplitude 14260" der ersten Tabelle $\epsilon = 0.01862$, für die Amplitude 14209" der dritten Tabelle $\epsilon = 0.02060$.

Endlich beweist die erste Tabelle, dass für diesen Draht das Gauss-Weber'sche Gesetz nicht mehr gilt; denn das Decrement erweist sich nicht als constant, obgleich die Amplituden nur von $4^{\circ} 54' 29''$ bis $1^{\circ} 4' 12''$ gehen.

Ebenso zeigte ein Messingdraht ($d = 0.92$ Mm.) die regelmässige Abnahme des Decrements mit der Amplitude. Ich hatte mit diesem Drahte bereits drei Wochen lang Beobachtungen bei grösseren Längen gemacht. Hierauf spannte ich eine Länge $L = 37.2$ Ctm. ein. Das log. Decr. zeigte nach einem Tage einen Werth $\epsilon = 0.00372$. Nach drei Tagen war es für dieselbe Anfangsamplitude infolge der noch vorhandenen N.-D. auf 0.00348 herabgegangen. Darauf ergaben sich die Werthe in Tab. VII.

Dann liess ich die Amplituden etwas kleiner werden und machte nach 105 Min. die Beobachtungsreihe VIIa.

VII.			VIIa.		
Zeit.	Amplitude.	Decremente.	Zeit.	Amplitude.	Decremente.
0'	73091		180'	20150	
15'	64810	0.00348	195'	18240	0.00288
30'	57564	0.00346	210'	16605	0.00280
45'	51438	0.00339	225'	15090	0.00279
60'	46098	0.00333			
75'	41302	0.00329			

Während der Zeit von 3^h 45' ging also das Decrement von 0.00348 auf 0.00279 herab. Innerhalb dreier Tage, während welcher Zeit der Draht wiederholt Schwingungen gemacht hatte, verkleinerte sich das Decrement nur von 0.00372 auf 0.00348. Wäre also die Abnahme des Decrements innerhalb einer Beobachtungsreihe eine Folge derselben N.-D., durch welche das Decrement im Laufe von vielen Tagen verkleinert wird, so müsste das Verschwinden der N.-D. mit der Zeit ganz unregelmässig verlaufen, was gegen das im vorigen Paragraphen aufgestellte Gesetz spricht.

Um nun den Einfluss der Amplitude auf das log. Decr. ganz ausser Zweifel zu stellen, will ich noch zwei Tabellen für einen Magnesiumdraht ($L = 81.5$ Ctm., $d = 0.60$ Mm.) zusammenstellen. Dieser Draht war durch die leichte Kugel gespannt und hatte bei derselben Länge schon drei Wochen hindurch zu Beobachtungen gedient. Nachdem das Decrement die Folgen der vom Einspannen herrührenden N.-D. viele Tage hindurch nicht mehr zeigte und bei kleinen Amplituden einen constanten Werth hatte, versetzte ich das Gewicht in etwas grössere Schwingungen. Die Decremente sind von der Luftreibung: $\epsilon^1 = 0.000080$ befreit. So ergab sich:

VIII.

Nr.	Amplitude.	Decremente.	Amplitude.	Decremente.	Nr.
0	6754		64619		0
20	6187	0.00190	60425	0.00292	10
40	5681	0.00188	56588	0.00288	20
60	5202	0.00189	53115	0.00284	30
80	4785	0.00187	49883	0.00281	40
100	4382	0.00188	47006	0.00276	50
120	3990	0.00189	44299	0.00273	60
140	3675	0.00189	41727	0.00271	70
160	3359	0.00190	39401	0.00269	80
180	3069	0.00190	37147	0.00267	90
			35030	0.00266	100

Die Columne Nr. bezeichnet die Nummer der Beobachtung.

Auch hier zeigt sich wieder eine Zunahme des Decrements mit der Amplitude aufs deutlichste. Für dieselbe Länge erhielt ich bei einer Anfangsamplitude von 104603" sogar ein Decrement, welches: $\varepsilon = 0.01279$ betrug und dann eine sehr rasche Abnahme mit der Amplitude zeigte.

Es nimmt also das log. Decr. zugleich mit der Amplitude ab, wenn die Amplituden eine gewisse Grenze überschreiten. Diese Grenze hat jedoch nicht für alle Drähte denselben Werth; sie ist vielmehr für jeden Draht eine andere und liegt bei elastischen Drähten (Stahl, Messing) sehr hoch. Bei Drähten von geringer Elasticität (Platin, Magnesium) gilt nicht einmal das Gauss-Weber'sche Gesetz: Auch innerhalb einer Amplitude von 2–6° nimmt das Decrement mit der Amplitude ab.

Für unendlich kleine Amplituden nähert sich das log. Decr. einem constanten Werth, den man als das wahre Decrement der inneren Reibung anzusehen hat, welche proportional der ersten Potenz der Geschwindigkeit wirkt. Für grössere Amplituden kommt ein Widerstand hinzu, wel-

cher ähnlich wie die in §. 4 betrachteten N.-D. vergrößernd auf das logarithmische Decrement einwirkt.

Bilden die Amplituden eine geometrische convergirende Reihe, so wird die Abnahme des Schwingungsbogens $-\delta\varphi = \varepsilon\varphi$, wo ε das logarithmische Decrement ist. Besteht aber das Gesetz der geometrischen Reihe nicht, so wird sich $\delta\varphi$ in eine nach steigenden Potenzen von φ fortschreitende Reihe entwickeln lassen, welche man mit genügender Sicherheit auf ihre beiden ersten Glieder beschränken kann, so dass:

$$(1) \quad -\delta\varphi = \varepsilon\varphi (1 + \beta\varphi)$$

ist, wo β eine neue Constante bedeutet. Bei einem solchen Widerstande, welcher proportional der ersten und zweiten Potenz der Geschwindigkeit ist, haben Gronau¹⁾ und O. E. Meyer²⁾ die Formeln für die Abnahme der Schwingungsweiten eines Pendels gegeben. In derselben Weise wurden die an einem Magnesiumdraht beobachteten Werthe mit den nach obiger Voraussetzung berechneten Werthen verglichen.

Der Draht war durch die leichte Kugel gespannt; es war für ihn: $L = 168.0$ Ctm., $d = 0.30$ Mm., $T = 3.99''$, $\varepsilon' = 0.0001036$. Die in der Tabelle angegebenen Decremente sind von der Luftreibung noch nicht befreit; ferner ist $E = 1634.2$ Scal. Th. Da ich bei sehr grossen Amplituden beobachtete und die Schwingungsdauer verhältnissmässig klein war, so war die Geschwindigkeit des Apparats so gros, dass ein Beobachtungsfehler von $0.5 - 0.8$ Mm. auf jeder Seite, also im ganzen 1.5 Mm., nicht zu vermeiden war. Für diesen Draht bestimmte ich also erst die Constante β als Mittelwerth aus 6 Werthen zu: $\beta = 0.00001489$.

So ergab sich:

1) Ueber die Bewegung schwingender Körper im widerstehenden Mittel. Gymnasialprogramm, Danzig 1850.

2) Pogg. Ann. CXLII. p. 514.

IX.

Nr. der Schwing.	Amplitude:			Δ		Decre- mente.
	Scal. Theil.	Bogen-Secunden:		Secun- den.	Scal. Theil.	
		beobachtet:	berechnet:			
0	93.2	114589	114550	+ 39	+0.031	
4	89.3	110024	110060	- 36	-0.029	0.004412
8	85.85	105970	105842	+128	+0.103	0.004245
12	82.3	101758	101876	-118	-0.095	0.004297
16	79.3	98200	98150	+ 50	+0.040	0.004189
20	76.3	94628	94638	- 10	-0.008	0.004156
24	73.6	91370	91312	+ 58	+0.047	0.004097
28	70.9	88121	88170	- 49	-0.040	0.004073
32	68.4	85102	85192	- 90	-0.081	0.004038
36	66.2	82438	82380	+ 58	+0.047	0.003972
40	63.9	79646	79695	- 49	-0.040	0.003949
44	61.8	77091	77146	- 55	-0.044	0.003912
48	59.8	74651	74728	- 77	-0.062	0.003880
52	58.0	72450	72417	+ 33	+0.026	0.003829
56	56.05	70062	70210	-148	-0.119	0.003815
60	54.42	68062	68105	- 43	-0.035	0.003771
64	52.80	66071	66098	- 27	-0.022	0.003736
68	51.2	64100	64176	- 76	-0.062	0.003710
72	49.7	62251	62336	- 85	-0.068	0.003680
76	48.25	60462	60573	-111	-0.089	0.003654
80	46.9	58793	58883	- 90	-0.081	0.003623
84	45.6	57185	57261	- 76	-0.062	0.003594
88	44.35	55636	55704	- 68	-0.055	0.003566
92	43.20	54210	54206	+ 4	+0.003	0.003533
96	42.0	52721	52764	- 43	-0.035	0.003512
100	40.95	51417	51380	+ 37	+0.030	0.003480
104	39.80	49987	50047	- 60	-0.050	0.003464

In den Formeln von O. E. Meyer ist hierbei:

$$C = 5.37331 - 10; \lambda = 0.006507; q = 4; \varepsilon = 0.001627.$$

Der Werth des Decrements ist $\varepsilon = 0.003706$.

Die beobachteten und berechneten Werthe halten sich bis auf 2 derselben, bei denen in der Beobachtungsreihe (wenn eine Erschütterung störend gewirkt haben muss) sehr gut innerhalb der Beobachtungsfehler.¹⁾

1) Der Grund dafür, dass die späteren Werthe von Δ fortwährend dasselbe Vorzeichen (-) haben, liegt darin, dass ich C nur als

Dieselbe Berechnung habe ich auf alle Beobachtungen angewandt, welche eine Abhängigkeit des Decrements von der Amplitude zeigten. Die drei aus den Tabellen IV, V, VI direct berechneten Werthe des Decrements für den Platindraht (ohne Luftreibung) waren resp.: 0.0004188, 0.0005682, 0.0005148, je nachdem die Anfangsamplitude 17669", 45466", 36688" betrug. Diese drei Beobachtungsreihen waren zwar kurz, dennoch aber konnte ich die Constante β durch alle möglichen Combinationen der Amplituden φ mit genügender Sicherheit bestimmen und fand aus den drei Reihen die folgenden Werthe des Decrements: 0.0003132, 0.0003149, 0.0003150, welche die Anwendbarkeit der Gronau'schen Rechnung auf diese Beobachtungsreihen vollkommen zeigen.

Eine andere gute Bestätigung ergab sich bei einer anderen Länge ($L = 31.5$ Ctm.) des obigen Magnesiumdrahtes. Es ergab sich für ihn $\varepsilon = 0.01031$. Darauf liess ich den Draht 10 Tage lang hängen und es ergab sich bei ungefähr derselben Anfangsamplitude $\varepsilon = 0.006638$. Ich berechnete nun für jede der beiden Reihen die Constante β und daraus die übrigen Grössen, sowie ε ; es ergab sich für die erste Reihe:

$$\varepsilon = 0.002023; \text{ für die zweite: } \varepsilon = 0.002026.$$

Wenngleich die von mir angegebenen Zahlenreihen aufs entschiedenste die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude beweisen, so ist damit doch noch immer nicht der Grund für jene Erscheinung gegeben. Ich glaube, dass gerade durch die eben angegebenen Resultate für die letzte Länge des Magnesiumdrahtes: $L = 31.5$ Ctm. die verlangte Erklärung gegeben wird.

Beide Reihen lieferten, der angegebenen Berechnungs-

Mittelwerth aus den ersten 10 Werthen von φ berechnete. Ich hielt es nicht für nöthig, die Rechnung durch die ganze Reihe durchzuführen, da die ersten 10 Werthe unter einander eine ausgezeichnete Uebereinstimmung zeigten.

weise unterworfen, denselben constanten Werth des Decrements; d. h. der secundäre Widerstand war für beide Reihen eine Function des Quadrats der Geschwindigkeit. Wenn nun die Reihe, welche noch mit den N.-D. behaftet ist, einen Widerstand dieser Art darbietet, so ergibt sich leicht der Schluss, dass auch der Einfluss der Amplitude auf das log. Decr. wahrscheinlich in N.-D. zu suchen sein wird; nur mit dem Unterschiede, dass die letzteren sehr schnell verschwinden, also schon innerhalb einer Beobachtungsreihe ihren Einfluss äussern, während die der erst betrachteten Art erst nach langer Zeit unmerklich werden.

Man kann sich nun das Entstehen von N.-D. bei Schwingungsbewegungen des Drahtes ganz ähnlich wie das der in §. 4 betrachteten N.-D. erklären.

Wird nämlich ein Draht in Schwingungen versetzt, so ist dies ja nichts anderes, als dass die Theilchen des Drahtes Deformationen (Verschiebungen) aus ihrer Ruhelage erfahren. Ist die Elasticität des Drahtes, d. h. die Kraft, welche die Deformation aufzuheben strebt, gering, so werden die Theilchen des Drahtes bei jedem Durchgange des spannenden Gewichts durch die ursprüngliche Gleichgewichtslage diese noch nicht vollkommen erreicht haben; es werden vielmehr bei jeder Schwingung nach der einen Seite hin gewisse Verschiebungen der Molecüle im Draht nach derselben Seite oder kurz N.-D. zurückbleiben, die auf die Bewegung nach der anderen Seite hin verzögernd wirken. Je grösser die Geschwindigkeit, mit welcher die Schwingungsbewegungen vor sich gehen, sein wird, d. h. je grösser entweder die Amplitude oder je kleiner die Schwingungsdauer bei derselben Amplitude ist, desto grösser wird die Abnahme des Decrements mit der Amplitude sein müssen. Ausserdem wird das log. Decr. bei gleichem Abstände von der Gleichgewichtslage, d. h. für dieselbe Amplitude verschieden sein, je nachdem die Anfangsamplitude grösser oder kleiner ist; wie dies schon beim Platindraht aus den Beobachtungsreihen hervorging.

Dieser Umstand ist ganz analog jenem bei der sogenannten „elastischen Nachwirkung“ beobachteten: dass nach verschiedenen Formveränderungen die Geschwindigkeit bei gleichem Abstände von der Gleichgewichtslage sehr verschieden ist, wie dies F. Kohlrausch wiederholt beobachtet hat.

Nach allem Gesagten haben wir es also bei der Abnahme des log. Decr. mit der Amplitude wiederum nur mit N.-D. zu thun, welche mit den bei der „elastischen Nachwirkung“ auftretenden ganz identisch sind. Diese Annahme hat jedoch immer nur den Anspruch auf eine Hypothese, solange sie nicht durch das Experiment bestätigt und dadurch zur Gewissheit wird. Ich schloss daher weiter, dass, wenn die gegebene Erklärungsweise die richtige ist, diese N.-D. wie die in §. 4 betrachteten, sich ebenfalls als eine Function der Zeit werden darstellen lassen müssen, dass also das log. Decr. auch jenes oben aufgestellte Gesetz $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{a}{b + T}$ befriedigen muss. Zu diesem Zwecke unterwarf ich die Beobachtungsreihe des Magnesiumdrahts: $L = 31.5$ Ctm., welche von den N.-D., die von dem Zustande vor der Einspannung herrühren, befreit war, der Gronau'schen Berechnungsweise, bestimmte also erst die Constante $\beta = 0.00005966$ (aus 4 unter einander sehr gut übereinstimmenden Werthen) und fand, wie oben angegeben, den Werth $\epsilon = 0.002026$, welchen ich als ϵ_0 zu betrachten habe. Mit diesem, oder vielmehr mit dem Mittelwerth $\epsilon = 0.002024$ aus den obigen angegebenen Werthen bestimmte ich nun mittelst kleinster Quadrate die Constanten a und b in voriger Formel und berechnete rückwärts die Decremente ϵ . Die folgende Tabelle enthält die beobachteten und berechneten Werthe. Da die 0., 6., 12. u. s. w. Amplitude beobachtet wurde und $T = 1.75''$ war, so betrug die Zeit zwischen den einzelnen Beobachtungen $10.5''$. Es ergab sich:

X.

Nr.	Zeit.	Amplitude.	Decremente		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
		64930			
0	0.0"	57170	0.00916	[0.00921]	-0.00005
1	10.5"	50362	0.00913	[0.00886]	+0.00027
2	21.0"	45518	0.00851	0.00853	-0.00002
3	31.5"	41035	0.00824	0.00823	+0.00001
4	42.0"	37167	0.00801	0.00796	+0.00005
5	52.5"	34293	0.00764	0.00771	-0.00007
6	63.0"	31540	0.00740	0.00749	-0.00009
7	73.5"	28660	0.00733	0.00728	+0.00005
8	84.0"	26655	0.00710	0.00708	+0.00002
9	94.5"	24585	0.00697	0.00690	+0.00007
10	105.0"	22892	0.00680	0.00673	+0.00007
11	115.5"	21510	0.00660	0.00657	+0.00003
12	126.0"	20255	0.00642	0.00643	-0.00001
13	136.5"	18998	0.00629	0.00629	\pm 0.00000
14	147.0"	17867	0.00616	0.00616	\pm 0.00000
15	157.5"	16880	0.00603	0.00604	-0.00001
16	168.0"	15982	0.00590	0.00592	-0.00002
17	178.5"	15105	0.00580	0.00581	-0.00001

$$a = 1.4304, \quad b = 198.90$$

$$\varepsilon' = 0.000064.$$

Zur Berechnung der Constanten a und b waren die beiden ersten beobachteten Werthe des Decrements ausgeschlossen, da sie, wenigstens der zweite, offenbar noch infolge des Anfangszustandes Störungen zeigten. Ausserdem wählte ich zu der obigen Rechnung nur die geraden Decremente, also Nr. 2, 4, 6 u. s. w., um grössere Differenzen einzuführen, weshalb die algebraische Summe der Differenzen Δ nicht gleich 0 ist. Ferner sind die Decremente von der Luftreibung, die übrigens hier sehr klein ist,

befreit, da der Werth von ϵ_0 diese auch nicht mehr enthielt.

Die beobachteten und berechneten Werthe der Decremente lassen an Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig. Daher gibt die Tabelle einen Beweis für die Richtigkeit des Werthes ϵ_0 und bestätigt aufs beste die Behauptung, dass der Einfluss der Amplituden auf das log. Decr. nur in N.-D., hervorgerufen durch die Torsionsschwingungen, zu suchen sei.

Wenn nun zugleich bei frisch aufgehängten Drähten das log. Decr. durch N.-D. (hervorgerufen durch krumme Lage, Spannungsdifferenz u. s. w.) vergrössert wird, so wird, wenn beide Arten von N.-D. auf den Draht zugleich wirken, der Einfluss derselben auf das Decrement um so grösser sein; d. h. das Decrement wird bei derselben Anfangsamplitude einen grösseren Werth haben müssen, als wenn nur die eine Art wirkte.

Dennoch aber wird das log. Decr., da ja beide Vergrösserungen von derselben Ursache, von N.-D., die sich nur durch die Art und Weise ihrer Entstehung unterscheiden, herrühren, jenes Gesetz: $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{a}{b + T}$ befolgen müssen.

Um dies zu prüfen, bestimmte ich nun auch für die erste Beobachtungsreihe dieses Drahtes, welche in der That noch beiden Arten von N.-D. bedeutend unterworfen war, die Widerstandsconstante $\beta = 0.0001241$ (aus 5 Werthen). Mit dem daraus berechneten Werthe $\epsilon_0 = 0.002024$ bestimmte ich jetzt auch für ihn die Constanten a und b der obigen Formel und berechnete rückwärts die Decremente, welche zusammen mit den beobachteten sich in der folgenden, ganz wie in Nr. X berechneten Tabelle finden. Obgleich die Anfangsamplitude nur wenig grösser ist als in der vorigen, zeigt sich hier das log. Decr. in der That infolge der vom Anfangszustand herrührenden N.-D. (§. 4) bedeutend grösser.

XI.

Nr.	Zeit.	Amplitude.	Decremente		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
		68525			
0	0.0"	55325	0.01542		
1	10.5"	45753	0.01466	0.01507	-0.00041
2	21.0"	38258	0.01400	0.01416	-0.00016
3	31.5"	32746	0.01330	0.01338	-0.00008
4	42.0"	28227	0.01278	0.01268	+0.00010
5	52.5"	25085	0.01206	0.01207	-0.00001
6	63.0"	22192	0.01159	0.01152	+0.00007
7	73.5"	20178	0.01100	0.01103	-0.00003
8	84.0"	18163	0.01062	0.01059	+0.00003
9	94.5"	16525	0.01023	0.01019	+0.00004
10	105.0"	15139	0.00987	0.00983	+0.00004
11	115.5"	14005	0.00951	0.00949	+0.00002
12	126.0"	12994	0.00919	0.00919	± 0.00000
13	136.5"	12239	0.00884	0.00890	-0.00006
14	147.0"	11483	0.00856	0.00864	-0.00008

$$a = 1.8330;$$

$$b = 129.95.$$

Beide Tabellen beweisen deutlich die Identität der beiden Arten von N.-D. Ausserdem zeigen sie, dass die Formel, welche Weber für N.-D. bei der Dehnungselasticität fand ($l = l_0 + \frac{a}{b + T}$) auch auf N.-D. bei der Torsionselasticität ausgedehnt werden kann.

Es bietet sich somit hier ein neuer Weg dar, die Erscheinung der bei der „elastischen Nachwirkung“ auftretenden N.-D. zu beobachten und zu studiren; nämlich durch Schwingungsbeobachtungen.

Als Resultate aus den Betrachtungen dieses Paragraphen würden sich also folgende ergeben:

1) Das Gauss-Weber'sche Gesetz, dass die aufeinanderfolgenden Amplituden innerhalb einer Grenze von

2 bis 6° eine geometrische Reihe bilden, gilt nicht allgemein für alle Drähte; dagegen lässt es sich für viele Drähte auf noch grössere Amplituden erweitern; so dass für jeden Draht eine bestimmte Grenze der Amplituden existirt, innerhalb deren das log. Decr. constant ist.

2) Ueber diese Grenze hinaus zeigt sich eine Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude und zwar in der Weise, dass es zugleich mit der Amplitude abnimmt. Dabei überträgt die Amplitude ihren Einfluss auch auf die späteren Decremente, so dass dasselbe bei derselben Amplitude je nach der Anfangsamplitude einen verschieden grossen Werth besitzt.

3) Der Widerstand, welchen ein Draht, bei dem die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude eintritt, darbietet, ist von dem Quadrate der Geschwindigkeit abhängig.

4) Die Abhängigkeit des log. Decr. von der Amplitude hat ihren Grund in N.-D., hervorgerufen durch die Torsionsschwingungen. Der Einfluss der Amplitude ist daher bei verschiedenen Drähten um so grösser, je grösser die N.-D. sind; so dass die Grenze der Amplituden, innerhalb deren das Decrement noch constant ist, von der Beschaffenheit und dem Zustande des Drahtes abhängt.

5) Das mit der Amplitude abnehmende log. Decr. befolgt, als Function der Zeit aufgefasst, das Gesetz: $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{a}{b + T}$, wo ϵ_0 das auf unendlich kleine Amplituden reducirte Decrement ist; man findet es durch die Gronau'sche Berechnungsweise. Das angegebene Gesetz gilt für Drähte, welche sowohl die in §. 4 betrachteten N.-D., als auch den Einfluss der Amplitude zeigen.

§. 6. Abhängigkeit des log. Decr. von der Länge und dem Radius des Drahtes.

Die einzigen ausführlichen Beobachtungen, welche uns über den Einfluss der Länge auf das log. Decr. vorliegen,

sind wiederum die von H. Streintz. Er findet dasselbe von der Länge unabhängig. Er hat indess nur mit zwei verschiedenen Längen beobachtet, und ausserdem sind gerade diese Beobachtungen mit jenen früher erwähnten Fehlern behaftet. Es übt nämlich erstens ganz besonders hier die Luftreibung einen störenden Einfluss aus. Dann aber zeigen die Werthe seiner Decremente einen so auffallend regelmässigen Verlauf von N.-D., dass sie keineswegs die den beobachteten Längen entsprechenden, sondern noch viel zu gross sind. Drittens kann auch noch die Amplitude ihren Einfluss geltend gemacht haben, da Streintz, wie er selbst angibt, bei der halben Länge dieselben Amplituden anwandte als bei der ganzen, im ersten Falle die Amplitude also das Doppelte war.

Es schien daher um so mehr geboten, ausführlichere Beobachtungen über diesen Gegenstand anzustellen. Dabei hatte ich also vor allen Dingen darauf Rücksicht zu nehmen, dass weder N.-D., noch zu grosse Amplituden das Decrement fehlerhaft machten. Den schädlichen Einfluss der ersteren eliminirte ich dadurch, dass ich stets erst den Werth des Decrements, welcher mehrere Tage hindurch constant geblieben war, als den wahren Werth desselben annahm, oder ich entfernte ihn durch Anwendung der Gronau'schen Berechnungsweise, wenn zugleich der Einfluss der Amplitude diese Rechnung erforderte, was z. B. bei dem Magnesiumdraht für alle Längen der Fall war. Bei anderen Drähten bestimmte ich die Grenze der Amplitude, für welche das log. Decr. noch constant war. (Die Luftreibung habe ich selbstverständlich, wie immer, in Betracht gezogen.)

Die folgenden Tabellen enthalten die erhaltenen Resultate.

Tab. XII und XIII gelten für Messingdrähte von 0.45 und 0.89 Mm. Durchmesser, XIV und XV für Stahldrähte von 0.50 und 0.89 Mm. Durchmesser, die durch die schwere Kugel gespannt sind.

XII.				XIII.			
L	ϵ	ϵ^2	T	L	ϵ	ϵ^2	T
155.5 Cm.	0.0001226	0.00001506	24.57	155.5 Cm.	0.0001211	0.00001467	23.33
45.5 -	0.0001436	0.00002063	7.28	45.5 -	0.0001304	0.00001701	3.817
35.5 -	0.0001510	0.00002280	10.52	35.5 -	0.0001257	0.00001571	3.119
25.5 -	0.0001577	0.00002486	14.77	25.5 -	0.0001226	0.00001506	2.310

XIV.				XV.			
L	ϵ	ϵ^2	T	L	ϵ	ϵ^2	T
45.5 Cm.	0.0001067	0.00001139	7.497	45.5 Cm.	0.0001162	0.00001348	2.323
25.5 -	0.0001065	0.00001133	4.725	25.5 -	0.0001076	0.00001157	1.300
15.5 -	0.0001077	0.00001160	2.944	15.5 -	0.0001054	0.00001110	0.910

Tab. XIII und XVI zeigen also eine Zunahme. Tab. XII, XIV und XV eine Abnahme des Decrements mit abnehmender Länge. — Bei einem Messing- und einem Platindraht hatte ich schon früher gefunden, dass das $\log.$ Decr., während es für grössere Längen nahezu constant blieb, für kleinere Längen eine Zunahme zeigte.

So war für den:

	Messingdraht.	Platindraht.
grössere Länge	$\epsilon = 0.0001002$	0.000320
$L = 37.2$	0.0000882	0.000299
$L = 24.1$	0.0001072	0.000315

Ich vermuthete daher, dass in dem Drahte vielleicht ein Theil des Widerstandes direct proportional der Zeit wirkt, so dass dieser für grosse Längen des Drahtes das Uebergewicht erhält über einen anderen Theil, welcher mit abnehmender Länge des Drahtes zunimmt, also umgekehrt proportional der Zeit wirkt und daher erst bei kleineren Längen zum Vorschein kommt.

Darin wurde ich besonders durch die beiden Tabellen XII und XIII für die beiden Messingdrähte bestärkt. Für den ersten ist nämlich die Schwingungsdauer sehr gross und die Werthe des Decrements zeigen in dem

Maasse, als diese abnimmt; eine geringere Abnahme; für den zweiten Messingdraht dagegen, für welchen die Schwingungsdauer bedeutend kleiner ist, zeigt sich mit abnehmender Schwingungsdauer eine Zunahme des Decrements. Es wäre also möglich, dass sich hier der Widerstand, welcher umgekehrt proportional der Zeit wirkt, geltend macht, während der andere der Schwingungsdauer oder der Quadratwurzel aus der Länge proportionale Theil verhältnissmässig klein ist und seine Wirkung nur insofern äussert, als er die Zunahme des Decrements mit abnehmender Länge zum Theil verdeckt. Um über die Zulässigkeit dieser Annahme zu entscheiden, beschloss ich, mit dem Magnesiumdraht, welcher eine grosse innere Reibung und eine verhältnissmässig kleine Schwingungsdauer besitzt, bei verschiedenen Längen zu beobachten (Tab. XVI).

XVI.

L	s	s^1	T
168.0	0.001523	0.000104	3.99
81.5	0.001658	0.000080	2.83
31.5	0.002024	0.000063	1.75
25.0	0.002201	0.000059	1.57

Es folgt wieder eine Zunahme des Decrements mit abnehmender Länge und zwar sind die beiden Werthe für die letzten Längen ziemlich genau umgekehrt proportional der ersten Potenz der Schwingungsdauer.¹⁾ Für sie ist also der andere Theil des inneren Widerstandes, welcher direct proportional der Quadratwurzel aus der Länge wirkt, sehr klein.

1) Auch für eine noch kürzere Länge: $L = 10.9$ Ctm. machte ich eine Beobachtungsreihe, für welche ich $s = 0.003240$ erhielt, einen Werth, welcher mit den obigen in sehr gutem Einklang stehen würde. Dennoch halte ich ihn nicht für streng richtig, da die Beobachtungsreihen infolge der grossen Geschwindigkeit des Apparates Unregelmässigkeiten zeigten, welche besonders bei der Berechnung der Constanten β hervortraten, die in ihren Werthen grosse Differenzen ergab. Ich ziehe es daher vor, diesen Werth auszuschneiden.

Wenn die obige Annahme richtig ist, so wird das log. Decr. die Form annehmen:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{c}{T} + c_1 T = \frac{c^1}{\sqrt{L}} + c_1^1 \sqrt{L}.$$

Diese Zerlegung versuchte ich auf obige Werthe der Decremente für den Magnesiumdraht anzuwenden, bestimmte daher die Constanten c und c_1 durch Combination obiger Werthe als Mittelwerthe und berechnete rückwärts für jede Länge die Werthe ε_1 und ε_2 ; ihre Summe ergab dann das berechnete ε . So war:

XVII.

L	ε_1	ε_2	ε		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
168.0 Ctm.	0.000750	0.000785	0.001523	0.001535	-0.000012
81.5 -	0.001058	0.000557	0.001658	0.001615	+0.000043
31.5 -	0.001709	0.000344	0.002024	0.002053	-0.000029
25.0 -	0.001906	0.000309	0.002201	0.002215	-0.000014

$$c = 0.002992; \quad c_1 = 0.0001968.$$

Für die obigen Messingdrähte ergab sich ebenso:

XVIII. $d = 0.45$ Mm.

L	ε_1	ε_2	ε		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
153.5 Ctm.	0.0000289	0.0001446	0.0001728	0.0001735	-0.0000007
68.0 -	0.0000433	0.0000965	0.0001438	0.0001398	+0.0000040
45.6 -	0.0000527	0.0000792	0.0001310	0.0001319	-0.0000009
25.6 -	0.0000702	0.0000595	0.0001274	0.0001297	-0.0000023

$$c = 0.0005738; \quad c_1 = 0.00000728.$$

XIX. $d = 0.89$ Mm.

L	ε_1	ε_2	ε		Δ
			beobachtet.	berechnet.	
153.5 Ctm.	0.0000454	0.0000760	0.0001211	0.0001214	-0.0000003
68.0 -	0.0000683	0.0000506	0.0001204	0.0001189	+0.0000015
45.6 -	0.0000835	0.0000413	0.0001257	0.0001248	+0.0000009
25.6 -	0.0001128	0.0000306	0.0001426	0.0001434	-0.0000008

$$c = 0.0002605; \quad c_1 = 0.0000132.$$

Wenn nun auch die Vorstellung, dass der innere Widerstand im Drahte aus zwei Theilen bestehen soll, welche entgegengesetzte Gesetze befolgen, anfänglich etwas Befremdendes hat und mit der Vorstellung, welche man bisher von der inneren Reibung gehabt hat, in Widerspruch steht, so gewinnt sie doch mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man in Erwägung zieht, dass bei den Deformationen, welche der Draht durch die Torsion erleidet, jedenfalls ein Theil der Bewegung in Wärme umgesetzt wird. Dieser Theil würde in dem Gliede von ε zu suchen sein, welches proportional der Zeit wirkt. — Vielleicht lassen sich auch die Nachwirkungsdeformationen auf den einen oder anderen Theil des inneren Widerstandes zurückführen.

Für die Stahldrähte, für welche ich die Zerlegung nicht vorgenommen habe, da ich nur drei Werthe zur Bestimmung der Constanten c und c_1 hatte, wird jedenfalls der Theil der inneren Reibung, welcher proportional der Quadratwurzel aus der Länge wirkt, gegenüber dem anderen Theile sehr gross sein, da die Decremente, wie bei dem schwachen Messingdraht, mit der Länge abnehmen.

Will man die Abhängigkeit des log. Decr. von dem Radius untersuchen, so darf man die Werthe der Decremente nur bei solchen Drähten mit einander vergleichen, welche sich in gleichem Zustande befinden, dieselbe Elasticität zeigen. Für zwei solche Drähte müsste das Gesetz der Elasticität bestehen: dass sich die Schwingungszeiten zu einander umgekehrt wie die Quadrate der Radien verhalten. Für die beiden Messingdrähte gilt dieses Gesetz nicht; man darf somit für sie keinen Schluss auf die Abhängigkeit des Decrements vom Radius machen. Dagegen erweisen sich die Stahldrähte als von nahezu gleicher Elasticität; es ergeben sich nämlich für das Verhältniss der Schwingungszeiten bei den drei Längen die Zahlen resp. 3.226, 3.171, 3.230; für das umgekehrte Verhältniss der Quadrate der Radien 3.168.

Vergleicht man nun die log. Decr. dieser Drähte bei

derselben Länge mit einander, so ergibt sich eine Abhängigkeit des log. Decr. vom Radius in der Weise, dass die log. Decr. der dritten Wurzel aus den Radien umgekehrt proportional sind.

Es ergibt sich nämlich das Verhältniss $\frac{\sqrt[3]{r_1}}{\sqrt[3]{r_2}} = 1.212$.

Für die Verhältnisszahlen der Decremente bei den Längen: 66.0 Ctm., 20.0 Ctm. und 10 Ctm. erhält man resp die Werthe; 1.194, 1.190, 1.212; Zahlen, welche das obige Gesetz vollkommen bestätigen.

Ich bemerke jedoch sofort, dass dieses Gesetz noch nicht den Anspruch auf ein allgemeines Naturgesetz machen kann; es bedarf dazu erst noch der Bestätigung durch zahlreiche Untersuchungen auch für andere Drähte. Ebenso bleibt es noch eine offene Frage, ob sich vielleicht der Theil der inneren Reibung, welcher umgekehrt proportional der Schwingungsdauer ist, proportional dem Quadrat des Radius ergibt, wie die bisher aufgestellte Theorie der inneren Reibung es verlangt; ferner: nach welchem Gesetze der andere der Schwingungsdauer proportionale Theil des Decrements vom Radius abhängt.

Aus den Untersuchungen dieses Paragraphen folgt also:

1) Das log. Decr. ist von der Länge des Drahtes abhängig. Diese Abhängigkeit äussert sich bei verschiedenen Drähten verschieden, indem das Decrement bei den einen eine Abnahme, bei anderen eine Zunahme mit der Länge zeigt.

2) Diese scheinbare Ungesetzmässigkeit lässt sich dadurch erklären, dass das log. Decr. aus zwei Theilen besteht, von denen der eine umgekehrt, der andere direct proportional der Quadratwurzel aus der Länge ist, so dass sich das Decrement unter der Form: $\epsilon = \frac{c^1}{\sqrt{L}} + c_1^1 \sqrt{L}$ darstellt. Der innere Widerstand, den der Draht darbietet, besteht demgemäss auch aus zwei Theilen, welche das eben genannte Gesetz befolgen.

3) Für zwei Drähte von verschiedenem Radius ist das log. Decr. s wahrscheinlich der dritten Wurzel aus den Radien umgekehrt proportional, wenn die Längen des Drahtes und das Trägheitsmoment unverändert bleiben.

§. 7. Abhängigkeit des log. Decr. von der Temperatur.

Dass eine Temperaturänderung auf den inneren Widerstand des Drahtes einen Einfluss ausüben wird, ist von vornherein wahrscheinlich, da ja durch sie die moleculare Constitution des Drahtes eine ganz andere wird. Die bisherigen Beobachtungen wurden deshalb bei nahezu constanter Temperatur angestellt. Da die Beobachtungen gewöhnlich bei der Zimmertemperatur gemacht wurden, so waren kleine Differenzen natürlich nicht zu vermeiden; dieselben beliefen sich jedoch auf höchstens $2 - 3^{\circ}$.

Diese Temperaturdifferenzen äusserten ihren Einfluss höchstens in der dritten Decimalstelle des Decrements; bei den beiden Messingdrähten sogar erst in der vierten. Indess nahm das log. Decr. mit der Temperatur zu, ein Resultat, welches Streintz bereits gefunden hat. Seine Beobachtungen beziehen sich sämmtlich auf höhere Temperaturen von etwa $20 - 100^{\circ}$; aber auch sie sind von den früher angegebenen Mängeln nicht frei. Für meine Beobachtungen war es ausserdem von besonderem Interesse, zu erfahren, wie sich das log. Decr. innerhalb der Grenzen der Zimmertemperatur ($0 - 25^{\circ}$) mit dieser änderte.

Da mir ein besonderer Apparat, dem Draht eine bestimmte Temperatur zu ertheilen, nicht zu Gebote stand, so stellte ich diese Untersuchungen in den Wintermonaten an, um möglichst grosse Temperaturdifferenzen zu erzielen.

Es bot sich mir sofort bei den ersten Beobachtungsreihen eine Erscheinung dar, welche nach den bis jetzt mitgetheilten Resultaten zu erwarten war und durch sie ihre einfache Erklärung findet. Jede Temperaturänderung ertheilt nämlich den Theilchen des Drahtes Deformationen,

welche ebenso, wie die durch jede mechanische Ursache bewirkten, N.-D. bedingen werden. Daraus folgt zugleich, dass die Molecüle des Drahtes die neue Gleichgewichtslage, welche ihnen durch eine Temperaturänderung vorgeschrieben wird, erst nach einiger Zeit erreichen werden. — Diese Beobachtung machte ich später wiederholt an einem Kupferdrahte. Erhöhte ich nämlich die Zimmertemperatur auf einige 20° und machte ich sofort eine Beobachtungsreihe, so zeigte das Decrement während dieser Reihe eine Zunahme, auch wenn die Temperatur constant blieb. Oeffnete ich nun die Fenster, so dass die Temperatur sehr schnell herabging, so ergaben sich die ersten Werthe des Decrements in einer neuen Beobachtungsreihe keineswegs kleiner als die der ersten selbst wenn das Thermometer schon eine sehr niedrige Temperatur anzeigte; die Decremente behielten vielmehr nahezu denselben Werth bei und zeigten erst nach einiger Zeit eine allmähliche Abnahme. Diese Erscheinung ist einfach auf N.-D. zurückzuführen: Wird nämlich die Temperatur des Drahtes erhöht, so folgen die Molecüle nicht sofort dieser Erhöhung, sondern gehen erst nach und nach in ihre neue Gleichgewichtslage über; ganz ähnlich ist der Vorgang bei einer schnellen Erniedrigung der Temperatur, bei welcher erst noch die von der ursprünglichen Erhöhung herrührenden N.-D. zum Vorschein kommen.

In ganz bedeutendem Maasse treten diese durch eine Temperaturerhöhung hervorgerufenen N.-D. im Glase auf, welche sich am Thermometer in den Variationen des Nullpunktes äussern und durch diese mit vorzüglicher Schärfe beobachtet und studirt werden können. Bei vielen Thermometern verschwinden bekanntlich die durch eine Erhöhung auf 100° hervorgerufenen N.-D. sogar erst nach ungefähr 6 Monaten vollständig.

Wenn diese nun auch für Drähte, besonders bei Temperaturdifferenzen innerhalb der Zimmertemperatur, bei weitem nicht in so hohem Grade auftreten und auch schon nach viel früherer Zeit keinen merklichen Einfluss

mehr auf das log. Decr. ausüben werden, so darf man sie doch nicht vernachlässigen. Ganz besonders ist die Annahme, dass der Draht die Temperatur der umgebenden Luft ebenso schnell oder womöglich noch schneller annehme, als sie das Quecksilberthermometer zeigt, eine ganz unzulässige, wenigstens in Rücksicht auf die im Inneren des Drahtes nach einiger Zeit noch vor sich gehenden Bewegungen.

Aus diesem Grunde ist auch die Beobachtungsmethode von Prof. Streintz nicht zu billigen. Er führt diese Beobachtungen nämlich in der Weise aus, dass er das log. Decr. erst bei der Zimmertemperatur bestimmt, dann die Temperatur des Drahtes auf nahezu 100° erwärmt, bei dieser eine neue Beobachtung des Decrements vornimmt und dann in Intervallen von einer halben Stunde eine Reihe von Decrementen für die jeweilige Temperatur bestimmt.

Nach dem Gesagten ist klar, dass 1) nach der Erwärmung auf 100° bei der ersten Beobachtungsreihe die Molecüle des Drahtes die dieser Temperatur entsprechende Gleichgewichtslage noch gar nicht erreicht haben werden, dass infolge dessen der Werth des Decrements zu klein ausfallen wird. Es werden aber 2) bei der Abkühlung des Drahtes die durch die vorhergehende höhere Temperatur hervorgerufenen N.-D. auf die bei der nächstfolgenden niederen Temperatur beobachteten Werthe des Decrements ihren störenden Einfluss ausüben, da sie in Zeit von einer halben Stunde noch nicht verschwunden sind. Jeder spätere Werth des Decrements wird daher im Verhältniss zu dem bei der höchsten Temperatur beobachteten, sowie zu seinem vorhergehenden zu gross ausfallen. Einen deutlichen Beweis dafür gibt das bei allen Reihen erst am folgenden Tage beobachtete Decrement bei der Zimmertemperatur. Für dieses kann man die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufenen N.-D. als verschwunden ansehen; es wird sich daher im Verhältniss zu dem letzten Decrement des

vorhergehenden Tages zu klein ergeben müssen, wie auch die Streintz'schen Zahlen beweisen.

Ausserdem geht nun freilich in seine Beobachtungsreihen ein anderer noch weit empfindlicherer Fehler ein, nämlich die von dem Zustande vor der Einspannung herrührenden N.-D., welche bei sämtlichen Beobachtungsreihen über das „log. Decr. und die Temperatur“ in einem so hohen Grade auftreten, dass sie in vielen Fällen die Zunahme des Decrements mit der Temperatur total verdecken, ja sogar bewirken, dass für einige Drähte das Decrement bei 100° bedeutend kleiner ist als das vorher bei 20° bestimmte. Ferner zeigt sich dieser Einfluss ebenfalls in dem Werthe des Decrements, welcher am folgenden Tage bei der Zimmertemperatur bestimmt ist. Dieser beträgt sehr oft nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ des bei derselben Temperatur am Anfange der Beobachtungsreihe bestimmten Decrements. Da nun die N.-D. das log. Decr. vergrössern und mit der Zeit allmählich verschwinden, so werden infolge dessen die ersten Werthe der Decremente im Verhältniss zu den späteren zu gross ausfallen. Es ist daher nur ein glücklicher Zufall, wenn sich der Einfluss dieser von der Einspannung herrührenden N.-D. mit jenen durch die Temperaturveränderung hervorgerufenen so compensirt, dass sich im allgemeinen eine regelmässige Abnahme mit abnehmender Temperatur zeigt. Ausserdem sind die N.-D. nicht nur von der Zeit abhängig, sondern ebenfalls dem Einflusse der Temperatur ganz bedeutend unterworfen. Wir wissen bis jetzt nach den Beobachtungen von Kohlrausch nur, dass innerhalb der Zimmertemperatur zwischen dieser und den N.-D. nahezu Proportionalität besteht. Ob dieses Gesetz auch für höhere Temperaturen gilt, ob ferner für diese die N.-D. dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur befolgen wie die innere Reibung, lässt sich nicht ohne weiteres vorhersagen.

Wenn die folgenden Beobachtungen infolge nicht zu vermeidender Temperaturschwankungen auch nicht den Anspruch auf vollkommene Strenge machen können, so

glaube ich doch, dass sie, wie das Beobachtungsverfahren auch zeigen wird, das von mir gefundene Gesetz über die Abhängigkeit des Decrements von der Temperatur innerhalb der Grenzen $0-25^{\circ}$ in erster Annäherung bestätigen. Ich bediente mich dabei einer Beobachtungsmethode, welche derjenigen analog ist, die Hr. Dr. Pernet bei seinen ausführlichen Untersuchungen „über die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer“ (l. c.) mit Erfolg angewandt hat und die darin besteht, dass die Temperaturen so lange constant gehalten werden, bis die zu beobachtenden Grössen einen constanten Werth und also die Nachwirkungen ein Maximum, resp. Minimum zeigen.

Die Beobachtungen führte ich an zwei Längen ($L=83.5$ Ctm. und 50.5 Ctm. eines ausgeglühten Kupferdrahtes aus, für welchen $d=0.33$ Mm., T resp. $=6.10''$ und $4.75''$ war. Er war durch die leichte Kugel gespannt.

Nachdem die von der Einspannung herrührenden N.-D. gänzlich verschwunden waren und ich die Grenze der Amplituden, innerhalb deren das log. Decr. constant blieb, festgestellt hatte, bestimmte ich die Zeit, welche erforderlich war, damit die von einer Temperaturänderung herrührenden N.-D. keinen Einfluss auf das log. Decr. mehr ausübten; es genügte für diesen Draht, die Temperatur vor jeder Beobachtungsreihe zwei Stunden constant zu erhalten. Um ganz sicher zu gehen, brachte ich schon 3—4 Stunden vor jeder Beobachtung, oft auch noch länger, das Zimmer auf die gewünschte Temperatur. Vor jeder Beobachtungsreihe wurde der Stand der Thermometer am oberen und unteren Ende des Drahtes abgelesen (das Maximum ihrer Differenz betrug bei den höchsten Temperaturen 1° , bei den niederen nur einige Zehntel Grade) und aus beiden das Mittel als die Temperatur des Drahtes angenommen. Nach jeder Beobachtungsreihe las ich die Temperatur von neuem ab; jedoch nur, um mich zu überzeugen, ob dieselbe nahezu constant geblieben war. Ich halte es nicht für rationell, aus den Temperaturen

vor und nach jeder Beobachtungsreihe das Mittel zu nehmen, da man nicht annehmen darf, dass die Molecüle des Drahtes innerhalb der kurzen Zeit, welche eine Beobachtungsreihe in Anspruch nahm (10—12 Min.), dieser kleinen Temperaturdifferenz folgen werden.

Die ersten Beobachtungsreihen machte ich für die mittlere Zimmertemperatur und nahm aus mehreren Werthen für das Decrement, welche ich bei derselben Temperatur erhalten hatte und die gute Uebereinstimmung zeigten, das Mittel. Darauf wurde das Zimmer erwärmt und unter obiger Vorsicht das Decrement für die hohen Temperaturen bestimmt. Auch hier nahm ich aus den Werthen, welche für eine bestimmte Temperatur dem Maximum am nächsten lagen, das Mittel als den Werth des Decrements für diese Temperatur.

Nach diesen Bestimmungen, welche mehrere Tage hindurch wiederholt wurden, öffnete ich die Fenster und wartete bis zu den ersten Beobachtungsreihen mindestens 24 Stunden, damit die von der hohen Temperatur herührenden N.-D. gänzlich verschwanden. Das Decrement wurde nun für die niederen Temperaturen auf dieselbe Weise bestimmt, wie für die hohen. Darauf wurde noch einmal bei den früheren hohen Temperaturen beobachtet und aus dem hier und dem früher erhaltenen Werthe des Decrements das Mittel genommen.

Derselbe Process wurde für die niedrigsten Temperaturen wiederholt und endlich zum Schluss das Decrement noch einmal für die mittleren Temperaturen bestimmt. Auf diese Weise erhielt ich für die Decremente bei derselben Temperatur Werthe, welche unter einander nur sehr wenig differirten und von denen ich annehmen durfte, dass sie den einer bestimmten Temperatur entsprechenden wahren Werthen ziemlich nahe kamen. Die Decremente zeigten eine regelmässige Zunahme mit der Temperatur und zwar, wie eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ergibt, eine nahezu proportionale. Ich versuchte sie daher durch eine Gleichung von

der Form: $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \alpha \vartheta)$ darzustellen, wo ε_0 das log. Decr. für 0° , α eine Constante, ϑ die Temperatur bedeutet. Ich bestimmte die beiden Constanten α und ε_0 aus Nr. 1, 2, 3, 7 der folgenden beobachteten Decremente und berechnete mit diesen nach voriger Formel die zu den in der Tabelle angegebenen Temperaturen gehörigen Werthe ε .

XX.

L = 83.5 Ctm.

Nr.	$\vartheta^\circ C$	Decrement		Δ
		beobacht.	berechnet.	
1	1.0	0.000496	0.000495	+0.000001
2	4.0	0.000511	0.000508	+0.000003
3	7.0	0.000517	0.000521	-0.000004
4	16.5	0.000556	0.000561	-0.000005
5	22.5	0.000588	0.000586	+0.000002
6	24.0	0.000591	0.000592	-0.000001
7	25.5	0.000599	0.000599	± 0.000000

 $\varepsilon_0 = 0.0004911$; $\alpha = 0.00859$.

XXI.

L = 50.5 Ctm.

Nr.	$\vartheta^\circ C$	Decrement		Δ
		beobacht.	berechnet.	
1	2.5	0.000494	0.000492	+0.000002
2	4.0	0.000501	0.000498	+0.000003
3	10.0	0.000515	0.000522	-0.000007
4	20.0	0.000563	0.000563	± 0.000000
5	21.5	0.000567	0.000568	-0.000001
6	25.5	0.000587	0.000585	+0.000002

 $\varepsilon_0 = 0.000482$; $\alpha = 0.00835$.

Das log. Decr. für die Luftreibung war bei dem Draht L = 83.5: $\varepsilon^1 = 0.0001297$; L = 50.5: $\varepsilon^1 = 0.0001107$. Der Einfluss der Temperatur auf diesen Werth zeigte sich wieder erst in der vierten Decimalstelle. Die in der Tabelle angegebenen Decremente sind sämmtlich auf 4 Decimalstellen berechnet und dann auf drei abgekürzt worden; sie sind natürlich von der Luftreibung befreit.

Der Temperaturcoefficient α musste für denselben Draht bei verschiedenen Längen denselben Werth besitzen. Die aus den beiden Tabellen gefundenen Werthe zeigen in der That eine Uebereinstimmung, wie sie aus diesen Beobachtungen nur erwartet werden konnte. Es würde sich als Mittelwerth $\alpha = 0.00847$ ergeben, welcher indess nur in erster Annäherung als der richtige gilt. Für einen Kupferdraht von anderer Elasticität, anderem Härtegrade etc. wird sich α natürlich ändern.

Auch an diese Untersuchungen knüpfen sich Fragen von grossem Interesse:

Zunächst würde durch genaue Beobachtungen zu ermitteln sein, ob dieses eben aufgestellte Gesetz auch für höhere Temperaturen gilt, was wohl nicht wahrscheinlich ist. Ferner: ob vielleicht nur der eine der Quadratwurzel aus der Länge des Drahtes direct proportionale Theil der inneren Reibung mit der Temperatur zunimmt, während der andere Theil unabhängig von ihr ist; welches Gesetz die N.-D. bei höheren Temperaturen befolgen, etc.

Die Proportionalität der inneren Reibung, sowie die der N.-D. mit der Temperatur innerhalb der Grenzen der Zimmertemperatur scheint wiederum auf einen engen Zusammenhang beider Erscheinungen zu deuten.

Ueber die Abhängigkeit des log. Decr. von der Temperatur folgt also das Resultat:

Das logarithmische Decrement nimmt mit der Temperatur zu und ist dieser innerhalb der Grenzen von 0—25° proportional. Es lässt sich als Function der Temperatur durch die Gleichung: $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \alpha \vartheta)$ darstellen, wo ϵ_0 das Decrement für 0°, α die Temperaturconstante, ϑ die Temperatur bedeutet.

Zum Schluss will ich noch eine Bemerkung über ein Resultat hinzufügen, zu welchem Prof. Boltzmann in seiner Arbeit: „Zur Theorie der elastischen Nachwirkung“¹⁾ gelangt und welches mit meinen Resultaten in Widerspruch steht. Er findet nämlich durch theoretische Betrachtungen das log. Decr. einzig und allein von dem Material des Drahtes abhängig und zwar in der Form: $\epsilon = \frac{\pi^2}{2} \frac{B}{A}$, wo B und A zwei Constante sind, die eben nur durch die Individualität des Drahtes bedingt sind.

Er geht dabei aus von den Lamé'schen Elasticitätsgleichungen:

1) Pogg. Ann. Ergbd. VII. 1876.

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \cdot \frac{d^2 u(t)}{dt^2} - X = \frac{dN_1}{dx} + \frac{dT_3}{dy} + \frac{dT_2}{dz} \\ \rho \cdot \frac{d^2 v(t)}{dt^2} - Y = \frac{dT_3}{dx} + \frac{dN_2}{dy} + \frac{dT_1}{dz} \\ \rho \cdot \frac{d^2 w(t)}{dt^2} - Z = \frac{dT_2}{dx} + \frac{dT_1}{dy} + \frac{dN_3}{dz}, \end{array} \right.$$

wo die Grössen N und T die bekannte Bedeutung haben:

$$N_1 = X_x = 2\mu \frac{du}{dx} + \lambda \Delta; \quad \left(\Delta = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right).$$

$$T_1 = Y_x = Z_y = \mu \left(\frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy} \right)$$

und analog die anderen Grössen.

Diese Gleichungen wendet er auf den Fall der Torsion eines Drahtes an und erhält, indem er die Axe des vertical herabhängenden Drahtes als X -Axe, das Centrum seiner oberen fixen Endfläche als Koordinatenanfangspunkt annimmt, für die Verrückungen u, v, w die Substitutionen:

$$u = 0, \quad v = -\frac{zx\vartheta(t)}{l}, \quad w = \frac{yx\vartheta(t)}{l};$$

wo l die Länge des Drahtes, $\vartheta(t)$ der Winkel ist, um welchen der unterste Querschnitt des Drahtes zur Zeit t tordirt ist.

Nachdem er die Bewegungsgleichung für das angehängte Gewicht unter gewissen für die „elastische Nachwirkung“ geltenden Voraussetzungen aufgestellt und sie für verschiedene specielle Fälle dieser Erscheinung discutirt hat, wendet er sie auch auf das Schwingungsproblem an.

Nun kann man sich aber leicht überzeugen, dass, wenn man in den obigen Lamé'schen Gleichungen:

$$\frac{dN_1}{dx} = \frac{d\left(2\mu \frac{du}{dx} + \lambda \Delta\right)}{dx}, \quad \frac{dT_3}{dy} = \frac{d\left(\mu \left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx}\right)\right)}{dy} \text{ etc.}$$

bildet, wo u, v, w die angegebenen Werthe haben, und sie in diese Gleichungen einsetzt, die rechten Seiten derselben,

also auch die linken, zu Null werden; d. h. die Gleichungen gelten unter den gemachten Substitutionen für das Gleichgewicht des Drahtes. Wenn sie daher Boltzmann auf das Schwingungsproblem anwendet und daraus obiges Resultat für das Decrement findet, so hat dies natürlich keinen Sinn.

Um dieses theoretisch gefundene Resultat einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, theilt Boltzmann schliesslich einige an einem Glasfaden gemachte Schwingungsbeobachtungen mit, aus denen er das log. Decr. durch eine nicht controlirbare Rechnung findet; er berechnet für dasselbe durchschnittlich einen Werth: $\epsilon = 0.00180$. Nun berechnet er nach der oben gefundenen Formel das Decrement für seinen Apparat und findet es:

$$\epsilon = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{B}{A} = \frac{44\pi}{8 \times 1380}.$$

Diese Grösse rechnet er zu 0.0013 aus, welcher Werth in der That mit dem obigen experimentell gefundenen ziemlich gut übereinstimmen würde, wenn man berücksichtigt, dass in dem letzteren noch die Luftreibung enthalten ist.

Es ergibt nun aber die Grösse $\frac{44\pi}{8 \times 1380}$, wie eine Ausrechnung leicht zeigt, den Werth 0.013, also einen zehnmal grösseren Werth, wodurch die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sofort verschwindet, die wegen des fehlerhaften theoretischen Resultates von vornherein auch keineswegs zu erwarten war.

V. Beitrag zur Lehre von den Aggregatzuständen;
von A. Ritter in Aachen.

§. 1.

Temperaturfläche der Luft.

Wenn eine ruhende Luftmasse von 1 Kgr. Gewicht in einem cylindrischen Gefässe zwischen dem Boden desselben und einem beweglichen Kolben eingeschlossen sich befindet, so sind die drei Grössen: Druck p , Volumen v und absolute Temperatur T nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze der Bedingungsgleichung unterworfen:

$$(1) \quad pv = RT,$$

in welcher die Constante $R = 29.27$ zu setzen ist, wenn v in Cubikmetern und p in Kilogrammen pro Quadratmeter ausgedrückt wird. Diese Gleichung zeigt, dass der Quotient $\frac{pv}{T}$ stets denselben Werth beibehält, wie auch immer durch Veränderung der Kolbenstellung oder durch Wärmezuführung der Zustand der Luftmasse geändert werden möge.

Für die absolute Temperatur der Luftmasse erhält man aus obiger Gleichung den Ausdruck:

$$(2) \quad T = \frac{pv}{R}.$$

Die Grösse T erscheint in dieser Gleichung als eine Function der beiden veränderlichen Grössen p , v , und das Gesetz, nach welchem die Grösse T mit den Grössen p , v sich ändert, kann man sich durch eine krumme Fläche geometrisch veranschaulichen. Wenn man in der Horizontalebene OXY den Punkt aufsucht, dessen Coordinaten p , v sind, und in diesem Punkte ein Perpendikel von der Länge T errichtet, so kann der Endpunkt J dieses Perpendikels als Repräsentant des augenblicklichen Zustandes der Luftmasse betrachtet werden. (Taf. IV Fig. 2. a.) Indem man sich diese Construction für alle Werthcombi-

nationen der Grössen p , v wiederholt denkt, erhält man als geometrischen Ort für alle Lagen, welche der Punkt J annehmen kann, eine krumme Fläche, welche abkürzungsweise die „Temperaturfläche“ genannt werden soll. Jedem Punkte dieser Temperaturfläche entspricht ein besonderer Zustand der Luftmasse, insofern mit der Lage des Punktes zugleich für jede der drei veränderlichen Grössen p , v , T ein bestimmter Werth gegeben ist.

Denkt man sich durch den Punkt J eine Ebene gelegt, welche der Verticalebene OYZ parallel ist, so erkennt man, dass die Temperaturfläche von dieser Ebene in einer geraden Linie geschnitten wird, deren Neigungswinkel berechnet werden kann aus der Gleichung:

$$(3) \quad \operatorname{tg} \varepsilon = \frac{dT}{dv} = \frac{v}{R},$$

in welcher die Grösse v als eine constante Grösse zu betrachten ist.

Denkt man sich ein anderes Mal die Ebene parallel zur Verticalebene OXZ hindurchgelegt, so erhält man wiederum eine gerade Durchschnittslinie, und der Neigungswinkel derselben ist zu berechnen aus der Gleichung:

$$(4) \quad \operatorname{tg} \omega = \frac{dT}{dp} = \frac{p}{R},$$

in welcher letzteren die Grösse p als eine constante Grösse anzusehen ist. Es bilden also in jener krummen Fläche die Linien constanten Volumens und die Linien constanten Druckes zwei Systeme von geraden Linien. Die Temperaturfläche kann daher auch als geometrischer Ort aller Durchschnittspunkte dieser beiden Liniensysteme aufgefasst werden.

Wenn man endlich drittens durch den Punkt J eine horizontale Ebene hindurchlegt, so wird die Temperaturfläche von derselben in einer krummen Linie geschnitten, welche der Gleichung $T = \text{Const.}$ entsprechend, eine Linie constanter Temperatur darstellt und mit dem Namen „Isotherme“ bezeichnet werden kann (Taf. IV

Fig. 2. b). Der Gleichung dieser Isotherme kann man auch die folgende Form geben:

$$(5) \quad pv = \text{Const.},$$

und man erkennt aus derselben, dass die Isotherme eine in der Horizontalebene liegende Hyperbel mit rechtwinkligen Asymptoten bildet.

Betrachtet man die Temperaturfläche als eine Gebirgsoberfläche, so würden die Isothermen krummlinigen horizontalen Fusswegen längs des Gebirgsabhanges zu vergleichen sein, während die Linien constanten Volumens und die Linien constanten Druckes als geradlinig am Gebirgsabhange aufsteigende Wege sich darstellen würden. Jede bestimmte gegebene Aenderung des Zustandes der Luftmasse würde hiernach als eine Wanderung auf dieser Gebirgsoberfläche aufgefasst werden können längs eines bestimmten vorgeschriebenen Weges, dessen einzelne aufeinanderfolgende Punkte die nach einander durchlaufenen Zustände der Luftmasse repräsentiren.

§. 2.

Isothermen des Wasserdampfes.

Die Temperaturfläche der sogenannten vollkommenen Gase ist — wie im vorigen Paragraphen in Bezug auf atmosphärische Luft erklärt wurde, eine überall stetig gekrümmte Fläche. Die Temperaturfläche des Wasserdampfes dagegen ist eine krumme Fläche mit Kanten.

Bei abnehmender Temperatur geht der Wasserdampf über in den tropfbar flüssigen und festen Aggregatzustand. Diesen Uebergängen entsprechen Aenderungen in dem Krümmungsgesetze der Temperaturfläche, welche demgemäss als eine aus mehreren stetig gekrümmten Flächengebieten zusammengesetzte krumme Fläche sich darstellen wird.

Von dem Unterschiede zwischen den Dämpfen und den vollkommenen Gasen gewinnt man eine anschauliche Vorstellung, indem man sich die beiden Temperaturflächen

wiederum als Gebirgsoberflächen vorstellt. In den höheren Regionen würden die Formen dieser beiden Gebirge höchst wahrscheinlich nahezu übereinstimmen, insofern man annehmen darf, dass bei sehr hoher Temperatur der Wasserdampf ein ähnliches Verhalten zeigt wie die permanenten Gase. Weiter unten werden jedoch erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Gebirgsformen hervortreten, insofern bei demjenigen Gebirge, welches das Verhalten des Wassers in seinen drei Aggregatzuständen veranschaulicht, die Einförmigkeit des stetig gekrümmten Gebirgsabhanges durch scharfkantige Einschnitte und schroff vorspringende, gesimsartig überhängende Felswände unterbrochen ist, welche der unteren Gebirgsregion einen wesentlich veränderten landschaftlichen Charakter verleihen. Infolge dessen wird auch für die am Gebirgsabhange entlang laufenden Horizontalwege, welche die Isothermen darstellen, in den unteren Regionen eine von den Isothermen der vollkommenen Gase erheblich abweichende Form sich ergeben.

Wenn überhitzter Wasserdampf eine isothermische Compression erleidet, und das Gesetz, nach welchem bei allmählichem Vorrücken des Kolbens der Druck p mit dem Volumen v sich ändert, durch eine Linie geometrisch dargestellt wird, so zeigt sich, dass diese Linie anfangs einen ähnlichen Verlauf nimmt wie bei atmosphärischer Luft. An derjenigen Stelle jedoch, welche dem Uebergange des Dampfes in den gesättigten Zustand entspricht, wird die Linie eine Ecke bilden (Taf. IV Fig. 2. c.). Bei dieser Stellung des Kolbens beginnt die Condensation, und bei weiterem Vorrücken desselben bleibt der Druck p constant. Das folgende Stück der Isotherme wird daher eine der Volumenaxe OV parallele gerade Linie bilden. Diese gerade Linie MN erstreckt sich bis zu derjenigen Stelle, welche der Condensation des letzten Dampftheilchens entspricht. An dieser Stelle bildet die Isotherme abermals eine Ecke, insofern der Druck des Wassers bei abnehmendem Volumen ausserordentlich rasch zunimmt.

Das letztfolgende Stück der Isotherme wird daher eine in Bezug auf die Abscissenaxe sehr steil ansteigende Curve bilden.

Bei dem Uebergange von der Isotherme T zu der Isotherme $T + dT$ wird jeder von den beiden Eckpunkten M und N ein Linienelement beschreiben, welches einer Kante der Temperaturfläche angehört (Taf. IV Fig. 2. d.). Analoge Kantenbildungen in der Temperaturfläche werden sich an denjenigen Stellen zeigen, welche dem Uebergange aus dem tropfbar flüssigen in den festen Aggregatzustand entsprechen. Hieraus ergibt sich, dass die Temperaturfläche des Wassers in seinen drei Aggregatzuständen nicht wie diejenige der vollkommenen Gase durch eine Gleichung von einfacher Form dargestellt werden kann. Eine solche Gleichung wird vielmehr immer nur für ein mehr oder weniger beschränktes Gebiet der ganzen Temperaturfläche sich aufstellen lassen.

§. 3.

Isobaren und Isothermen des Eisgebietes.

Wenn man durch die Temperaturfläche eine Ebene legt: parallel zur verticalen Temperaturaxe OT und zur horizontalen Volumenaxe OV — also rechtwinklig zur horizontalen Druckaxe OP — so erhält man als Durchschnittslinie der Temperaturfläche mit dieser Verticalebene eine „Isobare“ oder eine Linie constanten Druckes. Eine solche Isobare wird im allgemeinen zwei geradlinige horizontale Strecken enthalten, von denen die obere dem Verdampfen, die untere dem Gefrieren des Wassers entspricht. Da die Horizontallinien in der Temperaturfläche die Isothermen darstellen, so ist von jenen beiden Horizontalstrecken eine jede zugleich eine isothermische Strecke.

So z. B. fällt bei derjenigen Isobare, welche dem constanten Drucke von einer Atmosphäre entspricht, die obere Horizontalstrecke mit der Isotherme von $+100^{\circ}$ (Celsius), die untere mit der Isotherme von 0° (Celsius) zusammen

(Taf. IV Fig. 2. e). Die Länge der oberen Horizontalstrecke repräsentirt die beim Verdampfen eintretende (ungefähr 1650fache) Volumenvergrößerung; die Länge der unteren Horizontalstrecke repräsentirt die beim Gefrieren des Wassers stattfindende Volumenvergrößerung, welche letztere ungefähr 9 Procent beträgt. Denkt man sich durch einen Punkt der unteren Horizontalstrecke eine Verticale gelegt, so erkennt man, dass bei gegebenem Drucke einem bestimmten Werthe des Volumens unter gewissen Umständen drei verschiedene Temperaturen entsprechen können, insofern die Linie constanten Druckes von jener Verticalen dreimal geschnitten wird.

Mit dem Wachsen des Druckes ist eine Zunahme der Temperatur des gesättigten Dampfes und eine Abnahme der Temperatur des schmelzenden Eises verbunden. In einer Linie von constantem Drucke, welcher mehr als eine Atmosphäre beträgt, wird daher die obere Horizontalstrecke eine höhere, die untere dagegen eine tiefere Lage annehmen. Wenn man die Temperaturfläche wiederum als eine Gebirgsoberfläche sich vorstellen wollte, so würde der den Uebergang aus dem tropfbar flüssigen in den festen Aggregatzustand repräsentirende Theil der Gebirgsmasse als eine gesimsartige vorspringende und überhängende Felswand sich darstellen (Taf. IV Fig. 2. f.).

Denkt man sich durch den unteren Theil dieses Temperaturgebirges eine horizontale Ebene gelegt, so erhält man als Durchschnittslinie derselben mit der Oberfläche eine Isotherme, welche ungefähr die in Taf. IV Fig. 2. g. dargestellte Form zeigen würde. Diese Isotherme hat — ebenso wie die Isobare — vier Eckpunkte und zwei geradlinige Strecken, von deren Bedeutung man eine klare Vorstellung gewinnt, indem man sich die Wassermasse aus dem Zustande des überhitzten Dampfes durch isothermische Compression allmählich — zunächst in den festen — hernach in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand übergeführt denkt. Der Eckpunkt *M* entspricht dem Uebergange des Dampfes aus dem überhitzten in den gesättigten

Zustand. Die geradlinige Strecke MN veranschaulicht den allmählichen Uebergang aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand (Schneebildung). Der Eckpunkt L bezeichnet den Beginn des erst bei höherem Drucke eintretenden Schmelzens, und die geradlinige Strecke LK veranschaulicht den allmählichen Uebergang aus dem festen in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand.

Die Isothermen des Eisgebietes unterscheiden sich also von den in Taf. IV Fig. 2. g. durch die punktirte Linie repräsentirten Isothermen der höheren Temperaturen dadurch, dass an der Stelle des einen Eckpunktes J bei den ersteren die drei Eckpunkte N, L, K auftreten. Den Uebergang von der ersteren zu der letzteren Gruppe bildet eine bestimmte Isotherme, welche um 0.00744 Grad oberhalb der Isotherme von 0° (Celsius) liegt. Die letztere selbst ist also noch zu der Gruppe der Isothermen des Eisgebietes zu zählen. Jene Uebergangsisotherme von $+0.00744$ Grad (Celsius) entspricht derjenigen Temperatur, bei welcher eine Wassermasse gefriert, oder eine Eismasse schmilzt, wenn dieselbe unter dem dieser Temperatur entsprechenden Dampfdruck sich befindet. (Vgl. §. 5).

Während die Isothermen im allgemeinen mit horizontalen Fusswegen auf der Oberfläche eines Gebirges verglichen werden konnten, erscheint dieser Vergleich hinsichtlich der Isothermen des Eisgebietes insofern nicht zutreffend, als die letzteren streckenweise an der Unterfläche einer überhängenden Felswand entlang laufen.

Der Temperatur von 0.00744 Grad (Celsius) entspricht ein Dampfdruck von 0.006 Atmosphären. Wenn man die in Taf. IV Fig. 2. f. angedeutete Construction der Isobaren nach der Seite der kleineren Drucke weiter fortsetzte, so würde sich — wie weiter unten nachgewiesen werden soll — ergeben, dass bei dem Drucke von 0.006 Atmosphären die beiden Horizontalstrecken zusammenfallen, insofern eine jede von beiden in die geradlinige Strecke der Isotherme von $+0.00744$ Grad (Celsius) hineinfällt. Bei noch kleinerem Drucke nimmt die Isobare die in Taf. IV

Fig. 2. h. dargestellte Form an. Diese Linie enthält nur eine geradlinige horizontale Strecke, entsprechend dem directen Uebergange aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand.

§. 4.

Kanten der Temperaturfläche.

Denkt man sich in Taf. IV Fig. 2. f. die Construction der Isobaren, oder in Taf. IV Fig. 2. g. die Construction der Isothermen weiter fortgesetzt, so erkennt man: dass den Eckpunkten jener Linien die Kanten der Temperaturfläche entsprechen. Diese Kanten bilden zugleich die Grenzlinien für die drei Flächengebiete, welche den drei verschiedenen Aggregatzuständen entsprechen. Jedoch grenzen diese drei Flächengebiete nicht unmittelbar an einander; sondern dieselben sind durch drei Uebergangsgebiete von einander getrennt (Taf. IV Fig. 2. i, k l.). Jedes dieser drei Uebergangsgebiete hat die Form einer cylindrisch gekrümmten Fläche, deren erzeugende gerade Linie der Volumenaxe parallel ist, erscheint also in der Richtung der letzteren gesehen als eine Linie (Taf. IV Fig. 2. k).

In Bezug auf die Wasserkante JW und die Dampfkante LD darf man annehmen: dass dieselben in einer bestimmten Höhe — nach Cagniard de la Tour schon in der Höhe der Isotherme von $+410^{\circ}$ (Celsius) — entweder mit einander zusammenhängen oder in der Fläche verlaufen; insofern bei sehr hohen Temperaturen höchst wahrscheinlich ein Unterschied zwischen tropfbar flüssigem und dampfförmigem Aggregatzustande überhaupt nicht mehr existirt.¹⁾

Jedem bestimmten Punkte der Temperaturfläche entspricht ein bestimmtes Werthsystem der drei Coordinaten p , v , T , und durch diese drei Werthe ist im allgemeinen auch der Zustand der ganzen Masse eindeutig

1) Andrews: „Ueber die Continuität der gasigen und der flüssigen Zustände der Materie.“ Pogg. Ann. Ergbd. V. p. 64.

bestimmt. Einen bemerkenswerthen Ausnahmefall jedoch bildet die Gesamtheit derjenigen Punkte, welche der geradlinigen Strecke *JKL* der Isotherme von $+0.00744^{\circ}$ (Celsius) oder der Isobare von 0.006 Atmosphären angehören. Diese in Taf. IV Fig. 2. k. durch den Punkt *J* repräsentirte Strecke entspricht denjenigen Werthen des Druckes und der Temperatur, bei welchen das Wasser in allen drei Aggregatzuständen gleichzeitig existiren kann.¹⁾ Wenn zwar durch irgendeinen gegebenen Punkt dieser Strecke auch Druck, Temperatur und Volumen der ganzen Masse gegeben sind, so ist doch der innere Zustand derselben hierdurch noch keineswegs genügend bestimmt, insofern die Kenntniss des Gesamtvolumens noch nicht ausreicht zur Bestimmung des Verhältnisses, in welchem Dampf, Wasser und Eis mit einander gemischt sind. Da aber die innere Wärme des Dampfes beträchtlich grösser ist als die des Wassers, und die des letzteren wiederum grösser als die des Eises, so ist mit der Lage jenes Punktes die innere Wärme des Gemisches noch keineswegs gegeben; vielmehr werden einem und demselben Punkte dieser Strecke unendlich viele verschiedene Werthe der inneren Wärme entsprechen können.

So würde z. B. der Punkt *K* dieser Strecke ebenso wohl denjenigen Zustand bezeichnen können, in welchem eine Wassermasse von 1 Kgr. Gewicht sich befindet, wenn infolge des Gefrierens der ganzen Masse ihr Volumen um 9% zugenommen hat, als auch denjenigen Zustand, in welchem diese Wassermasse sich befinden würde, wenn infolge partieller Verdampfung ihr Volumen um 9% sich vergrössert hat. Im letzteren Zustande aber würde die Masse an innerer Wärme ungefähr 80 Wärmeeinheiten mehr enthalten als im ersten Zustande.

Diese geradlinige isothermische und isobarische Strecke *JKL* (Taf. IV Fig. 2. i, l.) bildet in ihrer ganzen Längenausdehnung zugleich eine Kante der Temperaturfläche,

1) Der Punkt *J* (Fig. 2.k.) wurde von J. Thomson aus obigem Grunde der „triple point“ genannt.

und da diese Kante vor allen übrigen Linien und Kanten der Temperaturfläche durch die obengenannten bemerkenswerthen Eigenschaften sich auszeichnet, so soll dieselbe im Folgenden die „Hauptkante der Temperaturfläche“ genannt werden. (Nach Analogie der von J. Thomson für den in Taf. IV Fig. 2. k. mit J bezeichneten Punkt eingeführten Benennung könnte dieselbe auch die „Triplexkante“ genannt werden.)

Die Dampfkante LD könnte man auch die „Nebekante“ nennen, insofern die beginnende Condensation durch Nebelbildung sich charakterisirt, und die Wasserkante JW könnte man die „Regenkante“ oder die „Thaukante“ nennen, insofern das Product der vollendeten Condensation als Regen oder Thau sich darstellt. Die Kante FJ kann aufgefasst werden als diejenige Linie, in welcher das Gefrieren des Wassers beginnt, und aus diesem Grunde die „Frostkante“ genannt werden. Die Kante SK kann aufgefasst werden als diejenige Linie, in welcher das Schmelzen des Eises beginnt, und aus diesem Grunde die „Schmelzkante“ genannt werden. Die Kante RK kann die „Reifkante“ oder „Schneekante“ genannt werden, insofern das Product des directen Ueberganges aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand als Reif oder Schnee sich darstellen würde.

Es liegt übrigens in der Natur der Sache, dass in den obigen Figuren die richtigen Verhältnisse nicht wiedergegeben werden konnten. Denn wenn man z. B. der Strecke JK , um dieselbe überhaupt deutlich erkennbar zu machen, auch nur eine Länge von einem Millimeter geben wollte, so würde man in einer nach diesem Maasstabe richtig ausgeführten Zeichnung der Strecke KL schon eine Länge von mehr als zwei Kilometern geben müssen.

§. 5.

Flächenwinkel an der Hauptkante.

Nach dem Clapeyron-Clausius'schen Gesetze kann die Beziehung zwischen Druck und Temperatur des gesättigten

Wasserdampfes ausgedrückt werden durch die Differentialgleichung:

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{r}{AuT},$$

in welcher r die Verdampfungswärme des Wassers, u die bei der Verdampfung eintretende Volumenvergrößerung, $A = \frac{1}{424}$ das Wärmeäquivalent eines Meterkilogrammes bedeutet. Dem Werthe $T = 273$ (oder $t = 0$) entsprechen die Werthe: $r = 606.5$ und $u = 210.66$.¹⁾ In der Isotherme von 0° (Celsius) würde also der obige Differentialquotient den folgenden Werth annehmen:

$$(2) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{424 \cdot 606.5}{210.66 \cdot 273} = 4.4715.$$

Wenn die in [Taf. IV Fig. 2. k. durch den Punkt J repräsentirte Hauptkante genau in der Isotherme von 0° läge, so würde der obige Werth zugleich die Tangente des in jener Figur mit φ bezeichneten Winkels darstellen. Da in Wirklichkeit — wie weiter unten sich ergeben wird — der Punkt J in der Isotherme von $+0.00744^\circ$ liegt, so bedarf der obige Quotient, um die Grösse $\text{tg } \varphi$ genau darzustellen, noch einer geringfügigen Correction, welche man leicht ausführen kann, indem man die der Temperatur $T = 273.00744$ (oder $t = +0.00744$) entsprechenden Werthe der Grössen r und u nach den Tabellen durch Interpolation bestimmt, und mit diesen Werthen die obige Rechnung wiederholt; man erhält dann für den Winkel φ die genauere Gleichung:

$$(3) \quad \text{tg } \varphi = 4.483, \quad \text{oder: } \varphi = 77^\circ 25'.$$

Die Gleichung (1) kann auch auf den Uebergang aus dem festen in den tropfbar flüssigen Aggregatzustand angewendet werden, sobald darin statt u die beim Schmelzen eintretende (negative) Volumenvergrößerung, und statt r die Schmelzwärme des Eises substituirt wird. Bei atmo-

1) Zeuner: „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.“

sphärischem Drucke und der diesem Drucke entsprechenden Schmelztemperatur von 0° (Celsius) hat die Schmelzwärme des Eises die Grösse:¹⁾

$$(4) \quad l = 80.$$

Beim Schmelzen vermindert sich das Volumen der Masse um die Grösse:

$$(5) \quad u = 0.00109 - 0.001 = 0.00009 \text{ Cbm.}$$

Wenn man in der Gleichung (1) demgemäss ($-u$) an die Stelle von ($+u$) und l statt r setzt, so erhält man für die Beziehung zwischen Druck und Schmelztemperatur die Differentialgleichung:

$$(6) \quad \frac{dp}{dT} = - \frac{l}{AuT},$$

in welcher die Grössen l und u als Functionen von T zu betrachten sind. Der Temperatur $T = 273^{\circ}$ entsprechen die in den Gleichungen (4) und (5) angegebenen Werthe, und nach Substitution derselben erhält man für den obigen Differentialquotienten den Werth:

$$(7) \quad \frac{dp}{dT} = - \frac{424.80}{0.00009 \cdot 273} = - 1380545.$$

Einer Druckvergrösserung um 1380545 Kgr. pro \square M. (oder 138.6 Atmosphären) würde hiernach eine Erniedrigung der Schmelztemperatur um 1° (Celsius) entsprechen, wenn angenommen werden dürfte, dass der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ bei dieser Temperaturänderung den obigen constanten Werth beibehält.²⁾ In Bezug auf den zwischen der Frostkante und der Schmelzkante liegenden Flächenstreifen, welcher das Gemisch von Eis und Wasser repräsentirt (Taf. IV Fig. 2.i.), ergibt sich hieraus, dass derselbe in der Nähe der Hauptkante um einen sehr kleinen Neigungswinkel von der Horizontalebene abweicht, insofern einer sehr beträchtlichen Druckvergrösserung eine

1) Wüllner: Experimentalphysik. Zweite Auflage. III. p. 548.

2) Clausius: Mechanische Wärmetheorie. Zweite Auflage. I. p. 173.

äusserst geringe Senkung der Isotherme des Schmelzpunktes entspricht. Dem in Taf. IV Fig. 2. k. mit ψ bezeichneten Winkel fehlt daher nur eine sehr kleine Grösse an einem rechten Winkel.

Einer Druckverminderung um 1 Kgr. würde nach Gleichung (7) eine Erhöhung der Schmelztemperatur um $\frac{1}{1380545}$ Grad entsprechen. Wenn also der Druck von der Grösse $p = 10333$ Kgr. abnimmt bis zu der Grösse $p = 62.58$ Kgr., so steigt der Schmelzpunkt von der Isotherme $t = 0^\circ$ bis zu der Isotherme:

$$(8) \quad t = \frac{10333 - 62.58}{1380545} = + 0.00744.$$

Da bei dieser Temperatur der Druck des gesättigten Wasserdampfes ebenfalls 62.58 Kgr. (oder 0.006 Atmosphären) beträgt, so ergibt sich hieraus in Bezug auf die Lage der Hauptkante: dass dieselbe zusammenfällt mit der geradlinigen Strecke der Isotherme von $+ 0.00744^\circ$ und der Isobare von 0.006 Atmosphären.

Die Reifkante RK (Taf. IV Fig. 2. i.) kann aufgefasst werden als diejenige Linie, in welcher der directe Uebergang des Eises in den dampfförmigen Zustand beginnt. Um die Gleichung (1) auf die Verdampfung des Eises anzuwenden, hat man $(r + l)$ an die Stelle von r und $(u - u)$ an die Stelle von u zu setzen. Man erhält dann für die Beziehung zwischen Druck und Verdampfungstemperatur des Eises die Differentialgleichung:

$$(9) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{r + l}{A(u - u) T}.$$

In der Isotherme von 0° (Celsius) nimmt dieser Differentialquotient den folgenden Werth an:

$$(10) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{424(606.5 + 80)}{(210.66 - 0.00009) 273} = 5.06,$$

von welchem der für die Isotherme $t = + 0.00744^\circ$ (Celsius) zu berechnende Werth nur um eine verschwindend kleine Grösse verschieden ist. Für den in Taf. IV Fig. 2. k.

mit ω bezeichneten Winkel erhält man hiernach die Gleichung:

$$(11) \quad \operatorname{tg} \omega = 5.06, \quad \text{oder:} \quad \omega = 78^\circ 50'.$$

Der Winkel ω ist also um $1^\circ 25'$ grösser als der Winkel φ .¹⁾ Hieraus folgt: dass die Hauptkante in dem Theile KL eine einspringende Kante bildet — in dem Theile JK dagegen eine vorspringende Kante.

Für die drei Winkel: φ , ψ , ω wird man natürlich von den obigen wesentlich verschiedene Werthe erhalten, sobald man bei der Construction der Temperaturfläche für eine der beiden Coordinaten p und T ein anderes Maasssystem einführt. Wenn z. B. der Druck von einer Atmosphäre als Druckeinheit gewählt, und mit n die Zahl der Atmosphären bezeichnet wird, so ist:

$$(12) \quad dp = 10333 \cdot dn$$

zu setzen, und nach diesem Maasssysteme würde man für jene Winkel die folgenden Gleichungen erhalten:

$$(13) \quad \operatorname{tg} \varphi = 0.000434 \quad \text{oder:} \quad \varphi = 0^\circ 1' 30''.$$

$$(14) \quad \operatorname{tg} \psi = 133.6 \quad \text{oder:} \quad \psi = 89^\circ 34'.$$

$$(15) \quad \operatorname{tg} \omega = 0.00049 \quad \text{oder:} \quad \omega = 0^\circ 1' 41''.$$

§. 6.

Discontinuität beim Ueberschreiten der Hauptkante.

Im allgemeinen wird eine gegebene Zustandsänderung stets aufgefasst werden können als Bewegung eines Punktes längs einer bestimmten Linie in der Temperaturfläche. In der Form dieser Bahnlinie prägt sich das Gesetz aus, nach welchem die Zustandsänderung erfolgt.

Wenn in jedem Punkte der Temperaturfläche durch die zugehörigen Werthe der drei Coordinaten mit der Lage des Punktes zugleich auch der Zustand der Masse eindeutig bestimmt wäre, so könnte eine jede zusammenhängende Linie in der Temperaturfläche als Repräsentant einer stetigen Zustandsänderung betrachtet werden, in-

1) Vgl. Kirchhoff. Pogg. Ann. CIII. p. 206.

sofern der Zurücklegung eines unendlich kleinen Weg-elementes immer nur unendlich kleine Aenderungen aller derjenigen Grössen entsprechen würden, welche den Zustand der Masse charakterisiren. Auch an solchen Stellen, wo jene Linie etwa eine Kante der Temperaturfläche durchschneidet, würde dieselbe immer noch als Darstellung einer stetigen Zustandsänderung gelten können, obwohl das Gesetz derselben beim Ueberschreiten der Kante im allgemeinen eine plötzliche Aenderung erleiden wird.

Nach §. 4 repräsentirt die Hauptkante in ihrer ganzen Längenausdehnung den singulären Ausnahmefall, in welchem die oben erwähnte Vorbedingung nicht erfüllt ist. Jedem bestimmten gegebenen Punkte der Hauptkante entspricht zwar ein bestimmtes Werthsystem der drei Coordinaten p , v , T ; aber jedem von diesen Werthsystemen können unendlich viele verschiedene Werthe der inneren Wärme U entsprechen. Es kann also hier eine Zustandsänderung stattfinden, ohne von gleichzeitiger Aenderung der Coordinaten begleitet zu sein.

Wenn man das die Hauptkante durchschneidende, unendlich kleine Linienstück MN als Bahnelement des in der Temperaturfläche sich bewegenden Zustandspunktes betrachtet, so ergibt sich, dass bei dem Uebergange von M nach N die Grösse U sprungweise aus einem grösseren in einen kleineren Werth übergeht, während Druck, Volumen und Temperatur gleichzeitig nur unendlich kleine Aenderungen erleiden (Taf. IV Fig. 2. m.). Der unmittelbar oberhalb der Hauptkante liegende Anfangspunkt M repräsentirt ein Gemisch von Wasser und Dampf; der unmittelbar unterhalb der Hauptkante liegende Punkt N repräsentirt ein Gemisch von Eis und Dampf. Jedem dieser beiden Punkte entspricht ein bestimmter Werth von U , und diese beiden Werthe sind um eine endliche Grösse von einander verschieden, welche einen Maximalwerth von mehr als 80 Wärmeeinheiten erreicht, wenn die Uebergangsstelle nach dem Punkte K hin verlegt wird. Einer stetigen Aenderung der Grösse U würde eine

discontinuirliche Bewegung des Zustandspunktes entsprechen. Derselbe würde bei seiner Ankunft an der Uebergangsstelle plötzlich zum Stillstande gelangen, um an dieser Stelle so lange zu verweilen, bis jene Aenderung der Grösse U sich vollzogen hat, und erst nach Beendigung derselben seine Bewegung längs des unterhalb der Hauptkante liegenden Theiles der Bahnlinie weiter fortsetzen.

Zur Veranschaulichung dieser Discontinuität könnte man sich die Temperaturfläche längs der ganzen Länge der Hauptkante aufgeschnitten denken und die letztere als eine aus zwei unendlich nahe bei einander liegenden Parallelkanten zusammengesetzte Doppelkante auffassen.¹⁾ Die zwei Parallelkanten könnte man sich durch eine Kluft getrennt denken, deren Tiefe an der Stelle K ein Maximum erreicht und von da nach beiden Seiten hin bis auf Null abnimmt — wobei jedoch der Ausdruck Tiefe nicht im räumlichen, sondern im figurlichen Sinne zu nehmen sein würde.

§. 7.

Adiabatische Ueberschreitung der Hauptkante.

Bei adiabatischer Ausdehnung eines Gemisches von Wasser und Dampf nehmen Temperatur und Druck stetig ab bis zu dem Augenblicke, in welchem die sinkende Temperatur den Werth: $t = + 0.00744^{\circ}$ (Celsius) erreicht. In diesem Augenblicke beginnt das Wasser zu gefrieren, und die hierbei freiwerdende Wärme wird ein ferneres Sinken der Temperatur so lange verhindern, als noch ein Theil der Masse im tropfbar flüssigen Zustande sich befindet. Die Adiabate wird daher an der Stelle M , wo dieselbe die Hauptkante erreicht, einen Eckpunkt bilden, und das nun folgende Stück der Adiabate wird als geradlinige horizontale Strecke mit der Hauptkante selbst zusammenfallen (Taf. IV Fig. 2. n.). Nachdem das Gemisch

1) C. Neumann: Vorlesungen über die mechanische Wärmetheorie. p. 159.

von Wasser und Dampf in ein Gemisch von Eis und Dampf sich verwandelt hat, beginnen Temperatur und Druck von neuem zu sinken. Der Endpunkt der horizontalen Strecke MN bildet daher einen zweiten Eckpunkt der Adiabate.

Die Bewegung des Zustandspunktes längs der horizontalen Strecke MN repräsentirt eine Zustandsänderung, bei welcher ein Theil des Wassers gefriert, während gleichzeitig der andere Theil in Dampf verwandelt wird. Die beim Gefrieren des ersteren freiwerdende Wärmequantität wird zur Verdampfung des letzteren in Anspruch genommen. Wenn mit x_1 das dem Anfangspunkte M entsprechende Dampfgewicht bezeichnet wird, und mit x_2 die Grösse, welche das Dampfgewicht am Ende jener Zustandsänderung erreicht hat, so ist $(1 - x_2)$ das Gewicht des gefrierenden Theiles und $(x_2 - x_1)$ das Gewicht des verdampfenden Theiles der ursprünglich vorhanden gewesenen tropfbar flüssigen Masse. Die Verdampfung des letzteren Theiles erfordert die Wärmequantität:

$$(1) \quad Q = r(x_2 - x_1),$$

und die beim Gefrieren des ersteren frei werdende Wärmequantität hat eben dieselbe Grösse:

$$(2) \quad Q = l(1 - x_2).$$

Durch Gleichsetzung der obigen beiden Werthe erhält man eine Gleichung, welche, nach x_2 aufgelöst, die folgende Form annimmt:

$$(3) \quad x_2 = \frac{l + r x_1}{l + r}.$$

Der Verwandlung von $(x_2 - x_1)$ Kgr. Wasser in Dampf entspricht eine Volumenzunahme von der Grösse:

$$(4) \quad v_2 - v_1 = u(x_2 - x_1),$$

und die hierbei von dem Dampfdrucke verrichtete mechanische Arbeit hat die Grösse:

$$(5) \quad \mathfrak{A} = p u(x_2 - x_1).$$

Dieser in Taf. IV Fig. 2. n. durch die schraffierte Rechteckfläche dargestellten Arbeit entspricht die Wärmequantität:

$$(6) \quad q = A p u (x_2 - x_1).$$

Hierin ist $p = 62.58$, $u = 210$, $l = 80$, $r = 606.5$ zu setzen, und nach Substitution dieser Werthe kann man den obigen Gleichungen auch die folgenden Formen geben:

$$(7) \quad x_2 = 0.1165 + 0.8835 \cdot x_1,$$

$$(8) \quad v_2 - v_1 = 24.5 (1 - x_1),$$

$$(9) \quad q = 3.61 (1 - x_1).$$

Wenn z. B. anfangs die ganze Masse im tropfbar flüssigen Zustande sich befand, so ist $x_1 = 0$ zu setzen, und man erhält für diesen Fall die Werthe:

$$x_2 = 0.1165, \quad v_2 - v_1 = 24.5, \quad q = 3.61.$$

Bei adiabatischem Uebergange eines Kilogrammes Wasser in ein Gemisch von Eis und Dampf werden also 0.1165 Kgr. verdampfen und 0.8835 Kgr. gefrieren. Von der inneren Wärme werden hierbei 3.61 Wärmeinheiten in äussere Arbeit umgewandelt, und die in Taf. IV Fig. 2. n. durch die Länge MN repräsentirte Volumenvergrößerung beträgt 24.5 Cbm.

§. 8.

Schlussbemerkung.

Als Resultat ergibt sich aus den vorstehenden Untersuchungen die theoretische Möglichkeit: das Verhalten des Wassers in seinen drei verschiedenen Aggregatzuständen durch ein starres geometrisches Gebilde zu veranschaulichen — wenn auch zugegeben werden muss, dass der exacten practischen Ausführung eines solchen Modells wegen Unzulänglichkeit der gegenwärtig vorliegenden Beobachtungsergebnisse zur Zeit noch erhebliche Schwierigkeiten sich entgegenstellen würden.¹⁾

Dasselbe Verfahren, welches hier in Bezug auf das Wasser erklärt wurde, könnte man auch anwenden, um das Verhalten irgend eines anderen Körpers durch ein

1) Ein von dem Herrn Bildhauer Blum zu Aachen ausgeführtes Gypsmodell der Temperaturfläche des Wasserdampfes befindet sich in der Sammlung des hiesigen Polytechnicums.

Modell seiner Temperaturfläche zur Anschauung zu bringen. Als Kern oder Grundform eines solchen Modells würde das hyperbolische Paraboloid betrachtet werden können, welches das Verhalten der sogenannten vollkommenen Gase darstellt. Durch aufgesetzte Mantelstücke würde man das abweichende Verhalten der übrigen Körper veranschaulichen können.

Bei solchen Körpern, welche beim Schmelzen sich ausdehnen — wie z. B. Schwefel, Phosphor u. s. w. — würde an dem betreffenden Modell die Frostkante als einspringende und die Schmelzkante als vorspringende Kante sich darstellen. Statt des vorspringenden Gesimses, welches bei dem WassermodeLL das Erstarrungsgebiet repräsentirte, würde bei den Modellen der letztgenannten Körper dieses Gebiet als ein terrassenartiger Absatz sich darstellen.

Wenn für jeden Körper bereits die erforderlichen Beobachtungsergebnisse vorlägen, so würde man nach obiger Methode das Verhalten der verschiedenen Körper beim Wechsel des Aggregatzustandes durch eine Reihe von Gypsmodellen veranschaulichen können — in ähnlicher Weise wie die Natur selbst gewisse Eigenschaften der Körper in ihren Krystallformen geometrisch darstellt.

Aachen, den 28. Juni 1877.

VI. *Manometrische Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase; von G. Recknagel.*

Von zwei gleich hohen vertical aufgestellten Röhren, welche oben offen sind, unten aber communiciren und durch Flüssigkeit von einander abgesperrt sind, möge die eine atmosphärische Luft, die andere ein beliebiges Gas

enthalten. Dann wird im Falle des Gleichgewichts die Sperrflüssigkeit in demjenigen Schenkel höher stehen, welcher das specifisch leichtere Gas enthält, und zwar ist, wenn wir Wasser anwenden, die in Millimetern ausgedrückte Niveaudifferenz gleich der in Kilogrammen ausgedrückten Gewichts-differenz zweier Gassäulen, welche ein Quadratmeter zur Grundfläche und die Höhe der Röhren selbst zur Höhe haben.

Der Beweis für diese Behauptung ergibt sich ohne Schwierigkeit, wenn man bedenkt, dass auf die oberen offenen Enden beider Röhren der Luftdruck mit gleicher Intensität wirkt, und dass sich zu diesem Drucke einerseits das Gewicht der Luftsäule, andererseits das Gewicht der Gassäule summirt, welche vom oberen Ende bis zum Niveau der Flüssigkeit hinabreicht. Beide Säulen hat man sich, wenn man nach der Wirkung ihres Gewichtes auf die Sperrflüssigkeit fragt, über der Flächeneinheit aufgebaut zu denken: dann wird sich das Gleichgewicht in den Röhren so herstellen, dass durch das Gewicht der Wassersäule, welche die Flächeneinheit zur Basis und die Niveaudifferenz zur Höhe hat, die Gewichts-differenz der Gassäulen ausgeglichen wird.

Da endlich eine Wassersäule, welche 1 Mm. hoch über einem Quadratmeter steht, ein Kilogramm wiegt, so ist die Anzahl der gehobenen Millimeter mit der Anzahl der Kilogramme gleich, um welche die Gewichte der ebenfalls auf dem Quadratmeter aufgerichtet gedachten Gassäulen verschieden sind.

2. Es ist nun die Frage zu erörtern, inwieweit die principiell unzweifelhaft bestehende Niveaudifferenz (V) messbar ist.

Sei $1 \pm \delta$ das auf Luft bezogene specifische Gewicht eines Gases, so ist bei einer Höhe h Meter der Röhre:

$$V = h (1 \pm \delta - 1) \alpha \text{ Millimeter Wasser,}$$

wobei α das in Kilogrammen ausgedrückte Gewicht eines Kubikmeters Luft bezeichnet.

Nimmt man an $\alpha = 1.2$ Kgr., $h = 2$ M., so ist:

$$V = \pm 2.4 \delta,$$

so dass sich also bei einer 2 M. langen Versuchsröhre jede unterscheidende Einheit der ersten Decimale des specifischen Gewichts durch 0.24 Mm., jede solche Einheit der zweiten Decimale durch 0.024 Mm. u. s. f. ausdrückt.

Diese Grössen sind nicht so klein, dass man auf Messung derselben verzichten müsste.

Im Folgenden sollen Methoden beschrieben werden, welche sowohl zu genauen Messungen, als zur Demonstration dienen können.

3. Zunächst leuchtet ein, dass die bisher zum Vergleiche hinzugedachte Röhre, welche die Luftsäule enthalten soll, auch fehlen kann, insofern dann die über dem einen Niveau der Sperrflüssigkeit ohnedies befindliche freie Luft die gleichen Dienste thut.

Dadurch reducirt sich der Apparat auf eine Röhre, welche das zu untersuchende Gas enthält und oben offen, unten durch eine Sperrflüssigkeit von der umgebenden Luft abgeschlossen ist.

Ferner schien es zweckmässig, die starre Verbindung zwischen der Versuchsröhre und dem manometrischen Apparate zu lösen und ein selbständiges in Augenhöhe fest aufgestelltes Differentialmanometer durch einen Kautschukschlauch mit der Versuchsröhre zu verbinden.

Diese Anordnung ist einem principiellen Einwande nicht ausgesetzt. Denn ist das innere Niveau des Differentialmanometers, welches in der Höhe a über dem unteren Röhrenende stehen mag, mit diesem Ende durch einen Schlauch verbunden, so kann man sich vorstellen, dass die im Schlauche enthaltene Luftsäule von der Höhe a am inneren Niveau des Manometers zieht, während die vom äusseren Niveau bis zum oberen Röhrenende reichende Luftsäule (von der Höhe $(h - a)$) auf das äussere Niveau drückt. Man hat also, soweit die Luft in Betracht kommt,

die gleiche Wirkung, wie wenn die ganze Luftsäule (h) auf das äussere Niveau drückte, was zu beweisen war.

Auch ergibt sich die Rechtfertigung der Anordnung aus der allgemeineren Erwägung, dass in der Fortführung eines offenen Schlauches vom inneren Niveau eines Differentialmanometers aus nach einem beliebigen anderen Orte, an welchem die Luft mit der am äusseren Niveau befindlichen im freien Gleichgewicht ist, keine Ursache zur Entstehung einer Niveaudifferenz liegt, dass somit eine solche Differenz, wenn sie entsteht, Kunde gibt von beschleunigenden Kräften, welche das freie Gleichgewicht stören, d. h. Luftströmungen erzeugen würden.

Der einzige Unterschied, welchen die neue Anordnung mit sich bringt, besteht darin, dass nun, soweit der Schlauch reicht, die in ihm enthaltene Luft anstatt der Luft der Umgebung mit dem Gase verglichen wird. Bei abweichenden Temperaturen könnten daraus Irrthümer entstehen, auf deren Vermeidung man bei genauen Messungen in unten anzugebender Weise bedacht sein wird.

4. Das Differentialmanometer habe ich in zwei verschiedenen Formen angewendet, welche durch leicht vorzunehmende Veränderungen in einander übergeführt werden können. Die erste Form ist folgende.

Aus einem Messingcylinder von ca. 100 □Ctm. Bodenfläche und ca. 6 Ctm. Höhe führt nahe über dem Boden ein Kanal nach aussen. In den Kanal ist ein Messingrohr eingeschliffen, welches den Messingbehälter mit einem verticalen Glascylinder von 2.5 bis 3.0 Ctm. Weite und 3 Ctm. Höhe verbindet. Der Messingbehälter soll das innere, der Glascylinder das äussere Niveau enthalten. Einige Centimeter abseits ist senkrecht zum oberen Deckel des Behälters eine Mikrometerschraube angebracht. Dieselbe verschiebt in verticalen Coulissen einen Schlitten, von welchem aus ein Messingdraht zunächst horizontal nach der Mitte des äusseren Niveaus läuft, daselbst vertical abwärts abbiegt und mit einer feinen Spitze endigt.

Die Füllung mit Wasser geschieht durch den Glas-

cylinder selbst oder durch einen im Deckel angebrachten luftdicht verschliessbaren Tubulus, das Ablassen durch einen besonderen Hahn.

Der Schlauch wird an einen vom oberen Theile des Cylindermantels auslaufenden horizontalen Tubulus angesetzt.

Eine auf den Deckel des Behälters aufgesetzte Libelle dient dazu, die Scala vertical zu stellen.

5. Die Versuchsröhre ist 2 M. hoch, vertical aufgestellt und mit drei Hähnen versehen, welche horizontale Kanäle beherrschen. Zwei dienen zur Füllung der Röhre mit Gas, der dritte, an welchen der zum Manometer führende Schlauch angesetzt werden soll, hat ausser der geraden noch eine Kniebohrung, durch welche das innere Niveau des Manometers mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden kann.

6. Das Verfahren ist folgendes: Nach Füllung der Versuchsröhre mit dem zu untersuchenden Gase wird der untere der beiden bisher offenen Hähne abgesperrt, am Manometer auf den Nullpunkt eingestellt und dann die Verbindung zwischen dem Manometer und der Versuchsröhre durch Drehen des dritten Hahnes hergestellt.

Mit der nun folgenden Einstellung auf das veränderte äussere Niveau ist der Versuch beendet, wenn man nicht vorzieht, schliesslich noch den Nullpunkt zu controliren, was sehr zu empfehlen ist. Auch dürfte jetzt der geeignete Moment sein, zu untersuchen, ob die im Schlauche enthaltene Luft mit der äusseren im freien Gleichgewicht ist, indem man eine zweite Nullpunktsbestimmung bei (oben) geöffnetem Behälter vornimmt. Führt der Schlauch vom Manometer abwärts, so erhält man, wenn die Temperatur der Luft im Schlauche tiefer ist als die der Umgebung, mit dem Schlauche einen tieferen Nullpunkt als ohne denselben (bei geöffnetem Behälter) und umgekehrt.

7. Als Proben für die erreichbare Genauigkeit der Einstellung sollen hier sechs am 5. Mai d. J. an sechs ver-

schiedenen Füllungen von Leuchtgas vorgenommene Bestimmungen aufgeführt werden.

Die Ganghöhe der Mikrometerschraube war 0.6433 Mm.

Zeit der Bestimmung.	Nullpunkte.	Einstellung auf d. veränderte Niveau.	Differenzen		Differenzen zwischen dem Gewichte eines Cbm. Luft und Leuchtgas.
			in Schraubengängen.	in Millimetern.	
11 ^h — 12 ^h	13.423	11.530	1.893	1.218	0.614 Kgr.
Vormittags.	13.421	11.523	1.898	1.221	0.616 "
	13.427	11.538	1.889	1.215	0.613 "
	12.603	10.710	1.893	1.218	0.614 "
5 ^h — 6 ^h	12.421	10.584	1.837	1.182	0.596 "
Abends.	12.426	10.593	1.833	1.179	0.595 "

Es trat somit die Vermehrung des specifischen Gewichts, welche in der hiesigen Gasfabrik gegen Abend durch Zusatz böhmischer Braunkohle erzielt wird, recht gut zu Tage.

Die letzte Spalte würde genau die Hälfte der vorletzten sein, wenn nicht wegen der Veränderung des inneren Niveaus noch eine Correctur von + 0.011 Mm. anzubringen wäre.

8. Diese Methode hat den Vorzug principieller Einfachheit und die Fehlerquellen liegen beinahe ausschliesslich in der Schraube. Da indessen Einstellungen nöthig sind, welche bei angehaltenem Athem gemacht werden sollen, so fehlt noch einigermaassen die Bequemlichkeit und ausserdem die Verwendbarkeit zur Demonstration.

Beides wird erreicht, wenn man die Mikrometerschraube entfernt und das äussere Niveau in eine geneigte Röhre von kleinem Querschnitt verlegt.

Die Veränderung, welche hierdurch an dem eben beschriebenen Differentialmanometer veranlasst wird, besteht darin, dass in den Kanal, welcher das innere mit dem äusseren Niveau verbindet, nun ein Messingstück eingeschliffen ist, welches zweimal im rechten Winkel abbiegt

(das erste Mal nach oben, dann nach der Seite) und mit einer eingekitteten Glasröhre von 3 bis 4 Mm. Weite und ca. 15 Ctm. Länge endigt. Die Glasröhre ist mit einer Millimetertheilung versehen und durch Drehung verstellbar, so dass ihr beliebige Steigungen zwischen 0 und 15^o/_o gegeben werden können.

Durch diese Einrichtung wird es leicht möglich, die Gewichts-differenz eines Gases gegen Luft durch eine Bewegung von 40 und mehr Millimeter Weg sichtbar zu machen.

9. Das Verfahren beginnt nun mit der Aichung des Instruments. Unter den möglichen Methoden, die Steigung der Messröhre oder den absoluten Werth eines Intervalles der Theilung zu ermitteln, halte ich das Eingiessen einer bekannten Menge Flüssigkeit für die beste. Nachdem man so viel Flüssigkeit eingefüllt hat, dass ihr Stand an der Theilung abgelesen werden kann, notirt man diesen, tarirt ein mit der gleichen Flüssigkeit gefülltes Gefäss sammt dem Trichter und giesst von derselben durch den oberen Tubulus so viel in den Behälter des Manometers, dass das äussere Niveau um eine grössere Anzahl von Theilstrichen steigt. Der schliessliche Stand des Manometers wird abgelesen und die eingegossene Menge auf der Wage durch Gewichte ersetzt.

Beispiel. Als in den Behälter von 11.80 Ctm. Durchmesser 15.62 Gr. Wasser von 15^o C. eingegossen wurden, rückte das äussere Niveau in der 0.30 Ctm. weiten Messröhre um 33.5 Theilstriche vor.

Zieht man zunächst die 0.164 Cc. ab,¹⁾ welche in die Messröhre einliefen, so bleiben 15.456 Gr., welche in dem cylindrischen Behälter das Niveau um 1.413 Mm. erhöht haben. Da diese Erhöhung sich in der Messröhre durch 33.5 Theilstriche ausdrückte, war bei der gerade vorhandenen Steigung der Werth eines Theilstrichs:

1) Unterlässt man dieses, so erspart man sich die Correctur 10 a.

$$\frac{1.413}{33.5} = 0.0422 \text{ Mm.},$$

oder die Steigung selbst gleich 4.22 %.

Hat man diese Bestimmung bei einstehender Libelle gemacht, so lässt sie sich auch nach Veränderung des Standortes und der Temperatur durch die Stellschrauben allein wiedergewinnen.

Als bei dieser Steigung der Messröhre die Versuchsröhre mit Kohlensäure gefüllt war, wurde nach Herstellung der Communication das äussere Niveau um 29.1 Theilstriche vorwärts getrieben. Dies entspricht einer Druckhöhe von:

$$29.1, 0.0422 = 1.228 \text{ Mm. Wasser,}$$

und der Unterschied zwischen dem Gewichte eines Cubikmeters Kohlensäure und Luft ist demnach:

$$\frac{1.228}{2} = 0.614 \text{ Kgr.}$$

10. Correcturen. a) Das innere Niveau ist um 0.014 Mm. gesunken, diese sind also den 1.228 Mm. hinzuzuzählen. b) Die verglichene Luftsäule war um 1.2 Mm. und die ungefähr 10 Mm. betragende capillare Steighöhe des Wassers kleiner als die 2 M. hohe Säule der Kohlensäure. Es ist demnach der volle Druck einer 11.2 Mm. hohen Schicht Kohlensäure im Betrage von 0.018 Mm. Wassersäule abzuziehen und der Rest als Druckdifferenz zweier Gassäulen von 1.989 M. Höhe aufzufassen. Diese Correctur beträgt -0.012 Mm. c) Hat das Wasser bei dem Versuche die gleiche Temperatur wie bei Aichung des Manometers, so eliminirt sich sein specifisches Gewicht und dessen Abweichung von 1 kann unbeachtet bleiben.

Demnach compensiren sich die Correcturen nahezu.

11. Die Fehlerquellen der zuletzt beschriebenen Methode liegen in der Capillarität.

Durch den absoluten Werth der capillaren Steighöhe würde eine untere Grenze der Steigung gegeben sein, wenn nicht durch die aufwärts gehende Kniebiegung des Messingstückes, in welches die Messröhre eingekittet ist, vorgebeugt wäre.

Die Aenderungen, welche die capillare Steighöhe von seiten der Temperatur erfährt, können durch häufige Controllen des Nullpunktes unschädlich gemacht werden.

Hingegen bleiben diejenigen Veränderungen zu fürchten, welche durch geringe Differenzen in der Weite der Messröhre hervorgebracht werden. Denn wächst der Halbmesser der Messröhre auf einer Strecke von 30 Mm., von 1.5 auf 1.501 Mm., so nimmt die capillare Steighöhe um 0.0068 Mm. ab, und die gesuchte Differenz der specifischen Gewichte wird um 0.003 zu klein.

Da nun die Längen zweier Flüssigkeitssäulen, deren mittlere Querschnitte die Radien 1.5 Mm. und 1.501 Mm. haben, auf 30 Mm. hin nur 0.04 Mm. Unterschied zeigen, so würde die gewöhnliche Kalibrirungsmethode die Fehler nur sehr unvollkommen an den Tag bringen. Hingegen verräth sich der als Beispiel behandelte Fehler des Kalibers durch 0.2 Mm. Längenunterschied, wenn man bei einer Steigung von 3.3% successive mit gewogenen Mengen von Wasser auffüllt. Diese Methode ist also anzuwenden, wenn man die äusserste erreichbare Genauigkeit anstrebt.

Aus derselben Rücksicht erscheint es vortheilhaft, die Bestimmung der Steigung innerhalb desjenigen Intervalls der Messröhre vorzunehmen, welches man beim Versuche selbst benutzen will.

12. Schliesslich ist noch ein Uebelstand zu erwähnen, der sich bei Anwendung von Wasser geltend macht, wenn das Instrument nach sorgfältiger Reinigung der Messröhre (durch wiederholtes Auswaschen mit Natronlauge) mehrere Tage im Zimmer stehen bleibt. Es setzt sich nämlich dann fettiger Staub an der leeren inneren Wand der Röhre an, und das Wasser erfährt an den Stellen, welche es beim Vordringen passiren sollte, Widerstände, die es nicht überwinden kann.

Obwohl nun dieser Misstand sowohl verhütet als unschädlich gemacht werden kann, so beeinträchtigt er doch die Bequemlichkeit in solchem Maasse, dass ich von der Wasserfüllung ganz abgegangen bin und Petroleum anwende.

Die kleine Umständlichkeit, welche dadurch in die Betrachtung kommt, wird bei weitem aufgewogen durch eine Reihe namhafter Vortheile, welche diese ausgezeichnete Flüssigkeit bietet. Das Petroleum hat nur die Hälfte der capillaren Steighöhe des Wassers und auch der Einfluss der Temperatur auf dieselbe scheint weit geringer. Es ist unempfindlich gegen Verstauben und Verfetten der Messröhre, seine Dünnsflüssigkeit erhöht die Geschwindigkeit und Genauigkeit der Einstellungen, sein geringes specifisches Gewicht gibt eine weitere Multiplication und seine bläuliche Fluorescenz erhöht auf dunklem Grunde die Sichtbarkeit des Vorgangs.

Dabei ergibt sich, wenn das Verfahren in der vorgeschriebenen Weise durchgeführt wird, der günstige Umstand, dass man das specifische Gewicht des Petroleums zu kennen nicht nöthig hat, da es sich eliminirt.

Werden nämlich zur Bestimmung der Steigung p Gr. Petroleum vom specifischen Gewicht s eingegossen, so ist, wenn man mit q Ctm. den Querschnitt des Behälters bezeichnet, nahezu:

$$10 \frac{p}{sq} = h \text{ Millimeter}$$

die Erhöhung des inneren Niveaus. Geht hierdurch das äussere Niveau um n Theilstriche vor, so bedeutet ein Theilstrich:

$$\frac{h}{n} \text{ verticale Millimeter Petroleum}$$

oder:

$$\frac{h}{n} s = 10 \frac{p}{nq} \text{ Millimeter Wasser.}$$

Verwendet man diese Reductionszahl uncorrectirt, so erspart man die unter 10a aufgeführte Correctur wegen Veränderung des inneren Niveaus.

13) Es folgen hier die Resultate dreier Versuche, welche bei zwei verschiedenen Steigungen mit drei verschiedenen Füllungen von Kohlensäure angestellt worden sind, während die manometrische Flüssigkeit Petroleum war.

Reductions- zahl. 10 $\frac{p}{nq}$	Null- punkt.	Obere Able- sung.	Millimeter Wasser.	Correctur. (10 b)	Differenz der Gewichte eines Cbm. Kohlen- säure und Luft.
0.05112	19.9	43.9	1.227	-0.007	0.610
0.02717	49.45	94.7	1.229	„	0.611
„	49.5	94.7	1.228	„	0.6105

Da der Zustand der Luft bei dem ersten Versuche durch einen Druck von 738.0 Mm., eine Temperatur von 16.2° C., eine Dunstspannung von 10.5 Mm., bei dem zweiten und dritten durch die analogen Grössen:

738.8 Mm.; 17.0°; 11.0 Mm.

gegeben war, so berechnen sich für das Gewicht eines Cubikmeters Luft die Zahlen:

1.180; 1.178; 1.178 (Kgr.)

und das Gewicht eines Cubikmeters Kohlensäure wird:

1.790; 1.789; 1.7885.

Geht man von der Zahl 1.9775 (Kgr.) aus, welche Regnault durch Wägungen als das Gewicht eines Cubikmeters reiner Kohlensäure von 0° C. und 760 Mm. Spannkraft gefunden hat, und berechnet das Gewicht eines Cubikmeters mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure von 17° C. und 738.8 Mm. Spannkraft, so findet man als Summe der Ausdrücke:

$$1.9775 \frac{738.8 - 14.4}{(1 + 0.00367 \cdot 17) 760} = 1.7733$$

und:

$$0.625 \cdot 1.293 \frac{14.4}{(1 + 0.00370 \cdot 17) 760} = 0.0144,$$

von welchen der erstere die Dichtigkeit der trockenen Kohlensäure, der letztere die des beigemischten Wasserdampfes darstellt, die Zahl:

1.7877.

Die gute Uebereinstimmung dieser Zahl mit den oben gefundenen beweist, dass es leicht gelingt, das in der Versuchsröhre wirksame Gas hinreichend rein zu erhalten, wenn man anders über einen kräftigen Gasstrom verfügt.

Bei den mitgetheilten Versuchen wurde die mit Luft erfüllte, innen feuchte Versuchsröhre mit dem luftfreien Entwicklungsapparat in Verbindung gesetzt, nach 10 Minuten reichlicher Gasentwicklung auf einige Minuten oben geschlossen, dann nochmals 5 Minuten lang geöffnet. Nach solchem Verfahren wurde das oben austretende Gas von Kalilauge stets ohne allen Rückstand absorbirt.

14. Vergleicht man die beschriebene Methode mit den beiden bisher bekannten, so steht sie der Methode der Wägungen an erreichbarer Genauigkeit jedenfalls nach, übertrifft sie aber so weit an Einfachheit, dass, während jene die Ruhe und Hilfsmittel des Laboratoriums in hohem Grade beansprucht, diese zu den leichtesten Vorlesungsversuchen gezählt werden darf.

Die Methode der Ausflussgeschwindigkeiten hingegen steht ihr sowohl an Einfachheit als Genauigkeit nach, da z. B. selbst bei Ausflusszeiten über 3 Minuten durch einen Fehler von einer Secunde in einer der Zeitbestimmungen das gesuchte Verhältniss der Dichtigkeiten von Kohlensäure und Luft um 0.013 geändert würde.

16. Andere Anwendungen des Differentialmanometers. An die Demonstration der Dichtigkeit eines beliebigen Gases reiht sich leicht der Nachweis, dass die Dichtigkeit erwärmter Luft unter gleichem Drucke geringer ist als die der kälteren.

Die Versuchsröhre erhält zu diesem Zwecke einen Dampfmantel¹⁾ und besitzt nun vier horizontale Mündungen, an jedem Ende zwei, von welchen eine obere und eine untere dem Mantel, die beiden anderen der Versuchsröhre selbst angehören.

Durch den Mantel wird aus einem tubulirten Metallgeschirr mittelst eines Kautschukschlauches Wasserdampf geleitet, die Versuchsröhre ist während der Erwärmung oben offen, unten geschlossen und wird nach vollendeter

1) Die hier beschriebenen Apparate können in zweckentsprechender Ausführung von dem Münchener Mechaniker Carl Stollreuther bezogen werden.

Erwärmung durch Drehen des Hahnes mit dem Manometer in Verbindung gesetzt.

Beträgt die Steigung 3.35%, so erhält man einen Ausschlag von 24 bis 25 Theilstrichen.¹⁾

In ähnlicher Weise kann die Dichtigkeit der Dämpfe bestimmt werden, welche sich bei Atmosphärendruck aus siedenden Flüssigkeiten entwickeln. Der Dampf ist dann sowohl durch die Röhre als durch den Mantel zu leiten.

17. Schliesslich möchte ich noch auf eine weitere Folgerung des im Vorhergehenden angewandten Principis aufmerksam machen.

Stellt man die Verbindung der Versuchsröhre mit dem Manometer oben her statt unten und setzt unten das Gas mit der umgebenden Luft in Communication, so erhält man Niveaudifferenzen von gleicher Grösse, aber entgegengesetztem Vorzeichen.

Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass vom unteren Niveau aus die hier gleichen Drucke nach oben zu einerseits um das Gewicht der Luft, andererseits um das Gewicht einer gleichhohen Gassäule abnehmen.

Demgemäss hat man beispielsweise am oberen geschlossenen Ende einer mit Kohlensäure gefüllten, unten mit der Luft in Verbindung stehenden Röhre geringeren Druck, bei Leuchtgas und warmer Luft grösseren Druck als in der das obere Ende umgebenden Luft.

Dieser Versuch erklärt die Steigkraft und die Form der unten offenen Luftballons und den Einfluss, welchen Verengungen, die im oberen Theile verticaler Ventilations-

1) Derselbe Versuch kann zum Beweise dienen, dass am unteren Ende offener verticaler Röhren, welche wärmere Luft enthalten, der Druck geringer ist als der Druck der umgebenden Luft. Diese Druckdifferenz (p Kgr. auf das $\square M$) veranlasst das Einströmen und ist für die Einströmungsgeschwindigkeit v maassgebend nach der Formel

$$v = \sqrt{\frac{2gp}{\delta}}$$
, worin δ das Gewicht eines Cubikmeters der einströmenden Luft bezeichnet.

röhren angebracht werden, auf die Einströmungsgeschwindigkeit der Luft ausüben.

Kaiserslautern, den 9. Juni 1877.

VII. Ueber die Disaggregation des Zinns.

Schon früher ist die Beobachtung gemacht worden, dass Orgelpfeifen nach längerem Gebrauch brüchig werden und zerfallen. In ähnlicher Weise sind, wie Oudemans¹⁾ mittheilt, Platten von reinem Zinn, welches höchstens 0.3% Blei und Eisen enthielt, bei dem Transport auf der Eisenbahn von Rotterdam nach Moskau in strenger Kälte in kleine, dem Schwefelmolybdän ähnliche Stücke zerfallen.

Neuerdings ist nach einer gütigen Mittheilung des k. Feuerwerkslaboratoriums in Spandau daselbst eine ähnliche Erscheinung beobachtet worden. Eine grössere Quantität (295 Kgr.) Zinnblech bekam blätterige Austreibungen und zerbröckelte an denselben in kleine Stückchen. Aehnlich, nur schwächer, litten später grössere Quantitäten (1950 Kgr.) Billeton-Zinnblöcke. Die Lagerräume waren durchaus trocken; das Zinn enthielt nur Spuren fremder Metalle, keinen Schwefel und Phosphor, auch kein Zinnoxid. Nach den Angaben des Hrn. Dr. Petri lässt sich das Zinn leichter pulverisiren, als Zinnfeile aus unverändertem Zinn, und entwickelt mit Säure schneller Wasserstoff. Innerhalb der Lagerungszeit war ein strenger Winter nicht eingetreten, auch dauerte die Disaggregation fort.

Es scheinen nach allen diesen Beobachtungen wohl die wiederholten kleinen Erschütterungen, vereint mit öfteren stärkeren Temperaturwechselln, z. B. bedeutenden Abkühlungen, bei dieser Disaggregation wesentlich mitzuwirken.

Die Red.

1) Chem. Jahresber. 1872. p. 256.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Der Entladungsrückstand der Leydner Batterie in seiner Abhängigkeit von der Beschaffenheit der isolirenden Substanz; von Dr. A. J. von Oettingen.*

Vor bereits 15 Jahren wurde von mir nachgewiesen, dass der nach einer Entladung durch eine Funkenstrecke in der Leydner Batterie zurückbleibende Rückstand, — den man kurz den Entladungsrückstand im Gegensatze zum wiederauftretenden Rückstand nennen kann —, bald positiv, bald negativ sei.¹⁾ Bei oscillatorischen Entladungen müsste in der That ebenso oft das eine wie das andere Zeichen vorkommen. Indess zeigte sich schon damals der sehr merkbliche Einfluss des wiederauftretenden Rückstandes, der ja stets mit der Ladung gleichnamig ist. Diesen Einfluss quantitativ nachzuweisen schien mir von einigem Interesse. Gut isolirende Leydner Flaschen sind leider noch immer eine Seltenheit; je schlechter dieselben aber isoliren, um so schwerer ist es negative Rückstände zu erhalten. So erkläre ich mir, weshalb es vielen Forschern nicht gelingen wollte, jenes Fundamentalphänomen nachzuweisen. Namentlich bei kurzem Schliessungsbogen, für den längst der oscillatorische Charakter der Entladung erwiesen ist,²⁾ wird man selbst bei den besten Batterien fast nur positive, oder richtiger scheinbar positive Rück-

1) Pogg. Ann. CXV. p. 513.

2) cf. Feddersen's Versuche in Pogg. Ann. CXIII. und CXVI. sowie meine Versuche über die Interruption oscillatorischer Entladungen in Pogg. Ann. Jubelbd. p. 269.

stände beobachten. Wenn es sich aber zeigen lässt, dass der im Laufe der ersten Secunde nach der Entladung wiederauftretende Rückstand quantitativ grösser als der Entladungsrückstand ist, so kann jene Thatsache nicht mehr auffallen. Nun ist es freilich sehr schwer, den unmittelbar nach der Entladung wiederauftretenden Rückstand zu erhalten, allein es lässt sich derselbe erschliessen aus der nach einer variirten Anzahl von Secunden erhaltenen Zahlenreihe. Aus einer solchen wird man aber ferner erkennen, dass die vom Glase absorbirte Electricität in merklicher Weise die Entladung selbst beeinflusst, so zwar, dass zu der Ladung, wie sie jeweilig während der Entladung in der Flasche vorausgesetzt wird, stets ein Quantum positiver Electricität hinzugerechnet werden müsste, die in der noch so kurzen bereits verflossenen Zeit aus dem Innern des Isolators bereits an die belegte Oberfläche getreten wäre. Diese Electricitätsmengen werden stets die positiven Maxima vermehren, die negativen Maxima abschwächen. Da nun bei einem Maximum während der Entladung eine neue Oscillationsrichtung der Electricität eintritt, so wird im allgemeinen die 3te, 5te, 7te, kurz, die ungerade Oscillation befördert, weil sie nach einem positiven Rückstande anbricht, die 2te, 4te, kurz die geradzahlige Oscillation verzögert, weil sie aus einer nun negativ geladenen Flasche hervorbricht, mithin die Dichtigkeit der momentanen Ladung durch den wiederauftretenden Rückstand vermindert worden ist und weniger leicht die vorgebildete Funkenstrecke durchbricht.

Die Art der Entladung ist wesentlich nur vom Schliessungsbogen abhängig, die Beschaffenheit des Isolators der Flasche trübt nur mehr oder weniger den reinen Verlauf der Entladung, wie er bei einem absoluten Isolator zu beobachten wäre, d. h. in dem Falle, wo es gar keinen wiederauftretenden Rückstand gäbe. Es muss daher lehrreich sein bei ein und demselben Schliessungsbogen, der eine möglichst charakteristische oscillatorische Entladung bedingt, die Art der Flaschen zu variiren. Ehe ich in dieser Weise

einige Rückstandsreihen mittheile, beabsichtige ich das in hohem Grade ungleiche Isolationsvermögen der Flaschen darzustellen.

I. Untersuchung verschieden gut isolirender Batterien.

Ich habe zunächst die früher von mir benutzten Sauerwald'schen Flaschen (A) von ausgezeichneter Güte benutzt, von denen leider nur noch vier heil geblieben sind. Als ferner gut isolirendes Material wandte ich 2) Hartgummiplatten (B) (aus der Fabrik von Wallach in Cassel) an. Dieselben wurden bis zu einem 11 Ctm. breiten Rande mit Stanniol beklebt: Ich untersuchte 3) eine Grüel'sche Batterie (C) von sehr stark leitendem Glase, endlich 4) eine grosse innen stark versilberte Spiegelkugel (D), wie sie in Ziergärten angewandt werden, von 40 Ctm. Durchmesser, aussen mit Stanniol beklebt. Ich hoffte bei dieser letzteren der zerstreuen Wirkung des Randes zu entgehen, gewann indess wenig, weil leider auch dieses Glas sehr stark leitet, fast ebenso gut wie die Grüel'sche Batterie C.

Tab. 1. Dimensionen der vier angewandten Batterien und deren Capacitäten.

Bezeichnung des Condensators.	Dicke der isolirenden Schicht.	Belegte Oberfläche. Quadrat-Ctm.	Beobachtete Capacität.
A Sauerwald-Flasche I	c. 4 Mm.	c. 2500	26.2 ± 0.4
„ „ II	4 „	„	25.8 ± 0.4
„ „ III	4 „	„	26.1 ± 0.3
„ „ IV	4 „	„	27.8 ± 0.3
„ „ I bis IV	4 „	c. 10000	106.2 ± 0.5
B Hartgummiplatte I	c. 3.5 „	3608	15.8 ± 0.2
„ „ II	3.5 „	4056	18.2 ± 0.2
„ „ I u. II	3.5 „	7664	33.9 ± 0.2
C Grüel'sche Batterie . .	c. 4 „	c. 9000	c. 160.0
D Silberspiegelkugel . . .	c. 2 „	c. 4800	c. 160.0

Um die Capacität zu bestimmen, lud ich die Leydner Batterie mit dem offenen Pole einer andererseits zur

Erde abgeleiteten Batterie von 20 Clark'schen Elementen. Im Schliessungsbogen befand sich ein Galvanometer mit 6000 Windungen. Der Magnetspiegel wurde mit Fernrohr und Scala in $2\frac{1}{2}$ M. Entfernung beobachtet. Die Empfindlichkeit war hoch gesteigert mit Hilfe eines Hausschen Stabes. Die Batterie war bei *B* angebracht, und beim Senken des Schlüssels *S*₁ konnte die Ladung in *G*₁ gemessen werden. Wurde *S*₁ geöffnet und *S*₂ sofort geschlossen, so konnte in *G*₁ die Entladung gemessen werden. Blieb *S*₁ geschlossen, so war je nach

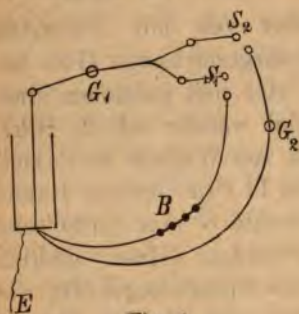


Fig. 1.

der Beschaffenheit der Leydner Batterie, in *G*₁ ein bleibender constanter galvanischer Strom zu messen, der indess bei gut isolirendem Material trotz der Empfindlichkeit des Galvanometers nicht zu bemerken war.

Tab. 2. Ladung und Entladung verschieden gut isolirender Flaschen durch 20 Clark'sche Elemente.

Bezeichnung des Condensators.	Galvanometer <i>G</i> ₁ .				galvan. Strom.	Bemerkungen.
	Nullpunkt.	Ablenkung.	Differenz.	Nullpunkt w. <i>S</i> ₁ geschlossen.		
<i>A</i> 4 Sauerwald-Fl. .	286	364	78	286	0	Ladung
" " "	286	207	79	286	—	Entladung
<i>B</i> Hartgummi I u. II	288	322	34	288	0	Ladung
<i>C</i> Silberspiegelkugel	438	622	184	469	31	Ladung
" "	435	619	184	469	34	"
" "	459	274	185	421	38	Entladung
" "	469	285	184	435	34	"
<i>D</i> Grüel'sche Batt.	417	621	204	462	45	Ladung
" "	420	626	206	466	46	"
" "	466	267	199?	416	—	Entladung
" "	459	263	196?	—	—	"

gut isolirende Flaschen.
schlecht isolirende Flaschen.

Bei *A* und *B* sind Ladung und Entladung einander gleich, es kehrt sofort nach der Ladung die Galvanometernadel genau auf ihren Nullpunkt zurück, es fliesst kein merklicher galvanischer Strom durch die Glassubstanz in *A* oder durch das Hartgummi *B*, während die Batterien *C* und *D* 34, resp. 45 Mm. Ablenkung für den constanten galvanischen Strom geben.

Bei schlecht isolirendem Glase kann die Ablenkung von 184 Mm. nicht ein Maass für die Capacität abgeben, da, wie aus der Nullpunkts-Aenderung zu ersehen, ein Antheil davon auf den galvanischen, die Flasche durchdringenden Strom kommt. (Man halte die Nullpunkts-Aenderung nicht für eine Aenderung der magnetischen Axe des Spiegels, da die angewandten Ströme viel zu schwach sind). Bei den letzten Zahlen sind Fragezeichen beigefügt, da es leicht bemerklich war, dass die Ablenkung um so kleiner ausfiel, ein je längerer Zeitraum zwischen dem Oeffnen von S_1 und Schliessen von S_2 verstrich. Weit charakteristischer tritt das Verhalten der isolirenden Schicht entgegen, wenn man das Galvanometer aus G_1 fortnimmt und bei G_2 einschaltet. Es lässt dann der Entladungsstrom, sowie der galvanische constante Strom das Galvanometer G_2 intact, beim Heben von S_1 und Senken von S_2 erhält man nur die Entladung, die indess verschieden gross ist je nach der Zeit, die bis zum Senken von S_2 verstreicht. Schlecht isolirende Flaschen verloren schnell ihre Ladung, obgleich die letztere so sehr gering war. In nachstehender Tabelle wurden die Flaschen durch die Batterie *B* geladen, es wurde dann nach einer halben Minute S_1 geöffnet und eine bestimmte Anzahl von Secunden später (Tab. 3 Col. 1) S_2 gesenkt.

Während die Entladung bei *A* (Col. 2) anfänglich gar zuzunehmen scheint und erst später langsam die Ladung sich verliert, so sinken in kürzester Zeit *C* und *D* (Col. 3 und 4) auf einen geringen Bruchtheil herab. Nach einer Secunde erhalten wir die Ablenkung 159, eine Zahl, die sehr nahe die Capacität dieser Flaschen ausdrückt, wenn

man 106 für die Capacität der Batterie *A* annimmt. Da bei der früheren Ablenkung von 184 Mm. auf den galvanischen Strom etwa 31 Mm. kommen, die Differenz nur 153 beträgt, so mag in der Zahl 159 schon ein Theil wiederauftretender Rückstand sein.

Tab. 3. Entladung verschiedener Flaschen, gemessen eine gewisse Anzahl von Secunden nach der Abtrennung von der ladenden galvanischen Batterie.

Anzahl von Secunden nach Oeffnung von S_1 .	Betrag der Entladung.		
	<i>A</i> Sauerwald.	<i>C</i> Grüel.	<i>D</i> Spiegel- kugel.
1	106	159	159
5	106	139	134
10	107	96	126
20	107	83	102
30	—	67	76
40	102	47	67
50	—	44	52
60	96	38	44
120	93	18	21
180	95	14	11
600	86	—	—

Durchweg findet man bei schlechten Isolatoren sehr grosse wiederauftretende Rückstände. Es wurden wie vorhin die Flaschen mit 20 Elementen geladen, nach einer halben Minute geöffnet und gänzlich in einer Nebenschliessung entladen, endlich einige Secunden später (Tab. 4 Col. 1) der wiederauftretende Rückstand mit dem Galvanometer gemessen.

Wie überall, so gehen auch hier *C* und *D* einander völlig parallel. Hartgummi verhielt sich ganz wie die Sauerwaldschen Flaschen *A* (Col. 2). Während bei diesen

der wiederauftretende Rückstand gering ist und merklich mit der Zeit anwächst, so scheint er dort (Col. 3 und 4) um so kleiner, je später er gemessen wird; in der That hat aber bereits ein grosser Verlust nach entgegengesetzter

Tab. 4. Wiederauftretende Rückstände bei verschiedenen gut isolirenden Batterien.

Anzahl von Secunden zwischen gänzlicher Entladung und Messung des wiederauftretend. Rückstandes.	Betrag des wiederauftretenden Rückstandes.		
	A Sauerwald.	C Grüel'sche Batterie.	D Spiegel- kugel.
5	4.0	69	51
10	4.3	63	41
20	4.3	47	39
40	6.0	36	31
60	6.4	28	24
120	6.0	12	11
180	6.6	7	6

Tab. 5. Entladungsrückstände und nach je 30 Secunden neugebildete wiederauftretende Rückstände aus gut isolirenden Flaschen.

Batterie.	Schlag- weite.	Ent- ladungs- rückstand.	Wiederauftretender Rückstand.						Bemerkungen über die Ladungsdauer.
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	
A.	5	-20.0	+ 4.0	+0.3	0	0	—	—	schnell.
	„	-17.0	+ 6.5	+1.5	+0.8	0	0	—	langsam.
	13	-64.0	+ 8.0	+2.3	+1.0	+0.3	0	0	schnell.
	„	-84.0	+12.0	+1.0	+0.5	0	0	—	langsam.
B.	5	- 1.0	+ 5.0	+2.0	+0.3	0	0	—	langsam.
	„	+ 0.5	+ 2.8	+0.5	0	—	—	—	schnell.
	„	+ 4.0	+ 2.8	+0.3	0	0	—	—	schnell.
	„	- 2.0	+ 4.3	+3.5	+0.5	0	—	—	sehr langsam.
	13	-17	+ 6	+2.5	+2.5	0	0	—	schnell.
	„	-20	+ 8	+3.5	+0.5	0	0	—	langsam.
	„	+ 6	+ 4.5	+2.5	+2.0	+0.5	+1.0	0	schnell.
	„	-25	+13	+4.5	+2.3	+1.5	+1.0	0	sehr langs. u. geladen lange stehen lassen.

Richtung stattgefunden. Um dieses deutlicher zu zeigen, habe ich nach der ersten Entladung den in je 30 Secunden später wiederauftretenden Rückstand gemessen. Die Schlagweite betrug einmal 5 dann 13 Mm.; der letztere Werth war bei schlecht isolirenden Flaschen nicht zu erreichen. Vorstehende Tabelle 5 bringt die Versuche mit guten Isolatoren. In beträchtlichem Grade ist der wiederauftretende Rückstand von der Ladungsdauer abhängig.

In der letzten Zeile, wo die Ladungsdauer die grösste, da die Batterie geraume Zeit geladen stand, konnte noch bei der 5. Entladung die Electricitätsmenge 1.0 deutlich erkannt werden. Sonst war meist bei der 3., höchstens 4. Entladung keine Spur mehr zu erhalten. Man beachte, dass die Batterie *A* eine dreimal grössere Capacität besitzt als das Hartgummi *B*, mithin letzteres mehr wiederauftretenden Rückstand aufweist. Das Zeichen des Entladungsrückstandes schien keinen ganz deutlichen Einfluss auf die Grösse des wiederauftretenden Rückstandes zu haben. War der erstere positiv, so ist der letztere bei Hartgummi durchweg kleiner.

Ganz andere Werthe erhält man bei schlecht isolirendem Glase. Es konnte zwölfmal nach einander nach je 30 Secunden immer wieder ein neugebildeter Rückstand aus der Flasche gewonnen werden (Tab. 6).

Tab. 6. Entladungsrückstände und nach je 30 Secunden neugebildete wiederauftretende Rückstände aus schlecht isolirenden Flaschen.

Batterie.	Schlagweite. Mm.	Entlad.-Rückst.	Wiederauftretende Rückstände.						Bemerkungen über die Ladungsdauer.
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C. Grüel .	5	+244	+50	+25	+12	+11	+7.8	+5.0	} lässt sich nur langs. laden.
„	6.5	+262	+60	+24	+15	+9.5	+7.0	+4.5	
D. Spiegelkugel.	5	+142	+42	+13	+9	+6	+5	+2	} langsam. schneller.
	5	+154	+38	+11	+8.5	+4.5	+4.0	+2.0	

Batterie.	Schlagweite. Mm.	Entlad.-Rückst.	Wiederauftretende Rückstände.						Bemerkungen über die Ladungsdauer.
			7.	8.	9.	10.	11.	12.	
C. Grüel .	5	+244	+3.0	+2.5	+...	—	—	—	} lässt sich nur langs. laden.
„	6.5	+262	+3.8	+2.5	+2.3	+2.0	+2.0	+1.5	
D. Spiegelkugel.	5	+142	+2.5	+1.8	+2.0	+1.5	+1.5	+...	} langsam. schneller.
	5	+154	+2.0	+1.0	+1.0	+...	—	—	

Die Capacitäten von *C* und *D* sind einander gleich, *C* giebt noch mehr wiederauftretenden Rückstand als die Spiegelkugel *D*. Beide Batterien erscheinen unerschöpflich. Stellenweise erreicht die Summe der wiederauftretenden Rückstände den Werth des erheblichen positiven Entladungsrückstandes. Hierbei ist zu beachten, dass eine vielleicht weit grössere Electricitätsmenge galvanisch durch das Glas hindurch sich entladen haben mag, dass wir mithin nur einen Theil des wiederauftretenden Rückstandes wiederauffangen konnten. Die Batterie *D* konnte gar nicht schnell geladen werden wegen der enormen Verluste galvanischer Art.

Die Capacitäten von *C* und *D* sind nur anderthalbmal so gross als die von *A*, somit erhellt der bedeutende Einfluss auf den Verlauf oscillatorischer Entladungen, der bei schlecht isolirenden Flaschen zu erwarten steht. Das Phänomen des Entladungsrückstandes kann nur bei guten Isolatoren wie *A* einigermaassen rein auftreten, denn auch hier wächst der wiederauftretende Rückstand mit der Ladung. Die beiden letzteren sind einander nahezu proportional.

II. Entladungsrückstände verschieden gut isolirender Leydner Flaschen.

Um möglichst deutlich den Einfluss des wiederauftretenden Rückstandes hervortreten zu lassen, beginne ich mit einer Versuchsreihe, die in ähnlicher Weise schon früher von mir angestellt war. Das damals benutzte

Galvanometer war weniger empfindlich, ferner hatte ich die Rückstände nur bis 5 Mm. Schlagweite geprüft; jetzt konnten, dank der Holtz'schen Influenzmaschine, 17 bis 20 Mm. Schlagweite erreicht werden.

In beistehendem Schema der Versuche bedeutet:

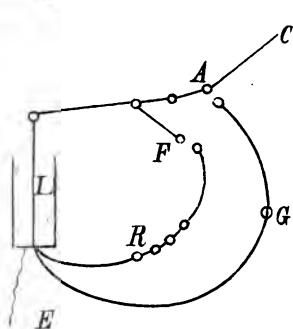


Fig. 2.

L die Leydner Flasche,
E die Erdleitung,
F die Funkenstrecke, die auf 0.01 Mm. genau eingestellt werden konnte.
R den Hauptwiderstand im Schliessungsbogen.
A den Fallapparat, welcher gesenkt zur Messung der Rückstände diente, mittelst *G*, des Galvanometers aus dickem Telegraphendraht (beschrieben in Pogg. Ann. CXV.), empfindlicher gemacht durch einen Hauy'schen Stab,

C den Conductor der Electrisirmaschine, der sofort nach der Entladung in *F* abgetrennt wurde, so dass durch Senkung von *A* der Rückstand in *G* erhalten ward.

Tab. 7. Entladungsrückstand aus gut (1. 2. 3.) und schlecht (4.) isolirenden Flaschen. Funkenmesserkugeln 20 Mm.; Schliessungsbogen 60000 M. Kupferdraht mit Eisenkern; Hauptspirale offen.

Schlagweite. Mm.	Entladungsrückstände.			
	1. Batt. A. Sauerwald. Capac. 106.	2. B. Hartgummi. Platte I u. II. Capac. 34.	3. B. Hartgummi. Platte I. Capac. 18.	4. D. Silber- spiegelkugel. Capac. 160.
0.1	+0.5 +14 +13 I	— I	— I	— I
0.2	-10.7 -9.0 +11.0 -11.5		+4.3 +5.0	+9.5
0.3	-7.5 -5.0 -17.0 -14.0			
0.4	-18.7 +9.5 +9.2.		-2.0 -1.2	- 8.0 - 7.0
0.5	+11.5 -20.0 +11.0 II	-7.7 +1.5 -9.1		
0.6	+19.0 -23.0 +19.5		-3.8 -2.4	-13.0 -13.0
0.7	+14.0 -24.0 -21.0			

		Entladungsrückstände.							
Schlag- weite.	Mm.	1. Batt. A. Sauerwald. Capac. 106.		2. B. Hartgummi. Platte I u. II. Capac. 34.		3. B. Hartgummi. Platte I. Capac. 18.		4. D. Silber- spiegelkugel. Capac. 160.	
		0.8		+21.0	+17.5			-6.5	-6.5
0.9		+24.0	+23.0						
1.0		+17	+20	+3.0	+8.0	-6.0	-5.5	II	+10 +20 II
1.2		+28				+0.5	+2.0		+27
1.4		+20				-4.0	+4.5		+29
1.6		+31				-7.0			+40
1.8		+40				-10.4	+7.5		+42
2.0		+44		+15		+3.3	-13.0		+48
2.5		+40				+7.8	+7.8		+63
3.0		+57		+17		+7.8			+78
3.5		+75				+10.8			+82
4.0		+79		+26		+13.5			+103
4.5		-14	-16	III		+6.9			+132
5.0		+101	+110	-14	+9	III	±0.0 ±0.0	III	+150
6.0		+109	-20		-8.5		-3.5		+75
7.0		-9	+127		-10.0		-3.6		+66
8.0		-11	-24		-11.0		±0.0	-8.0	+76
9.0		-46	-47		-16		-7.7	-6.7	+67
10.0		-45	-74		-19		-9.2		—
11.0		-61			-22		-8.8		—
12.0		-75			-23		-12.6		—
13.0		-87			-19		-12.5		—
14.0		-93			+7 -22 -26		-13.2		—
15.0		—			-26		-14.2		—
16.0		—			-26		-14.1		—
17.0		—			-26		-4.0	-8.0	IV
18.0		—			-24	IV	—		—
19.0		—			+12 -14 -20		—		—

Bei den guten Isolatoren *A* und *B* sieht man mit 0.5 Mm. Schlagweite die II. Oscillation beginnen, mit 4.5 springen die positiven Rückstandswerte in negative über und bleiben negativ. Bei Hartgummi tritt mit 19 Mm. Schlagweite eine unvollständige IV. Oscillation auf, daher ist der Rückstand positiv, oder negativ und klein. Col. 1 und 2 correspondiren sehr gut mit einander, da die Capacitäten nahezu wie 3 zu 1 sich verhalten. Hartgummi

und gut isolirendes Glas zeigen keinerlei Unterschied. Auffallend in Col. 3 ist das verspätete Auftreten der II. Oscillation, die III. beginnt an derselben Stelle wie jene, doch mit geringerer Intensität, die IV. setzt bereits bei 17 Mm. ein. Wie anders verhält sich dagegen die Silberspiegelkugel! Bei 0.6 Mm. haben wir den Rückstandswerth -13 , wo in Col. 1 -23 steht; hierzu kommt, dass Col. 4 die Capacität 160 hat, wenn Col. 1 106 gesetzt wird. Der negative Rückstand ist schon bei dieser kleinen Schlagweite vermindert und verdeckt durch wiederauftretenden Rückstand, daher der verspätete Eintritt der II. Oscillation. Ist diese einmal eingeleitet, so verharret sie bei höheren Ladungen, bis erst mit 6 Mm. die IIIte Oscillation beginnt, statt mit negativem, mit einem beträchtlich hohen positiven Werth. Dieselben Zahlen wiederholen sich bis 9 Mm. Schlagweite. Leider war 10 Mm. und mehr nicht zu erreichen. Ich bin überzeugt, dass fort und fort $+70$ als Rückstand erhalten worden wäre, wenn eine Electrisirmaschine mehr Electricität geliefert und die Entladung dadurch erzwungen hätte.

Beiläufig maass ich bei einer Schlagweite von 9 Mm. die nach dem Entladungsrückstände $+67$ in je 30 Secunden neugebildeten wiederauftretenden Rückstände. Es fand sich: $+70$, $+27$, $+16$, $+8.5$, $+6.5$, $+4.0$, $+3.0$, $+2.5$, $+1.7$, $+2.0$ u. s. w. Bei sehr viel höherer Ladung, 14 Mm. Schlagweite, gab die Flasche *A* (Col. 1) nach dem Rückstandswerthe -93 nachfolgende Reihe in je 30 Secunden wiederauftretenden Rückstandes: $+12$, $+4.5$, $+2.5$, $+0$, $+0$. Alle jene Quanta traten also aus dem Glase an die innere Belegung, und wohl noch weit mehr, da ja ein grosser Theil galvanisch verschwindet. Ein noch so grosser negativer Rückstand muss in der Batterie *C* schwinden. Ja es ist sogar wahrscheinlich, dass der beobachtete Entladungsrückstand $+67$ selbst ein wiederauftretender Rückstand ist, da die Entladung sicher dreifach oscillatorisch.

Dieser Art sind die Störungen, denen man beim Auf-

suchen negativer Rückstände ausgesetzt ist, und sollten auch die gangbaren Leydner Flaschen weniger schlecht isoliren, wie meine Batterien *C* und *D*, so tritt doch deutlich der Sinn der Abweichung von den theoretisch zu erwartenden Zahlen entgegen. Ja selbst bei sehr viel besser isolirenden Flaschen wird man bei kurzem Schliessungsbogen, wo die Entladungsfunken sehr heiss, die Oscillationen von sehr kurzer Dauer und grosser Anzahl, wo mithin der absolute Betrag der positiven und negativen Rückstände klein ist, meist ein Verdecken der letzteren durch den positiven wiederauftretenden Rückstand erwarten dürfen. Diesen als Correction in Abzug zu bringen, scheint unausführbar, weil die Grösse des wiederauftretenden Rückstandes gar zu sehr von der Ladungsdauer abhängt.

Da ich jetzt im Stande war, früher angestellte Versuche bis zu hohen Schlagweiten fortzusetzen, so theile ich einige Reihen mit, bei denen der Hauptdraht des Inductoriums in sich geschlossen war. Dazu wählte ich die Hartgummiplatten *B*.

Tab. 8. Entladungsrückstände aus Hartgummiplatten *B*. Schliessungsbogen: grosses Inductorium mit Eisenkern, darin die Hauptspirale in sich geschlossen:

Schlagweite Mm.	Rückstände	Schlagweite Mm.	Rückstände	Schlagweite Mm.	Rückstände	Schlagweite Mm.	Rückstände
0.1	+8.3+4.0 I	1.5	+7.0	7.0	+0.8	15.0	-1.5
0.2	0.0-1.2	2.0	+10	8.0	0.0	16.0	+2.0 IV
0.3	-0.8-3.0	2.5	+13	9.0	-2.5	17.0	+3.0
0.4	-5.0-6.0	3.0	+11+12	10.0	0.0	18.0	+1.0
0.5	-3.5-4.0	3.5	+7.0 III	11.0	-4.0	19.0	+3.0
0.6	+2.0+2.5 II	4.0	+4.0	12.0	-2.5		
0.8	+4.0	5.0	+2.0	13.0	-4.0		
1.0	+5.5	6.0	+0.5	14.0	+0.3		

Die Oscillationen setzen alle etwas früher ein als bei der vorigen Reihe Col. 2. Infolge stärkerer Induction des

Schliessungsbogens auf sich selbst ist der Abnahmekoeffizient aufeinanderfolgender Maxima während der Entladung grösser, daher neue Oscillationen früher eintreten. Bei 16 Mm. beginnt sicher eine IV. Oscillation.

Versuche mit einem kleineren Inductorium gaben deutlich sechs Perioden, wie nachstehende Reihe zeigt:

Tab. 9. Entladungsrückstände aus Hartgummiplatten B. Schliessungsbogen: kleines Inductorium.

Schlagweite Mm.	Rückstände		Schlagweite Mm.	Rückstände	
0.1	+2.0+1.5	I	1.6	-3.0	
0.2	-3.3-4.1		1.8	+1.4	IV
0.3	-4.0		2.0	+2.0	
0.4	+3.4+1.8	II	2.5	+2.5	
0.5	+4.3		3.0	+1.2	
0.6	+6.4		3.5	0.0-0.5	V
0.7	+5.2		4.0	-0.5	
0.8	+8.7		4.5	-1.5	
0.9	+10.7		5.0	-2.0	
1.0	+6.7		5.5	+10.0	VI
1.1	-1.0	III	6.0	+9.0	
1.2	-1.7		6.5	+9.8	
1.4	-1.8		7.0	?	

Die V. Periode weist trotz der guten Isolation der Hartgummiplatten nur kleine negative Rückstände auf, kleiner als sie am Ende der III. Oscillation erhalten wurden. Leider gestattete das im Schliessungsbogen angewandte Inductorium keine Schlagweite über 7 Mm. Es wäre eine VII. Oscillation ganz gewiss mit scheinbar positivem Rückstände aufgetreten, wegen des bei so hohen Ladungen schon beträchtlichen wiederauftretenden Rückstandes.

An diese Beobachtungen schliesse ich eine andere Versuchsreihe an mit kurzem Schliessungsbogen von nur 45 Mm. langem, 1 Mm. dickem Kupferdraht. Die Grüel'sche Batterie *C* gab hier niemals negative Rückstände, während solche bei gut isolirenden Flaschen noch sehr kräftig auftraten. Namentlich durch Einschaltung einer Geissler'schen Röhre gelingt es die absoluten Rückstandswerthe zu vergrössern, indem hierdurch die Entladung früher abbricht, d. h. bei einem höheren Maximum der Entladung; es bleiben die letzten schwachen Oscillationen aus.

Tab. 10. Entladungsrückstände aus gut isolirenden Flaschen (*A* und *B*); Schliessungsbogen: 45 M. langer, 1 Mm. dicker Kupferdraht und Geissler'sche Röhre.

Schlagweite. Mm.	Entladungsrückstände.		Schlagweite. Mm.	Entladungsrückstände.	
	4 Sauerwald's <i>A.</i>	2 Hartgummi <i>B.</i>		4 Sauerwald's <i>A.</i>	2 Hartgummi <i>B.</i>
0.2	-27.0 +28.0 +31.0 -13.0	+9 +9 +10	3.5	-7	+14
0.4	-20 -15	+11 +9	4.0	+34	-1 -2
0.6	-16	+9	4.5	+34	+11 +6
0.8	-22	-4 -3	5.0	+21	+4
1.0	-15 +27 +10	-3 +7 -2	6.0	+41	0+12
1.2	+33	+10 +7	7.0	-0.5	+4
1.4	+29	+6 +6	8.0	+43	+12
1.6	-21	+6	9.0	+43	+10
1.8	+32	+10	10.0	+6	+13
2.0	+34	+11	11.0	+35	+14
2.5	+33 -11	+11 -6 -3	12.0	+40	+18
3.0	-17	+12	13.0	+30	+23
			14.0	+30	+14

Bei vorstehenden Reihen kann die Anzahl der Oscillationen nicht bezeichnet werden. Man sieht aber, wie mit der Schlagweite, also mit der grösseren Anfangsladung auch die positiven Rückstandswerthe anwachsen, während die negativen abzunehmen scheinen. Bei 7 Mm. finden

wir noch -0.5 , dagegen bei 10 Mm. $+6$, welche letztere Zahl neben den anderen grossen Zahlen bereits sicher einen negativen Entladungsrückstand bezeichnet, wenn man den wiederauftretenden Rückstand in Abzug bringen könnte. Bei der letzten Columne mit der Hartgummiplatte wird bereits bei Schlagweiten von 4 Mm. der letzte absolut-negative Rückstand angetroffen.

Zum Vergleich mit vorstehender Reihe füge ich einige Versuche bei, bei welchen die Geissler'sche Röhre ausgeschaltet war. Die Rückstände sind klein und kein einziger Werth absolut negativ.

Tab. 11. (wie Tab. 10, mit Ausschaltung der Geissler'schen Röhre).

Schlagweite. Mm.	Entladungsrückstände.	Schlagweite. Mm.	Entladungsrückstände.
0.1	$+5 \pm 0.0$ $+2.5 \pm 0.0$	0.7	$+2.3$
0.2	$+0.5$	0.8	$+1.2$
0.3	± 0.0	0.9	$+3.5$
0.4	$+0.3$	1.0	$+3.0$
0.5	$+0.5$	1.2	$+0.8$
0.6	$+5.5$ $+2.0$		

Es wurde die Reihe abgebrochen; da offenbar ein ähnlicher Charakter der Rückstandswerthe bis zu hohen Schlagweiten hinauf zu erwarten stand.

Es ist auffallend, dass man dem absoluten Werthe nach geringere Rückstände erhält, wenn aus dem grossen Inductorium der Eisenkern mitsammt der primären Spirale gänzlich entfernt wird. Die Entladung scheint indess gleichförmiger vor sich zu gehen, die Rückstandsreihen sind sehr continuirlich. Die nachfolgende Tabelle ist ganz analog der in meiner früheren Abhandlung mitgetheilten, nur sind die Versuche viel weiter fortgesetzt, es treten bei grösseren Schlagweiten neue Oscillationen auf. Ferner füge ich einige Versuche mit der Sauerwald'schen Flasche II

bei (Tab. 12), wo zwei Funkenstrecken hinter einander im Schliessungsbogen sich befanden. Auch hier gewinnt man in noch höherem Grade, wie bei Einschaltung einer Geissler'schen Röhre, grössere Rückstandswerthe, es bricht die Entladung früher ab, neue Oscillationen beginnen weniger leicht, treten mithin erst bei höheren Ladungen auf. Die Versuche der beiden letzten Columnen wurden zur Abwechselung mit negativer Electricität angestellt. Es bedeutet da das + Zeichen einen mit der Ladung gleichnamigen, das - Zeichen einen ungleichnamigen Rückstand. Ad Col. 1 und 2 ist zu bemerken, dass die Funkenmesserkugeln Durchmesser von 20 resp. 50 Mm. hatten. Infolge dessen differiren die Ladungen nur wenig von einander.

Es beginnt bei 14 Mm. Schlagweite eine unvollständige IV. Oscillation bei den kleineren Funkenmesserkugeln (Col. 1), während bei den grösseren (Col. 2) noch sehr rein die III. Oscillation mit hohen negativen Rückständen bis zu 16 Mm. Schlagweite sich erhält. Innerhalb jeder Periode findet ein sehr gleichmässiges Ansteigen der Rückstandswerthe statt. (Die in Tabelle 7 und anderen bemerkbare Unregelmässigkeit mag durch einen ungleich grossen remanenten Magnetismus des Eisenkerns bedingt werden.)

In Col. 3 und 4 sieht man, wie geringere Capacität das Auftreten neuer Oscillationen befördert. Hier sind die Zahlen weniger regelmässig; ganz sicher aber beginnt eine V. Oscillation bei 13 Mm. Schlagweite, wenn auch nur mit verdeckten negativen Rückständen. Aehnlich verhalten sich (Col. 3) die Hartgummiplatten, bei denen nur noch die IV. Oscillation mit grosser Präcision auftritt. Columne 5, 6 und 7 sind mit Columne 4 zu vergleichen, 5 ist mit positiver, 6 und 7 mit negativer Electricität angestellt, was, wie man sieht, keinen Unterschied bedingt. Die absoluten Rückstände sind, wie zu erwarten stand, grösser. Der Beginn der III. Oscillation ist bedeutend verspätet, er ist von 1.1 Mm. auf 3.0 Mm. verschoben, die IV. Oscillation von 5.0 auf 7.0. Der Beginn einer

Tab. 12. Entladungsrückstände; gut isolirende Flaschen; einfache
60,000 Meter

Schlag- weite. Mm.	Entladungsrückstände.						
	4 Sauerwald's A.				Hart- gummi B I u. II.		
	Funkenmesserkugeln 20 Mm.		Funkenmesserkugeln 50 Mm.				
0.1	+4.5	+5.5	I	+6 +7	I	+2.3	I
0.2	0.0	+1.0		0 0		+4.0	
0.3	-2.0	-4.0		-3		-1.8	
0.4	-6.0	-6.0		-6		-0.5	
0.5	-12	-12		-7		-4.3	
0.6	-16			-7		+2.8	II
0.7	-17			-11		+3.0	
0.8	±0.0	+4.5	II	-4 -2	II	+6.5	
0.9	+8			-2		+5	
1.0	+10			+5		+8	
1.1	+9			+7		+8	
1.2	+9			+8		+8	
1.4	+11			+9		+5	
1.6	+14			+12		+12 +7	
1.8	+18			+15		+9	
2.0	+22			+18		+2	
2.2	+25			+20		+9 +7	
2.5	+28			+24		+8	
3.0	+35			+28		-2	III
3.5	+35			+34		-1	
4.0	+40			+34		-1	
4.5	+13 +9		III	+32		-2	
5.0	+6 +6			+7 +12	III	-3	
5.5	+4						
6.0	+2 +3			-5		+4	IV
7.0	+2			0		+8	
8.0	-1			1.5		+13	
9.0	-7			-3 -9		+12	
10.0	-5			-10		+16	
11.0	-5			-10		+22	
12.0	-12			-16		+22	
13.0	-14			-18		+19	
14.0	+6 -1 -2		IV	-18		+23	
15.0				-19		+25	
16.0				-21		+28	
17.0						+29	
18.0							
Bezeichnung der Columnen:	1			2		3	

und zweifache Funkenstrecken; Schliessungsbogen: Inductorium von ohne Eisenkern.

Entladungsrückstände.

Sauerwald'sche Flasche II.

Eine Funkenstrecke:	Zwei Funkenstrecken:				
	Schlagweite II.	Schlagweite I=1 Mm. mit pos. Electr.		Schlagweite II.	Mit neg. Electr. Schlagw. I = 6 Mm.
+2 +3 I					
-1 +0					
-2					
-2					
-1					
+3 II					
+3					
+5					
+6					
+7	0.0	+4.5 +5 II	+4 +2 II		
+3 +2 III					
+1					
±0					
-3					
0+3 +3	1.0	+3.8	+2		
+6					
+2	1.5	+7.5 +10.0	+10 +16		
-2	2.0	+2 +4 III	0 +14 III		
-3	2.5	+0.5 +0.0	-1 +4		
-1	3.0	-4.0			
-2	3.5	-3.5	-2		
-1 IV	4.0	-5	-5		
	4.5	-3	-2		
+8	5.0	-6	-1	0.0	+8 +5 IV
+10	6.0	+6 IV	+7 IV	1.0	-6 III
+12	7.0	+11	+4	2.0	-7
+17	8.0	+12	+4	3.0	+11 -8
+18	9.0	+11	+11	4.0	-2 +8
+19	10.0	+14	+12	5.0	+1
+17 +8 V	11.0	+15	+10	6.0	-5
+4	12.0	+14	+15	7.0	0 IV
+6	13.0	+12	+16	8.0	+9
+6	14.0	+20	+17	9.0	+17
+4	15.0	+16	+18	10.0	+16
+7	16.0	+16	+17	11.0	+22
+8	17.0			12.0	+21
4		5	6		7

V. Oscillation wird nicht mehr wie in Col. 4 erreicht. Dasselbe gilt für die mit negativer Electricität angestellte Col. 6. — Endlich ist in Col. 7 bei 6 Mm. Schlagweite der ersten Funkenstrecke derselbe Charakter der Entladung zu sehen, wie in Col. 4. Wir beginnen mit einer IV. Oscillation. Diese schwindet, sobald der zweite Funkenmesser geöffnet wird, und die III. Oscillation erhält sich aufrecht, bis in Summa 12 Mm. Schlagweite gegeben sind. Vergleicht man die hier in Col. 1 und 2 gegebenen Rückstände mit denen in Tab. 7, so sieht man die Oscillation sehr nahe bei derselben Schlagweite eintreten, obwohl hier die Dichtigkeit, welche eine neue Oscillation bedingt, kleiner ist. Ganz dasselbe fand sich für Rückstände mit, resp. ohne Eisenkern in meiner früheren Abhandlung. Die Beschaffenheit der Funken war auffallend verschieden. Dieselben sind flammend und sehr unregelmässig geformt, wenn sich der Eisenkern in der Inductionsspirale befindet, dagegen heller und schlichter, wenn der Eisenkern entfernt ist. Im ersteren Fall findet ein stärkerer Tumult der durchglühten Lufttheile statt, die die Entladung vermitteln.

Den Versuchen füge ich noch die Analyse des Glases der bestleitenden Sorte hinzu, welche Herr Ostwald, Assistent am physikalischen Institut, die Güte gehabt hat, auszuführen. Es wurden von einer zerschlagenen Flasche zwei Proben genommen, die nachstehendes ergaben:

Analyse des gut isolirenden Glases:

	Probe I	Probe II
Kali	8.64	8.90
Natron	4.34	4.30
Kalk	10.94	10.59
Magnesia	0.77	0.69
Thonerde und Eisenoxyd (Spur)	0.77	0.76
Kieselsäure (aus dem Verlust) .	74.54	74.76

Die Zusammensetzung nähert sich der des böhmischen Glases. Bei noch fernerer Verminderung des Natrongehaltes dürfte die Isolationsfähigkeit dieser jetzt schon ausgezeichneten Sorte noch vermehrt werden.

Zum Schluss noch eine Bemerkung. Es hat vor 10 Jahren bereits Herr Riess sich gegen meine Versuche gewandt und gesagt, „es hätten dieselben Aufmerksamkeit erregt, weil man in ihnen eine Stütze zu finden glaubte einer deductiv gewonnenen Hypothese über den Mechanismus der electricischen Entladung; ohne diese Rücksicht würden die negativen Ladungen aus lange vorliegenden Versuchen mit Leichtigkeit abgeleitet worden sein.“¹⁾ Ich muss dem Leser überlassen, hiermit Hrn. Riess's Ausspruch zu combiniren, der Entladungsrückstand sei ein vom Schliessungsbogen abhängiger bestimmter Bruchtheil der Ladung. Wenn weiterhin am angeführten Orte behauptet wird, ich hätte erhebliche negative Rückstände nur erhalten bei Widerständen von ungewöhnlicher Drahtlänge, so beruht das auf einem Irrthum. Ich brauche nur auf meine frühere Abhandlung zu verweisen. Die von mir angestellten Versuche werden von Herrn Riess auf p. 371 so gedeutet, als durchfliesse der Hauptstrom den Schliessungsbogen, und danach erst beginne der inducirte Nebenstrom sein Spiel. „In einem Schliessungsbogen von gebräuchlicher Länge und Einrichtung,“ heisst es, „ist der Nebenstrom viel zu schwach, um das Innere der Batterie negativ zu laden, das stets einen Theil der directen positiven Ladung zurückbehält.“ Dieser Satz zeigt am deutlichsten, wie sehr unsere Anschauungen auseinandergehen. Dass gerade in diesem Falle die heftigsten Oscillationen stattfinden, ist wohl heutzutage über allen Zweifel erhaben. Ich brauche nur zu verweisen auf meine im Jubelbande von Pogg. Ann. mitgetheilten Beobachtungen. Die auf p. 372 von Herrn Riess angestellten Versuche sind allerdings recht

1) Riess: Abhandlungen zu der Lehre von der Reibungselectricität t. Berlin 1867. p. 370.

interessant, nur müssen dieselben, wie ich meine, ganz anders erklärt werden, als Herr Riess es thut, da derselbe in ein und derselben Schliessung die Wirkungen eines Nebenstromes von denen des Hauptstromes sondern zu können meint.

Sylt im August 1877.

II. *Ueber die durch das Strömen von Wasser in Capillarröhren erzeugte electromotorische Kraft; von Dr. H. Haga.*

Die von Quincke entdeckten Diaphragmenströme wurden 1872 durch Zöllner auf einen einfacheren Fall zurückgeführt, indem er das Diaphragma durch ein Capillarrohr ersetzte und zeigte, dass auch beim Pressen von Wasser durch solche Röhren eine electromotorische Kraft erzeugt würde.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kundt habe ich diese Erscheinung eingehender untersucht. Die Fragen, die ich mir stellte, waren: wie hängt die beim Strömen des Wassers durch Capillarröhren entstehende Potentialdifferenz ab vom Druck und von den Dimensionen der Röhren.

Da ich die Dimensionen und die Grösse des Drucks immer so gewählt habe, dass das Poiseuille'sche Gesetz gültig blieb, war die durchgeflossene Flüssigkeitsmenge Q und also die geleistete Arbeit bekannt; letztere ist nämlich: $DQ = c \frac{D^2 r^4}{l}$, wo D den Druck, r und l Radius und Länge des Capillarrohrs und c eine Constante bedeutet, die von der Natur der Flüssigkeit abhängt und gleich $\frac{\pi}{8} \eta$ ist, wenn η den Reibungoefficienten bezeichnet.

Andererseits ist unter der Annahme, dass das Ohm'sche Gesetz bei dieser Electricitätserregung gültig bleibt, wenn die beiden Electroden mit einander verbunden sind, die von der Electricität geleistete Arbeit: $c' \frac{P^2}{w}$, wo P die Potentialdifferenz, w der Widerstand, also hier der Widerstand des Wassers im Rohr, da die übrigen Widerstände hiergegen verschwinden, und c' eine Constante ist. Nimmt man an, dass die zur Erregung der Potentialdifferenz erforderliche Arbeit stets einen constanten Bruchtheil der vom Druck geleisteten Arbeit beträgt, so haben wir die Gleichung:

$$\frac{D^2 r^4}{l} = C' \frac{P^2 r^2}{l} \text{ oder } D \cdot r = C \cdot P^1),$$

wo C und C' wieder constante Grössen sind; also: die Potentialdifferenz muss proportional dem Druck, unabhängig von der Länge der Röhre und proportional dem Radius der Röhre sein.

Um meine Versuche vom Einfluss der Polarisation unabhängig zu machen, habe ich zur Messung der Potentialdifferenz ein Quadrant-Electrometer²⁾ benutzt. Die Nadel des Electrometers stand in Verbindung mit dem positiven Pol einer Batterie von 475 Daniell'schen Elementen, deren negativer Pol zur Erde abgeleitet war. Das eine Quadrantenpaar war gleichfalls immer mit der Erde, das andere mit einem der beiden mittleren Quecksilbernäpfe eines Commutators verbunden, während der andere immer zur Erde abgeleitet war. Der Commutator bestand aus sechs durch Schellackstützen isolirten Näpfen. Wurden nun zwei entsprechende Näpfe mit den beiden Polen eines Normal-Daniell's oder den beiden Electroden A und B

1) Ganz dieselbe Gleichung erhält man aus den Gleichungen von Colley, Pogg. Ann. CLVIII 406.

2) Es war ein Thomson'sches Electrometer nach Kirchhoff; angefertigt vom Mechaniker Jung in Heidelberg, mit bifilarer Suspension.

(s. Taf. V Fig. 1) verbunden, so war in der einen Lage der Wippe der eine Pol, resp. Electrode, mit dem Quadrantenpaar verbunden, der andere zur Erde abgeleitet, in der anderen Lage der Wippe umgekehrt. Der Normal-Daniell hatte den Zweck, die Constanz der Ladung der Nadel zu prüfen und die zu messende Potentialdifferenz auf bekanntes Maass zurückzuführen.

Die Ablenkung der Nadel wurde mittelst Fernrohr und Millimeterscala, die in einer Entfernung von 2.5 M. vom Electrometer aufgestellt waren, bestimmt.

Die Capillarröhren wurden mittelst Siegelack in zwei Röhren *M* und *N* (Taf. V Fig. 1) befestigt, welche zwei Ansatzröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten hatten; an letztere waren Stückchen Kupferblech angelöthet, um leichter die Electroden mit dem Commutator in Verbindung zu bringen. Das Rohr *M* war luftdicht in einen Messingconus *C* gekittet, der mittelst einer Ueberwurfschraube luftdicht in die Messingfassung der Flasche *D* gepresst wurde. In eine zweite Durchbohrung des Conus war das Messingrohr *E* eingelöthet. In dieses Rohr war das Glasrohr *F* eingekittet, welches in Verbindung mit einem feststehenden Glasgefäss stand, worin gerade so wie bei einer Quecksilberpumpe durch Heben und Senken eines zweiten Gefässes mit Quecksilber die Luft comprimirt oder verdünnt werden konnte; die Grösse des Drucks wurde mittelst eines Kathetometers bestimmt. Das Glasrohr *N* mündete in der Flasche *G*, in welcher es durch einen Kork gehalten wurde. Als nun destillirtes Wasser durch das Capillarrohr gepresst wurde, zeigte sich jedesmal *A* negativ, *B* positiv electricisch; beim Saugen umgekehrt.

Wenn ich *A* und *B* nach einander mit dem Quadrantenpaar verband, bekam ich im Anfang dem absoluten Werthe nach nicht denselben Ausschlag; ich erhielt oft beide Ausschläge auf derselben Seite der Ruhelage; zuweilen verschwanden sie selbst jenseits der Scala.

Diese Unregelmässigkeiten konnten nicht wohl anders

erklärt werden, als dadurch, dass äussere electricische Kräfte influenzirend wirkten, so dass die Electricität durch den grossen Widerstand des Wassers nicht zur Erde abfliessen konnte. Wurde nämlich eine kleine Electricitätsmaschine in der Nähe in Wirksamkeit gesetzt, so hatte man dieselbe Erscheinung. Ich war deshalb genöthigt, alle Drähte von *A* und *B* zum Commutator, von diesem zum Electrometer und die Capillarröhren mit zur Erde abgeleiteten Leitern zu umgeben. Die Drähte brachte ich in die Axe von Blechröhren, und um sie gegen eine Berührung mit diesen zu schützen, waren sie durch Korkpfropfen gezogen. Indess blieb ein Uebelstand noch vorhanden. Wenn ich den Ausschlag des Normal-Daniell's (*n*) bestimmte, indem ich seine Pole mittelst Kupferdrähten mit dem Commutator verband, so bekam ich immer einen constanten Werth; schaltete ich zwischen einem der Pole und dem Commutator das Capillarrohr ein, so bekam ich einen kleineren Ausschlag (*n*₀), der abhängig war von der Grösse des Widerstandes im Capillarrohr. Bei diesen Versuchen musste ich also bei jedem neuen Capillarrohr das Verhältniss von *n* und diesen kleineren Ausschlägen bestimmen, um die Potentialdifferenzen durch das Fliessen von Wasser in den verschiedenen Röhren mit einander zu vergleichen. So habe ich viele Vorversuche angestellt. Als ich nach einiger Zeit, während welcher keine Versuche angestellt wurden, das Verhältniss wieder bestimmte, zeigte sich, dass zu viel Electricität verloren ging, und da mein Verdacht auf die Korke gefallen war, deren Widerstand in Vergleich kommen könnte mit dem des Wassers, habe ich statt der Korke Schellackpfropfen genommen. Jetzt bekam ich genau denselben Ausschlag vom Normal-Daniell, ob ich das Capillarrohr einschaltete oder nicht, aber bald zeigte sich ein neuer Uebelstand. Wahrscheinlich durch Einfluss der Electricität der Luft wurden die Schellackpfropfen electricisch, behielten diese Electricität sehr lange und verursachten einen so starken Ausschlag, dass die ganze Scala verschwand.

Jetzt wurde folgende Vorrichtung getroffen:

Auf die in der Wand eingemauerte Steinplatte, die das Electrometer trug, wurde das Normal-Daniell und der Commutator gesetzt. Unter die Steinplatte kamen die Flaschen *D*, *G* und das Capillarrohr. Dieser ganze Apparat wurde mit einem Netz von Eisendraht in Form eines Käfigs (Länge 117 Ctm., Breite 54 Ctm., Höhe 100 Ctm.) umgeben; die hintere Wand wurde mit Stanniol bedeckt. Kette und Einschlag des Drahtnetzes wurden durch angelöthete Kupferdrähte zur Erde abgeleitet. Alle Verbindungsdrähte konnten frei durch die Luft geführt werden; nur an drei Stellen waren kleine Schellackstützen, um Berührung mit der Steinplatte zu verhüten. Weiter waren zur Isolirung die Flaschen *D* und *G*, sowie das Normal-Daniell auf Platten von Paraffin gesetzt.

Hierdurch war der vorhin erwähnte Uebelstand beseitigt und gleichzeitig erreicht, dass auch bei den längsten und engsten Röhren n denselben Werth behielt, wenn ich das Capillarrohr zwischen einem der Pole des Normal-Daniell's und dem Commutator einschaltete.

Mit dieser Vorrichtung habe ich alle folgenden Versuche angestellt.

Da die beiden Electroden *A* und *B* meistens auch ohne Strömen des Wassers eine kleine Potentialdifferenz zeigten, wurde diese gleich vor und nach jedem Versuch bestimmt und in Rechnung gezogen. Sie ist mit d bezeichnet. Nachdem dieselbe ermittelt war, wurde das bewegliche Quecksilbergefäß in die Höhe gebracht, und die Abweichung der Nadel bestimmt, erstens, indem *A* mit dem Quadrantenpaar verbunden, *B* zur Erde abgeleitet war, — zweitens, durch Umlegen der Wippe, indem *B* mit dem Quadrantenpaar verbunden und *A* zur Erde abgeleitet war — oder in umgekehrter Reihenfolge.

Dann wurde mittelst des Kathetometers der Druck abgelesen und nochmals die Potentialdifferenz von *A* und *B* bestimmt. Das Quecksilbergefäß wurde wieder in die

frühere Lage gebracht und der Hahn *H* geöffnet, um wieder Gleichgewicht herzustellen. Gleich darauf wurde wieder *d* bestimmt.

Als Beispiel dienen die zwei folgenden Versuche 1 und 2, die ersten mit der letztbeschriebenen Vorrichtung.

Die Zahlen sind Ablesungen an der Scala.

Dimensionen der Röhren: $l=402$ Mm. $r=0.348$ Mm.

1) Vor dem Druck.

$B\ 269.7$ }
 $A\ 269.4$ } $d+0.3$.

Druck angebracht.

$A\ 295.8$ }
 $B\ 241.8$ } $p\ 54.0$.

Druck bestimmt.

$D=119$ Mm. Hg.

$B\ 242.7$ }
 $A\ 295.5$ } $p\ 52.8$.

Druck aufgehoben.

$A\ 269.8$ }
 $B\ 269.8$ } $d\ 0.0$.

2) Vor dem Druck.

$B\ 269.1$ }
 $A\ 268.9$ } $d+0.2$.

Druck angebracht.

$A\ 280.0$ }
 $B\ 258.3$ } $p\ 21.7$.

Druck bestimmt.

$D=86$ Mm.

$B\ 258.4$ }
 $A\ 278.9$ } $p\ 20.5$.

Druck aufgehoben.

$A\ 268.4$ }
 $B\ 269.3$ } $d+0.9$.

$n = 50.7$ $n_c = 50.3$.

Addirt man zum Mittel der beiden p das Mittel der beiden d , so bekommt man die dem Druck D entsprechende Potentialdifferenz (P).

Im Folgenden sind die Ablesungen nicht angegeben, sondern nur die Differenzen d und p ; da sich bei meinen Vorversuchen Proportionalität des Drucks mit der Potentialdifferenz ergeben hatte, so sind die verschiedenen P auf denselben Druck 100 Mm. berechnet, angegeben; diese sind mit P_{100} bezeichnet.

Mit Röhren von einem kleineren Radius als etwa 0.15 Mm. musste immer etwas gewartet werden, ehe die Potentialdifferenz constant wurde; ohne diese Vorsicht war

die zweite Bestimmung von p etwas grösser wie die erste, während sie doch etwas kleiner sein musste, da der Druck sich während des Versuches verringerte.

Von den Versuchen gebe ich die folgenden.

Gleich nach den drei ersten Versuchen vom Rohre 150 Mm. abgeschnitten.

I. $l=402$ Mm. $r=0.348$ Mm. $l=252$ Mm. $r=0.348$ Mm.

d	+1.6	+1.2	+1.2	d	+0.7	+1.0
p	39.3	19.6	28.0	p	19.0	39.0
D	156.5	84.0	120.0	D	77.6	146.9
p	38.0	18.8	27.4	p	18.1	32.5
d	+1.7	+1.5	+1.6	d	+1.0	+1.5
P_{100}	25.7	24.5	24.3	P_{100}	25.0	24.4

n war 53.4.

II. $l=593$ Mm. $r=0.327$ Mm.

d	0.0	+0.2	+0.5	+0.6
p	113.4	73.6	54.8	75.3
D	250.6	163.2	123.3	166.5
p	117.7	72.5	53.7	74.5
d	+0.4	+0.5	+0.8	+1.0
P_{100}	(46.1)	45.0	44.5	45.5

Gleich nach den drei ersten Versuchen wurde die Röhre halbirt.

III $l=442$ Mm. $r=0.152$ Mm. $l=221$ Mm. $r=0.152$ Mm.

d	+2.1	+2.5	+2.2	d	+2.5
p	56.6	144.9	59.7	p	39.7
D	157.3	370	150.8	D	98.8
p	58.2	142.4	59.2	p	36.7
d	+3.3	+3.5	+0.4	d	+2.1
P_{100}	(38.2)	39.7	40.3	P_{100}	40.0 n war 51.4.

Das nächste Rohr (IV) wurde gleich nach den erster vier Versuchen bis 300 Mm. abgekürzt und untersucht.

IV. $l=439$ Mm. $r=0.335$ Mm. $l=300$ Mm. $r=0.335$ Mm.

d	+0.7	+1.3	+0.3	+0.5	d	-1.4	-0.2
p	91.4	40.7	71.0	42.0	p	44.6	50.4
D	198.5	100	157.0	97.0	D	95.5	119.0
p	89.3	40.8	67.7	41.3	p	43.2	49.4
d	+1.3	+1.7	+0.2	+0.6	d	-0.9	+0.2
P_{100}	46.0	(42.3)	44.3	43.5	P_{100}	44.8	41.9

 n war 52.4.

Derartige Versuche habe ich sehr viele angestellt; alle geben dasselbe Resultat, dass:

die durch das Strömen von Wasser in Capillarröhren erzeugte Potentialdifferenz proportional mit dem Druck und unabhängig von der Länge der Röhre ist.

Bei meinen Vorversuchen hatte sich der Einfluss der Beschaffenheit der inneren Röhrenwand sehr bemerklich gemacht. Um also bei verschiedenen Röhren diese Beschaffenheit möglichst gleich herzustellen, habe ich durch Herrn Geissler in Berlin Capillarröhren aus demselben Hafen anfertigen lassen.

Es ist mir auch mit diesen Röhren nicht gelungen, eine einfache Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Röhrenweite zu finden, wie viel Röhren ich auch untersucht habe. Nur Theile desselben Rohrs geben gleiche Potentialdifferenz; wenn man aber von verschiedenen, gleich weiten Röhren gleiche Stücke nimmt und beim gleichen Druck dasselbe Wasser durchpresst, so war die Potentialdifferenz immer eine andere. So verglich ich z. B. die beiden Röhren:

- I. $l=292$ Mm. $r=0.327$ Mm.
 II. $l=292$ „ $r=0.326$ „

	Rohr I.		Rohr II.			Rohr I.
<i>d</i>	+0.9	+1.7	+1.7	+1.9	+1.4	+1.7
<i>p</i>	49.3	49.4	55.4	51.1	58.3	50.3
<i>D</i> 100	96.5		101.5	91.0	105	103.8
<i>p</i>	47.7	47.5	53.5	49.2	56.9	47.7
<i>d</i>	+0.7	+0.9	+1.5	+1.3	+1.9	+1.4
<i>P</i> ₁₀₀	49.3	51.4	55.5	56.9	56.5	49.1

n war 55.5.

Zwar habe ich versucht, der Röhrenwand durch Ueberziehen mit Schellack, Collodion, Schwefel die gleiche Beschaffenheit zu geben und jedesmal änderte sich auch die Potentialdifferenz, aber eine einfache Beziehung habe ich nicht gefunden; nur bei meinen Vorversuchen habe ich einmal Proportionalität der Potentialdifferenz mit dem Radius constatirt.

Quincke hat schon gefunden, welchen grossen Einfluss kleine Beimischungen zum destillirten Wasser auf die Grösse der Potentialdifferenz ausüben. Ebenso fand ich z. B. mit dem destillirten Wasser des Institutes, das ich gewöhnlich benutzte, bei der Röhre I der vorigen Versuchsreihe an einem anderen Tage:

$$P_{100} \text{ 36.4.}$$

Dasselbe Wasser nochmals destillirt ergab:

$$\begin{array}{lll} D & 91.0 & 88.0 & 90.8 \\ P & 229.1 & 228.1 & 223.2 \end{array}$$

welches also einer Potentialdifferenz von etwa 4.5 Daniell entspricht.

Die Temperatur muss, wenn man die zu Anfang erwähnte Beziehung zum Poiseuille'schen Gesetze festhält, auf zweierlei Weise von Einfluss sein: erstens nimmt mit der Temperatur die ausfliessende Menge Wassers zu; zweitens aber wird der Widerstand des Wassers kleiner mit wachsender Temperatur.

Infolge der ungünstigen Jahreszeit habe ich aber hierüber keine entscheidenden Versuche anstellen können.

Ich glaube jedoch schliessen zu können, dass die Potentialdifferenz mit der Temperatur wächst.

Stellt man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so folgt:

Die beim Strömen von Wasser durch Capillarröhren erzeugte Potentialdifferenz

ist proportional mit dem Druck,

ist unabhängig von der Länge der Röhren,

ist abhängig von der Beschaffenheit der inneren Röhrenwand,

wächst mit dem Widerstande des Wassers,

wächst wahrscheinlich mit der Temperatur.

Der grösste Theil dieser Versuche waren schon an- gestellt, als Edlund seine Versuche über denselben Gegenstand veröffentlichte. Dass ich zu wesentlich anderen Resultaten gekommen bin, liegt, glaube ich, in der verschiedenen Anordnung, da ich immer den Druck und die Dimensionen der Röhren so gewählt habe, dass das Poiseuille'sche Gesetz gültig war. Der Gebrauch des Electrometers gewährt ausserdem deshalb einen Vorzug gegenüber dem eines Galvanometers, weil man keine Polarisation hat und unabhängig von der Grösse des Widerstandes die Potentialdifferenz misst.

Physik. Inst. d. Univ. Strassburg, 26. Juli 1877.

III. Ueber die beim Durchströmen von Wasser durch Capillarröhren erzeugte electromotorische Kraft; von J. W. Clark.

Nachdem Quincke¹⁾ im Jahre 1859 dargelegt hatte, dass die electromotorische Kraft der von ihm entdeckten

1) Pogg. Ann. CVII. p. 37.

Diaphragmenströme von der Grösse und Dicke der angewandten Thonplatte unabhängig, aber dem Drucke proportional ist, zeigte er¹⁾ (1860) den Einfluss der Natur des Diaphragmas und die schnelle Abnahme der electromotorischen Kraft mit der Zeit. Später beobachtete Zöllner,²⁾ dass die electromotorische Kraft der von ihm nachgewiesenen, beim Durchströmen von Flüssigkeiten durch Röhren entstehenden Ströme ebenfalls dem Druck proportional ist und dieselbe Richtung und Grössenordnung besitzt, wie die Diaphragmenströme. Wie Dorn³⁾ zeigte, haben dieselben stets die gleiche Richtung wie die strömende Flüssigkeit; nur beim Alkohol sind sie, wie bei den Diaphragmen,⁴⁾ entgegengesetzt gerichtet. Beim Ueberziehen der inneren Wand der Capillarröhren fand Dorn kaum eine merkliche Aenderung der electromotorischen Kraft, „was man nach den Versuchen von Quincke nicht hätte erwarten sollen“. Nach neueren Versuchen von Edlund⁵⁾ sollte der Durchmesser der Röhren keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft ausüben, dieselbe also von anderen Ursachen, als von der Reibung, herzuleiten sein. Er fand ferner die Kraft vom Abstand der Poldrähte unabhängig und ebenfalls dem Druck proportional.

Bei allen bisherigen Untersuchungen wurde die electromotorische Kraft, welche entstand, wenn Flüssigkeiten durch Capillarröhren oder Diaphragmen gepresst wurden, mit einem Galvanometer mit astasirter Nadel und Spiegelablesung gemessen. Dabei betrug die Ablenkung unter günstigen Umständen nur 5–10 Scalentheile. Geeigneter als das Galvanometer für die Untersuchung electromotorischer Kräfte, welche vom Hindurchströmen von Flüssigkeiten durch Capillarröhren herrühren, ist das Thomson'sche Quadrant-Electro-

1) Pogg. Ann. CX. p. 56.

2) Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 12. Dec. 1872.

3) Pogg. Ann. CLX. p. 56.

4) Pogg. Ann. CLIII. p. 559.

5) Wied. Ann. I. p. 161.

meter. Der Widerstand der Flüssigkeiten in engen Capillarröhren ist bedeutend grösser als der Widerstand des benutzten Multiplicatordrahtes, bleibt aber stets kleiner als der Widerstand der Luft zwischen den Quadranten des Electrometers. Bei dem letzteren entsteht kein merklicher Strom, und es wird nur die Potentialdifferenz gemessen. Demnach kann man sehr enge Capillarröhren untersuchen, was bei der älteren Methode unmöglich war.

Ich benutzte auf Anregung von Prof. Quincke bei der hier mitgetheilten Untersuchung einen Apparat, sehr ähnlich der Kirchhoff'schen Modification des Thomson'schen Quadrant-Electrometers.

Bei der Kirchhoff'schen Form des Electrometers ist der Wollaston'sche Platindraht, an welchem die Nadel zwischen den Quadranten hängt, befestigt an dem Boden

der umgekehrten Leydner Flasche, die den oberen Theil des Instrumentes bildet. Bei solcher Aufhängung kann die Flasche oder die Nadel nur schwierig abgenommen werden ohne dass der Platindraht verletzt wird. Die folgende kleine Abänderung bewährte sich völlig gegen diesen Mischstand. An der Oeffnung der über den Quadranten befindlichen horizontalen

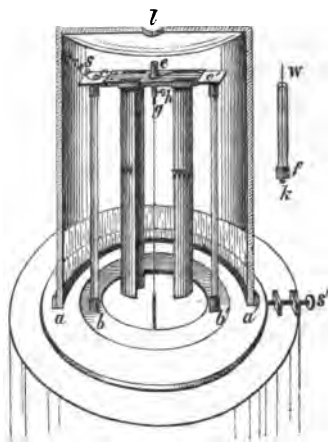


Fig. 1.

Messingplatte ist in den dort befindlichen verschiebbaren Ring aa' (Fig. 1) ein zweiter Messingring bb' eingesetzt. Auf diesem stehen zwei verticale, mit Schellack überzogene Glasstäbe, welche an ihrem oberen Ende eine horizontale Messingplatte cc' tragen.

Durch diese Platte cc' hindurch geht das um die Verticalaxe drehbare und an beiden Enden mit Bohrungen

versehene Metallstück (*e*), in dessen unterem Ende durch die Schraube (*h*) das Drahtstück (*g*) fest geklemmt ist, so dass es zusammen mit dem darangelötheten Aufhängedraht und der Nadel in richtiger Höhe eingestellt werden kann. Der Schlüssel (*k*) besteht aus einem kurzen Stück Glasrohr, in dessen unteres Ende mit Schellack das vierkantige Metallstück *f* eingekittet ist, welches in die obere Bohrung von (*e*) passt. Im Glasrohre des Schlüssels (*k*) und mit dem Stück (*f*) in leitender Verbindung ist der Draht (*W*). Dieser Schlüssel (*k*) kann durch ein Loch (*l*) im Boden der Leydner Flasche so in die obere Bohrung von (*e*) eingesetzt werden, dass durch Drehung um die Verticalaxe die Nadel in die richtige Lage zwischen den Quadranten gebracht werden kann. Gleichzeitig dient derselbe Schlüssel zum Laden des Instrumentes, indem von der Platte eines Electrophors Electricität durch den Draht (*W*) zur Platte (*cc'*) mit der daran hängenden Nadel und vermittelst der Metallfeder (*s*) zur inneren Belagung der Leydner Flasche geleitet wird. Der Schlüssel (*k*) kann dann mittelst des isolirenden Glasrohres herausgenommen werden. *mm'* sind die Hälften einer der Länge nach durchschnittenen Messingröhre und gleiten mit ihren oberen Enden auf (*cc'*), so dass sie (wie in der Fig. 1 gezeichnet) von einander getrennt werden können, falls man zur Schraube (*h*) gelangen will.

Vor Anstellung der Beobachtungen werden beide Hälften nach der Mitte zusammengeschoben und bilden dann einen schützenden Cylinder um den Wollaston'schen Platindraht. Die Nadel wird symmetrisch zu den Quadranten gestellt, wie in der älteren Form des Instrumentes.

Bei den im Folgenden mitgetheilten Versuchen waren die durchströmten Capillarröhren direct mit der Wasserleitung verbunden: diese Anordnung war möglich wegen der Reinheit des Wassers in der hiesigen Wasserleitung. Um dessen Leitungsfähigkeit mit der des destillirten Wassers zu vergleichen, wurde ein Glasrohr von etwa 7.6 Mm. Durchmesser mit 2 Platinelectroden in 250 Mm. Abstand

von einander versehen. Das Glasrohr wurde abwechselnd mit destillirtem und Wasser aus der Wasserleitung gefüllt und gleichzeitig mit einem Wiedemann'schen Galvanometer von 4000 Windungen und einem Daniell'schen Element in einen Stromkreis eingeschaltet. Die Ablenkung des Galvanometerspiegels wurde mit Fernrohr und Scala in etwa 1.75 M. Entfernung abgelesen und betrug bei destillirtem Wasser constant 22.2 Mm., bei Wasser aus der Leitung 28.3 Mm. Daraus ergibt sich das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten von 1:1.275.

Dasselbe Rohr mit Wasser aus der Leitung gefüllt und als Nebenschliessung zwischen die Pole eines Daniell'schen Elementes eingeschaltet, verringerte den Ausschlag des gleichzeitig mit demselben Element verbundenen Quadrant-Electrometers nicht.

Der volle Druck der Wasserleitung fand sich mit einem Manometer gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 1285 Mm. oder 1.69 Atmosphären. Als man aber versuchte, durch Oeffnen oder Schliessen des Hahnes einen geringeren Druck zu erzielen, fanden Schwankungen des Druckes statt, welche nur angenäherte Messungen erlaubten.

Die Capillarröhren wurden gereinigt durch längeres Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz von Salpetersäure in einem Dampfbad, und Durchsaugen von heissem destillirtem Wasser und warmer Luft mit Hülfe der Luftpumpe. So gereinigt und getrocknet wurden beide Enden des Capillarrohres in Röhren aus gewöhnlichem weissem und leicht schmelzbarem Glas von 7.6 Mm. Durchmesser eingekittet, welche auch die Electroden enthielten (Fig. 2). Diese bestanden aus Platinblechen von 15 Mm. Länge und 5 Mm. Breite, an welche Platindrähte von etwa 0.3 Mm. Durchmesser genietet waren. Die letzteren waren in die Glaswand eingeschmolzen und aussen an besponnene Kupferdrähte gelöthet, welche durch Schellack bekleidete Glashaken und seidene Schnüre isolirt zu dem Quadrant-Electrometer führten.

Der Apparat (Fig. 2) wurde mit Wasser gefüllt und an den Hahn der Wasserleitung geschraubt. Ein spitz ausgezogenes Glasrohr (b) durch einen Gummischlauch an das untere Ende befestigt verhinderte den Eintritt der Luft. Die obere Electrode war zur Erde abgeleitet. Bei den Versuchen wurde durchgängig folgende Methode angewandt.

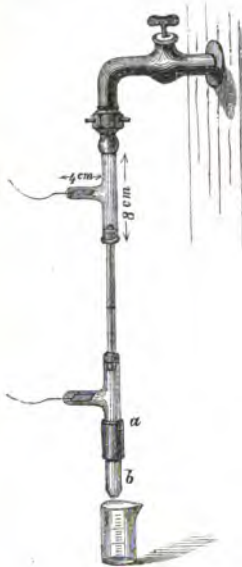


Fig. 2.

Das Electrometer wurde derartig geladen, dass durch eine Daniell'sche Kette (mit Pergamentpapier zwischen Kupfervitriol und schwefelsaurer MagnesiaLösung) ein Ausschlag von 150—180 Scalentheilen erzeugt wurde, bei einem Abstand von 1655 Mm. zwischen Spiegel und Scala. Vor jedem Versuche wurde die Daniell'sche Kette mit dem Electrometer verbunden und die Ablenkung beobachtet, welche entstand, wenn die Pole abwechselnd mit beiden Quadrantenpaaren verbunden waren. Aus dieser Ablenkung wurde das Mittel genommen,

wenn überhaupt ein Unterschied stattfand. Dann wurde zweitens auf ähnliche Weise die electromotorische Kraft der Platinelectroden bestimmt, wenn das Rohr mit unbewegtem Wasser gefüllt war und drittens ebenso, während Wasser den Apparat durchströmte. Während der letzteren Messung wurde das hindurchgeflossene Wasser in einem isolirten Glasgefäß aufgefangen und gemessen.

Versuchsreihe I. Einfluss des Durchmessers.

Tabelle 1 gibt alle Messungen der electromotorischen Kraft mit der engsten der angewandten Capillarröhren. Darin ist die Länge derselben mit l und die Hauptradien des (elliptischen) Querschnittes mit r_1 und r_2 bezeichnet.

Tabelle 1.

Glasrohr VI $2r_1 = 0.2981$ Mm. $2r_2 = 0.1380$ Mm.Druck = 1285 Mm. $l = 308.1$ Mm.

Temperatur des Wassers 17.7°. Juli 17. 1877.

D	e	W	$W-e$	$\frac{W-e}{D}$	Q Cc.	Bemerkungen.
138.9	16.0	252.0	236.0	1.698	1.3	Weisses Glas.
139.6	16.5	246.1	230.1	1.648	1.27	
131.4	15.2	241.3	236.1	1.797	1.4	
132.0	16.9	237.1	220.2	1.667	1.32	
130.4	16.0	235.0	219.0	1.680	1.4	
128.9	16.0	241.8	225.8	1.752	1.4	
				1.707	1.35	

Die Columne (D) enthält in Scalentheilen den von einem Daniell'schen Element erzeugten Ausschlag des Electrometers, (e) den von den Electroden bei ruhendem und (W) den bei durchströmendem Wasser hervorgerufenen Ausschlag. Von (W) muss also (e) abgezogen werden um den Ausschlag ($W-e$) zu erhalten, welcher allein vom Durchströmen des Wassers herrührt. Die folgende Columne ($\frac{W-e}{D}$) gibt die electromotorische Kraft der Röhre bezogen auf ein Daniell'sches Element. (Q) ist die unter dem angegebenen Druck in einer Minute durch den Apparat geflossene Anzahl Cc. Wasser. Bei den folgenden Tabellen sind die Columnen (D), (e) (W) und ($W-e$) fortgelassen.

Aus den Zahlen der Tab. 1 a. (a. d. f. S.) ergibt sich ein beträchtlicher Einfluss des Röhrendurchmessers auf die electromotorische Kraft. Der Sitz der electromotorischen Kraft (mag sie von Reibung der Flüssigkeit gegen die Röhrenwand oder einer anderen Ursache herrühren) ist die Grenze von Flüssigkeit und Röhrenwand, da Richtung und Grösse der electromotorischen Kraft mit der Substanz der Röhrenwand und der Flüssigkeit sich ändern.

Tabelle 1 a.

Druck=1285 Mm. Temperatur des Wassers 17.7°—15.9°.

Datum.	Rohr.	$\frac{W-e}{D}$	$\frac{Q}{Cc}$	2r Mm.	l Mm.	Bemerkungen.
17. Juli	VI	1.707	1.31	0.2981 } 0.1380 }	308.1	Elliptisch. Weisses Glas.
18. „	II	1.5712	5.0	0.2952	226.5	Rund. Violettes Glas.
18. „	III	1.6765	16.73	0.4363 } 0.2414 }	215.0	Elliptisch. Tief grünes Glas.
18. „	VII	1.4582	198.6	0.6918	112.3	Rund. Sehr schwach viol. Glas.
16. „	XX	1.179	155.5	0.7952	142.1	„ Violettes Glas.
19. „	Ia.	1.4478	489.96	1.045	203.9	„ Weisses Glas.
14. „	I	1.067	994.75	1.413	224.6	„ Violettes Glas.
16. „	X ¹⁾	0.2081	24147.5	7.67	335.0	„ Weisses Glas.

Durch die Flüssigkeit im Innern der Röhre müssen electriche Ströme verschiedener Stärke von jedem tiefer gelegenen Theilchen der Röhrenwand zu jedem höher gelegenen Theilchen fließen. Je grösser der Widerstand dieser Zweigströme und je enger die Röhre ist, um so grösser muss bei gleicher Electricitätserregung an der Grenze von Glas und Flüssigkeit der Ausschlag des Quadrant-Electrometers gefunden werden. Es ist dies ähnlich wie bei einer gewöhnlichen galvanischen Säule, wo die Potentialdifferenz der Pole bei geschlossener Kette um so mehr dem Werthe bei offener Kette sich nähert, je grösser der Widerstand des Schliessungsbogens im Vergleich mit dem inneren Widerstand der Kette ist. Diese Anschauung wird durch die in Tabelle 1 b. mitgetheilten Beobachtungen bestätigt, in welcher die innere Oberfläche des Rohres sehr beträchtlich vermehrt und der Querschnitt vermindert war durch Hineinbringen von 9 Glasfäden. Dies vermehrt nämlich die Ausschläge des Electrometers bedeutend, obwohl die in einer Minute durchgeflossene Wassermenge im zweiten Fall nur 0.3819 von der ursprünglichen betrug.

1) Dies Rohr bestand aus dem nämlichen Glas wie die Röhren, welche die Electroden enthielten, und war von durchgängig gleichbleibendem Durchmesser.

Tabelle 1 b.

$$2r = 1.045 \text{ Mm.} \quad l = 203.9 \text{ Mm.}$$

Druck = 1285 Mm. Temperatur des Wassers 16.4°.

Datum.	Rohr.	$\frac{W-e}{D}$	Q Cc.	Bemerkungen.
20. Juli	Ia.	1.3032	486.6	ohne Glasfäden.
	Ia.	1.519	186.3	mit „

Versuchsreihe II. Einfluss der Länge.

Wurde die Länge der Capillarröhren VI, II, III und VII vermindert, so ergaben sich folgende Resultate.

Tabelle 2.

Druck 1285 Mm. Temperatur des Wassers 16.1°—17.7°.

Datum.	Rohr.	$\frac{W-e}{D}$	Q Cc.	2r Mm.	l Mm.
17. Juli	VI	1.717	2.59	0.2981	154.3
				0.1380	
18. „	II	1.358	10.87	0.2952	107.2
18. „	III	1.409	29.70	0.4363	104.9
				0.2414	
18. „	VII	1.122	262.9	0.6918	56.8

Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit denen der Tabelle 1 a. folgt, dass die electromotorische Kraft unabhängig von der Länge des Rohres ist, wenn der Durchmesser genügend klein ist. — Ein Resultat, welches übereinstimmt mit Quincke's Angabe, dass die electromotorische Kraft unabhängig von der Dicke der Diaphragmen sei.

Versuchsreihe III. Einfluss der Beschaffenheit der inneren Oberfläche des Rohres.

Der Einfluss, welchen die Beschaffenheit der inneren Oberfläche ausübt, gibt eine erneuerte Bestätigung für die

Ansicht, dass die hier betrachteten electricischen Erscheinungen an der Grenze von Röhrenwand und Flüssigkeit entstehen, und für die Aehnlichkeit zwischen den Strömen, welche Zöllner und Quincke beobachtet haben.

Tabelle III.

Druck 1285 Mm. Temperatur des Wassers 16.8°—17.8°.

Datum.	Rohr.	$\frac{W-e}{D}$	$\frac{Q}{Cc}$	2 r Mm.	l Mm.	Bemerkungen.
21. Juli	XX	1.179	155.5	0.7952	142.1	Einfaches Rohr.
22. „	XX	1.648	152.8	„	„	Mit Schellack überzogen.
23. „	XX	1.289	154.5	„	„	„ Wachs „
25. „	XX	1.631	159.6	„	„	„ Fett „
19. „	Ia.	1.4478	489.96	1.045	203.9	Einfaches Rohr.
19. „	Ia.	0.2584	487.0	„	„	} Mit einer durchsichtigen metallischen Schicht von Silber bedeckt.
18. „	III	1.4095	29.7	0.4363	} 104.9	
23. „	III	1.723	30.0	0.2414		„

Der Schellacküberzug wurde erzeugt, indem man durch die Röhren eine Lösung von Schellack in Alkohol, dann kalte und schliesslich heisse Luft mit einer Luftpumpe hindurchsog und das Rohr erwärmte, bis der Alkohol verdampft war. Rohr Ia. war innen überzogen mit einer durchsichtigen Schicht von metallischem Silber, auf dem Glas niedergeschlagen aus Martin'scher Versilberungsflüssigkeit.¹⁾ Nach kurzer Einwirkung wurde eine grosse Menge heisses destillirtes Wasser durch das Rohr gesogen und dasselbe eingekittet und untersucht.

Versuchsreihe IV. Einfluss der Zeit.

Sehr bemerkenswerth ist die Abnahme der electromotorischen Kraft der Röhren mit der Zeit.

1) Vgl. Quincke Pogg. Ann. CXXIX. p. 55.

Tabelle 4.

Druck 1285 Mm. Temperatur des Wassers 16.0° — 17.8°.

Datum.	Rohr.	$\frac{W-e}{D}$	Q Cc.	2r Mm.	l Mm.	Bemerkungen.
17. Juli	VI	1.7173	2.59	0.2981 0.1380	154.3	Frisch gereinigt.
22. „	VI	1.496	2.76	0.2981 0.1380	154.3	Vor dem Versuch ungefähr 100 h. voll Wasser stehen gelassen — dann 2 h. Wasser durchgeflossen.
23. „	VI	1.308	2.80	0.2981 0.1380	154.3	Seit dem letzten Versuch 15 h. Wasser durchgeflossen.
25. „	VI	1.7160	2.80	0.2981 0.1380	154.3	Von neuem gereinigt mit H ₂ SO ₄ u. s. w.
9. „	VII	1.0777	189.75	0.6918	112.3	Lange Zeit voll Wasser stehen ge- lassen.
11. „	VII	0.6728	189.5	0.6918	112.3	Noch länger.
18. „	VII	1.4582	198.6	0.6918	112.3	Rohr frisch gereinigt mit H ₂ SO ₃ u. s. w.
23. „	III	1.723	30.0	0.4365	104.9	Mit Schellack überzogen.
24. „	III	1.486	29.0	0.2414	104.9	16 h. voll Wasser gestanden.
25. „	III	1.0945	29.0	0.2414	104.9	Seit dem letzten Versuch Wasser 18 h. durchgeflossen.
25. „	XX	1.631	159.6		142.1	Mit geschmolz. Fett überzogen.
25. „	XX	1.376	163.0	0.7952	142.1	Seit dem letzten Versuch Wasser 5 h. durchgeflossen.
23. „	XX	1.343	150.0		142.1	Mit Wachs überzogen.
23. „	XX	1.153	155.0		142.1	Seit dem letzten Versuch Wasser 1 h. durchgeflossen.

Diese Abnahme beobachtet man sowohl, wenn das Wasser ruhig in den Röhren steht, als auch wenn es fortwährend durchfließt. Man könnte glauben, dass diese Aenderungen der electromotorischen Kraft von den kleinen Mengen Fett herrührten, die vom Wasserhahn durch das ausströmende Wasser nach der innern Wand des Capillarrohres geführt wurden. Um dies zu prüfen wurde die Röhre XX (Tabelle 3) innen mit einer dünnen Schicht von geschmolzenem Fett überzogen und von neuem untersucht. Dies erzeugte aber erstens eine bedeutend grössere

electromotorische Kraft als beim reinen Rohr und zweitens trat die gleiche Abnahme ein (s. Tabelle 4) wie vorher, obwohl das Wasser ebenfalls fortwährend hindurchfloss.

Ob der Grund dieser Abnahme in einer allmählichen Condensation der Flüssigkeit an der Oberfläche der Röhrenwand oder in einer Ansammlung von fremden Substanzen (Salzen) an derselben liegt, müssen weitere Erfahrungen lehren.¹⁾

Dabei darf man aber nicht vergessen, dass die Erscheinung in gleicher Weise eintritt mit destillirtem Wasser oder Wasser aus der Leitung, mag das letztere fortwährend durchfliessen oder die Röhren voll Wasser unbenutzt stehen.

Die Resultate der vorstehenden Versuche können folgendermaassen zusammengefasst werden:

1) Je enger ein Capillarrohr, um so grösser findet man die electromotorische Kraft, welche entsteht, wenn man Flüssigkeiten hindurchpresst.

2) Bei sehr engen Röhren ist die electromotorische Kraft unabhängig von der Länge. Bei weiteren Röhren nimmt sie mit der Länge ab.

3) Ueberzieht man die innere Röhrenwand mit verschiedenen Substanzen, so erhält man verschiedene electromotorische Kräfte, deren Grösse mit den früheren Resultaten von Quincke über Diaphragmenströme vollkommen übereinstimmen.

4) Die electromotorische Kraft der Röhren nimmt mit der Zeit ab, sowohl wenn zwischen den Versuchen ruhendes als auch wenn fliessendes Wasser die Röhren erfüllt. Reinigt man die Röhren von neuem mit Schwefelsäure und destillirtem Wasser, so wird die ursprüngliche electromotorische Kraft wiederhergestellt.

5) Der Sitz der electromotorischen Kraft ist die Grenzfläche von Flüssigkeit und fester Röhrenwand.

Phys. Lab. d. Univ. Heidelberg, 2. August 1877.

1) Vgl. Quincke Pogg. Ann. CLX. p. 576. 1877.

IV. *Ueber den Zusammenhang der electromagnetischen Rotation mit der unipolaren Induction; von E. Edlund.*

§. 1.

Wir wollen uns einen cylindrischen Stahlmagnet denken, der um seine geometrische Axe rotiren kann und von einem um dieselbe Axe drehbaren Metallmantel umgeben ist, und annehmen, dass das eine Ende eines ruhenden Leitungsdrahtes den Mantel in der Nähe des einen Magnetpols und das andere in einem zwischen den beiden Polen liegenden Punkt berührt. Wenn dann ein galvanischer Strom von hinreichender Stärke in den Draht hineingeführt wird, so wird bekanntlich der Mantel während der Dauer des Stromes in Rotation gesetzt. Wenn der Strom umgekehrt wird, so verändert auch die Rotation ihre Richtung. Weil es für das Folgende von Wichtigkeit ist, mag es hier schon bemerkt werden, dass der Magnet selbst, wie beweglich er auch sei und wie gross die Stromstärke auch genommen werde, nicht in Rotation gesetzt wird. Der Magnet beginnt erst dann zu rotiren, entweder wenn er mit dem Mantel fest verbunden wird, in welchem Falle er von dem rotirenden Mantel mitgeschleppt wird, oder wenn der Mantel weggenommen und der Leitungsdraht auf die oben angegebene Weise mit dem Magnet galvanisch verbunden wird, in welchem Falle der Magnet als Leiter denselben Dienst wie der Mantel in dem vorigen Falle leistet.

Es ist klar, dass die beobachtete Rotation durch die Einwirkung des Magnetes auf den in dem beweglichen Leiter laufenden Strom verursacht wird; dieser bewegliche Leiter mag nun aus dem Mantel oder dem Magnet selbst bestehen. Ferner kann die Resultirende der zwischen dem Magnet und dem in dem Mantel laufenden Stromes stattfindenden Wechselwirkung unter allen Verhältnissen un-

möglich durch die Axe des Magnets gehen. Es wäre also zu erwarten, dass der Magnet selbst durch diese Wechselwirkung in eine derjenigen des Mantels entgegengesetzte Rotation gesetzt würde. Dieses würde auch geschehen, wenn nicht zugleich eine Wechselwirkung zwischen dem Magnet und der festen Strombahn stattfände, welche dem Magnet eine gleich grosse, aber entgegengesetzte Rotation zu ertheilen suchte. Dass der Magnet während der Rotation des Mantels still steht, beweist also in der That, dass die Wechselwirkungen der beiden Stromtheile auf den Magnet gleich gross sind, aber eine entgegengesetzte Richtung haben.

Wenn der Mantel rotirt, so verrichtet die electromagnetische Wechselwirkung zwischen dem Magnet und dem Strom in dem Mantel eine mechanische Arbeit, welche unter übrigens gleichen Verhältnissen in einer gewissen Zeit dem Product aus dem magnetischen Moment M des Magnets, der Stromstärke s in dem Mantel und dem Winkel w , den der Mantel in derselben Zeit beschreibt, proportional ist. Diese Arbeit kann mithin durch $kMsw$ ausgedrückt werden, wo k eine von der Beschaffenheit des Mantels und den Lagen der Punkte, wo die übrige Leitung den Mantel berührt, abhängige Constante ist. Wenn ferner dieses Product mit dem Wärmeäquivalent (A) multiplicirt wird, so erhält man als Ausdruck für den Wärmewerth der verrichteten Arbeit $AkMsw$.

Wenn der Mantel während des Durchganges des Stromes durch eine äussere Kraft zu rotiren verhindert wird, so besteht die ganze Wirkung des Stromes darin, dass er in der Leitungsbahn Wärme erzeugt. In derselben Zeit aber wird Wärme von der electromotorischen Kraft verbraucht, und weil dieser Wärmeverbrauch der von dem Strom in der Leitungsbahn erzeugten Wärmemenge gleich ist, so wird die ganze von dem Strom und der electromotorischen Kraft hervorgebrachte Wärmeveränderung gleich Null. Die durch die chemischen Processe in der Säule

hervorgerufene Wärmemenge muss als das Wärmeäquivalent dieser Prozesse betrachtet werden, und würde dieselbe Grösse erreicht haben, wenn diese chemischen Prozesse ohne Erzeugung eines galvanischen Stromes stattgefunden hätten. Wie ich in einer früheren Arbeit gezeigt habe, führen alle Versuche von Favre, Raoult und anderen über die Wärmeverhältnisse in der Säule und deren Leitungen zu diesem Resultat, dessen Richtigkeit übrigens auf theoretischem Wege bewiesen werden kann.¹⁾ Dieses Resultat muss folglich als vollkommen zuverlässig betrachtet werden. Wenn E die electromotorische Kraft, l den ganzen Leitungswiderstand, m eine Constante und s die Stromstärke in diesem Falle bezeichnen, so wird die von der electromotorischen Kraft verbrauchte Wärmemenge durch mEs und die durch den Durchgang des Stromes durch die Leitung hervorgebrachte Wärmemenge durch ms^2l ausgedrückt. Weil aber $s = \frac{E}{l}$ ist, so sind diese beiden Ausdrücke gleich gross, und die ganze Wärme-production also gleich Null. Wenn der Mantel während des Durchganges des Stromes rotirt, so wird von dem Strom eine gewisse mechanische Arbeit verrichtet, und es folgt dann aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie, dass die Wärme-production des Stromes eine dieser Arbeit entsprechende Verminderung erleiden muss. Dieselbe kann nur auf eine einzige Weise erreicht werden, nämlich durch die Entstehung eines Stromes durch Rotation des Mantels, der in entgegengesetzter Richtung wie der die Rotation hervorbringende Strom fliesst. Wenn dieser Strom s_1 genannt wird, ist folglich der ganze durch die Leitung fließende Strom gleich $s - s_1$. Weil die ganze Wärme-production in dem Falle, dass der Mantel festgehalten wurde, gleich Null war, so muss nun ein Wärmeverlust entstehen, der ausgedrückt wird durch:

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 420; Phil. Mag. (5). III. p. 428. (1877).

$$+ m (s - s_1)^2 l - m E (s - s_1), \quad \text{oder weil } s = \frac{E}{l}$$

$$\text{durch } - m l s_1 (s - s_1).$$

Weil dieser letzte Ausdruck, mit verändertem Vorzeichen genommen, dem Wärmewerth der verrichteten Arbeit gleich sein muss, so erhält man hieraus die Gleichung:

$$Ak M (s - s_1) w = m l s_1 (s - s_1),$$

oder, wenn p der Kürze wegen eine neue Constante bedeutet:

$$l s_1 = p M w.$$

Durch die Rotation des Mantels entsteht folglich ein Strom, der dem die Rotation verursachenden Strome entgegengesetzt gerichtet ist, und dessen Intensität dem magnetischen Momente direct und dem Leitungswiderstande umgekehrt proportional ist. Der Ausdruck für s_1 ist nur in soweit von der die Rotation hervorbringenden Stromstärke abhängig, als diese die Grösse von w bestimmt.

Die mechanische Wärmetheorie fordert also mit Nothwendigkeit, dass die Rotation des Mantels von der Entstehung eines Stromes begleitet ist. Dabei ist es ganz gleichgültig, welcherlei Kraft die Rotation verursacht, ob sie eine electromagnetische oder äussere mechanische sei. Wenn also die Säule aus der Leitungsbahn entfernt, und der Mantel durch eine äussere mechanische Kraft in Rotation gesetzt wird, so muss ein galvanischer Strom von solcher Richtung entstehen, dass er den Mantel in entgegengesetzter Richtung zu drehen sucht.

Der Widerstand, den die mechanische Kraft, um den Mantel dauernd in Rotation zu erhalten, zu überwinden hat, ist von zweierlei Art: erstens besteht er aus allen äusseren Hindernissen, wie Reibung, Luftwiderstand etc. und zweitens aus der electromagnetischen Wechselwirkung zwischen dem Magnet und dem Strom, welche den Mantel in entgegengesetzter Richtung zu drehen sucht. Der erste Theil dieser Arbeit wird in Wärme verwandelt und hat folglich mit der Strombildung nichts zu thun. Der zweite

Theil dagegen wird die Ursache des electricischen Stromes. Es kann mithin die Grösse dieser Reaction mit kMs_1w und deren Wärmewerth mit $AkMs_1w$ ausgedrückt werden. Diese Wärmemenge muss derjenigen, die der entstandene Strom in der ganzen Leitungsbahn erzeugt, gleich sein, und man erhält die Gleichung:

$$AkMs_1w = ms_1^2l, \text{ oder } ls_1 = pMw.$$

Das Gesetz der Strombildung wird also das nämliche, wie wenn ein galvanischer Strom die Rotation hervorgebracht hätte. Es verdient hierbei bemerkt zu werden, dass die electromotorische Kraft von dem Leitungswiderstande des Mantels unabhängig ist.

Wie oben angegeben wurde, wird der Magnet nicht in Rotation gesetzt durch einen Strom, der den Mantel und die feste Leitungsbahn durchläuft. Die Erfahrung hat gelehrt, dass ein geschlossener Strom nicht im Stande ist einen Magnet in Rotation zu bringen, mag er innerhalb oder ausserhalb der Leitungsbahn gelegen sein oder von derselben auf irgend eine Weise geschnitten werden, so dass ein Theil des Magnets sich ausserhalb und der andere innerhalb der Strombahn befindet. Die Ursache davon, dass der Magnet rotirt, wenn er einen Theil der Leitungsbahn ausmacht, ist keine andere als die, welche den Magnet bei dem bekannten Plücker'schen Versuche in Rotation bringt, wenn der Magnet mit dem Mantel fest verbunden ist. In beiden Fällen wird der Magnet von dem rotirenden Leiter mitgeschleppt. Das Drehungsmoment des ganzen Stromes auf den Magnet ist gleich Null, und dieser Satz behält seine Gültigkeit auch in dem Falle, dass den Magnet als Stromleiter dient. Dies folgt übrigens aus der schon früher gemachten richtigen Annahme, dass das Drehungsmoment des einen Theils des geschlossenen Stroms auf den Magnet dem des anderen vollkommen gleich ist, nur dass beide verschiedene Vorzeichen haben. Wenn man also die Säule aus der Leitungsbahn wegnimmt, und mit Hülfe einer äusseren mechanischen Kraft den Magnet in Ro-

tation bringt, so kann dabei kein Inductionsstrom entstehen, weil das Drehungsmoment des entstandenen Inductionsstroms auf den Magnet gleich Null sein würde. Die äussere mechanische Kraft hätte in diesem Falle keinen electromagnetischen Widerstand zu überwinden; es ist aber gerade die für das Ueberwinden dieses Widerstandes verbrauchte Arbeit, die den Strom verursacht. Um einen electricischen Strom zu bilden, wird entweder Wärme oder mechanische Arbeit verbraucht; aus nichts kann natürlich der Strom nicht entstehen. Die bisher geltende, von mir aber schon früher bestrittene¹⁾ Annahme, dass der unipolare Inductionsstrom durch die Rotation des Magnets verursacht wird, kann also nicht richtig sein. Auch wenn der Magnet selbst einen Theil der Leitungsbahn ausmacht, entsteht der Inductionsstrom nicht dadurch, dass der Magnet als Magnet in Rotation gebracht wird, sondern aus dem Grunde, dass ein Theil der Leitungsbahn rotirt. Eine Theorie, die zu einem entgegengesetzten Resultat führt, kann unmöglich richtig sein und ist folglich für die Erklärung dieser Erscheinungen unbrauchbar.

Aus dem Angeführten dürfte hervorgehen, dass der natürliche Zusammenhang zwischen der electromagnetischen Rotation und der unipolaren Induction mit Beihülfe der Principien der mechanischen Wärmetheorie sich leicht nachweisen lässt. Es ist hierbei ganz gleichgültig, welche Ansicht man sich von der Natur der Electricität gebildet hat. Um eine Naturerscheinung vollständig zu erklären, ist es aber keineswegs hinreichend, ihre nothwendige Verbindung mit einer anderen nachweisen zu können. Dazu wird auch erforderlich, dass man die Mittel anzugeben vermag, die die Natur anwendet, um die fragliche Erscheinung hervorzubringen. Ich will deswegen im Folgenden zu erörtern suchen, auf welche Weise die unipolaren Inductionserscheinungen entstehen.

1) Pogg. Ann. CLVI. p. 590. CLVII. p. 630.

§. 2.

Wir denken uns einen senkrecht stehenden Magnet, dessen Nordpol nach oben gerichtet ist. Wenn dieser Magnet durch ein Solenoid ersetzt werden soll, so läuft in diesem der Strom, von oben angesehen, gegen die Zeiger einer Uhr. Ringsum den Magnet oder das Solenoid denken wir uns ferner einen kreisförmigen linearen, leicht zu hebenden und zu senkenden Leiter, dessen Ebene horizontal ist und also rechtwinklig auf der Axe des Magnets oder Solenoids steht. Wenn nun der Leiter zwischen dem einen oder anderen Pol und der Indifferenzebene des Magnets gelegen ist, und man durch denselben einen Strom in entgegengesetzter Richtung gegen die Zeiger einer Uhr oder wie der Strom des Solenoids leitet, so sucht der Magnet den Stromring stets gegen die Indifferenzebene hinzuführen, wo er eine stabile Gleichgewichtslage erreicht. Wenn der Strom, von oben angesehen, in derselben Richtung wie die Zeiger einer Uhr den Leiter durchläuft, so entsteht ein anderes Verhältniss. Der zwischen der Indifferenzebene und dem einen oder anderen Pol gelegene Leiter sucht sich dem nächstliegenden Pol zu nähern. Wenn er in derselben Höhe wie die Indifferenzebene liegt, so befindet er sich in labilem Gleichgewicht. Ist also der Magnet oder das Solenoid längs seiner ganzen Höhe von solchen leichtbeweglichen Stromringen umgeben, so werden diese, wenn die Ströme gegen die Zeiger einer Uhr gehen, sich in der Indifferenzebene sammeln; wenn aber die Ströme die entgegengesetzte Richtung haben, so wird ein Theil der Stromringe dem Nordpol und der andere Theil dem Südpol sich nähern. Ist der Südpol des Magnets nach oben gerichtet, so tritt das entgegengesetzte Verhalten ein. Die Kraft, mit der die Stromringe bewegt werden, ist unter übrigens gleichen Verhältnissen dem Product aus dem magnetischen Momente und der Stromstärke proportional.

Obgleich die Richtigkeit des eben Angeführten ein-

leuchtend ist, habe ich doch dieselbe noch durch experimentelle Versuche bestätigt, die indess so einfach und leicht anzustellen sind, dass eine nähere Beschreibung überflüssig sein dürfte.

Wir denken uns einen senkrechten hohlen Metallcylinder und in diesem einen Eisencylinder. Wird der Eisencylinder auf die eine oder andere Weise magnetisch gemacht, so entstehen dabei in dem Metallcylinder Inductionsströme, welche in horizontaler Richtung den Eisenkern umkreisen. Die freien Aethermolecüle werden von der inducirenden Magnetkraft aus den Gleichgewichtslagen, die sie vor der Magnetisirung besaßen, fortgeführt; dieselbe inducirende Kraft wirkt aber auch auf die gebundenen Aetherschichten, von welchen die eigenen Molecüle des Leiters umgeben sind. Die Dichtigkeit dieser Aetherschichten wird demnach auf der Seite grösser, welche gegen den Aetherstrom gewandt ist. Diese Aetherschichten üben natürlich eine Repulsionswirkung auf die freien, sich bewegenden Aethermolecüle aus, und die Resultirende dieser Repulsion sucht, weil sie in entgegengesetzter Richtung gegen den freien Aetherstrom wirkt, die Geschwindigkeit der freien Aethermolecüle zu vermindern. Wenn die Dichtigkeit der Aetherschichten auf der Seite, die gegen den Aetherstrom gewendet ist, hinreichend gewachsen ist, wird die dadurch entstehende Repulsion auf den freien Aether so gross, dass dieser in Ruhe kommt. Wenn danach die Inductionskraft weggenommen wird, so werden die freien Aethermolecüle durch die Repulsion der verdichteten Aetherschichten zurückgetrieben, und man erhält dadurch einen Inductionsstrom, der mit dem vorigen gleich gross ist, aber eine entgegengesetzte Richtung hat. Nach dieser Ansicht besteht folglich der Inductionsstrom in dem Uebergange des Aethers aus der einen Gleichgewichtslage in die andere.¹⁾ Während der Magnet in dem Metallcylinder steht, werden also die Aethermolecüle in

1) Théorie des phénomènes électriques.

diesem von zwei horizontalen, einander entgegengewirkenden Kräften in Gleichgewicht gehalten.

Wir nehmen nun an, dass der Nordpol des Magnets nach oben gewendet ist, und wollen den ihn umgebenden Metallcylinder mit constanter Geschwindigkeit, von oben angesehen, entgegengesetzt gegen die Zeiger einer Uhr rotiren lassen, so dass er in einer gegebenen Zeit den Winkel w beschreibt. Die freien Aethermolecüle im Metallcylinder, welche auf die oben angegebene Weise verhindert werden sich in der Horizontalébene von selbst zu bewegen, müssen dann die eigenen Molecüle des Metallcylinders begleiten und rotiren also mit derselben Geschwindigkeit wie diese. Der Leitungswiderstand des Cylinders übt hierauf keinen Einfluss aus. In der That bilden also die Aethermolecüle einen Strom von der angegebenen Richtung, dessen Stärke unter übrigens gleichen Verhältnissen mit w proportional ist. Nach dem oben Angeführten aber sucht der Magnet diese Ströme der Indifferenzebene zu nähern, und die Kraft, womit dieses geschieht, ist dem Producte aus dem magnetischen Momente und der Stromstärke proportional. Sie kann folglich durch kMw ausgedrückt werden, wo k eine Constante ist. Hieraus folgt, dass die Dichtigkeit des Aethers in der Indifferenzebene am grössten wird, von wo aus sie stetig gegen die beiden Pole abnimmt. Wenn also ein festliegender Leitungsdraht mit dem einen Ende den Cylinder in der Indifferenzebene und mit dem anderen in der Nähe des einen Pols berührt, so bekommt man einen electricen Strom, der in dem Draht von dem ersten zu dem letzten Ende fliesst. Wenn der ganze Leitungswiderstand l genannt wird, so wird die Stromstärke $s_1 = \frac{kMw}{l}$. Geht die Rotation in entgegengesetzter Richtung, so sammelt sich der Aether an den beiden Polen, und man erhält dadurch einen Strom, der im Draht von den Polen zu der Indifferenzebene läuft. Wenn die beiden Enden des Drahts den Cylinder in zwei Punkten berühren, die in Bezug auf die Indifferenzebene

eine symmetrische Lage haben, so muss natürlich die Stromstärke gleich Null sein. Hat der Magnet seinen Südpol nach oben, so sammelt sich der Aether in der Indifferenzebene, wenn die Rotation, von oben angesehen, wie die Zeiger einer Uhr geht; wenn aber die Rotation eine entgegengesetzte ist, so geschieht die Ansammlung an den beiden Polen. Der Strom verändert also seine Richtung, wenn der Magnet umgewandt wird. Es ist leicht einzusehen, dass ein Solenoid, wie Forssman und Zeuner bewiesen,¹⁾ sich in dieser Hinsicht wie ein Magnet verhalten muss. Mit einem Worte, die Thatsachen, die man auf experimentellem Wege gefunden, werden durch diese Anschauungsweise vollständig erklärt.

In dem Vorhergehenden ist nur ein Fall der unipolaren Induction behandelt worden. Man überzeugt sich aber sehr leicht davon, dass die übrigen Inductionsfälle auf dieselbe Art behandelt werden können; man braucht nämlich nur die Einwirkung des Magnets auf die durch die Rotation gebildeten Ströme in Betracht zu ziehen. Es dürfte deswegen überflüssig sein, auf dieselben hier näher einzugehen.

Stockholm, den 15. Juli 1877.

V. Ueber die von Herrn Dr. Kerr gefundene neue Beziehung zwischen Licht und Electricität; von J. J. Mackenzie.

Um die interessanten Untersuchungen von Dr. Kerr²⁾ weiter zu verfolgen und zu ermitteln, warum es dem Herrn

1) Ofvers. k. Vetensk. Förhandl, 1877 April. Pogg. Ann. CLX. p. 604.

2) Phil. Mag. (4) Vol. L. 1875.

J. E. H. Gordon¹⁾ nicht gelungen ist, dieselben Resultate zu erhalten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Helmholtz die folgenden Versuche angestellt.

Eine planparallele Glasplatte von 161 Mm. Länge und 12 Mm. Dicke wurde auf eine zweite dünne Glasplatte von etwa 300 Mm. Länge und 260 Mm. Breite festgelegt, nachdem die beiden gegenüberliegenden Seiten mit Streifen von Stanniol bekleidet waren.

Ein Kupferdraht mit gut abgerundetem Ende wurde in Verbindung mit der oberen Belegung gebracht, während die auf der grösseren Platte befindliche Belegung zur Erde abgeleitet werden konnte.

Die übrigen Oberflächen wurden sehr sorgfältig lackirt.

Auf die obere Platte brachte ich eine zweite, der unteren ganz gleiche Platte.

Die Glasplatte war mit ihrer Längsrichtung in ganz gleicher Weise zwischen zwei Nicols gestellt, wie bei Dr. Kerr. Als Lichtquelle diente eine Lampe.

Als Electricitätsquelle benutzte ich ein grosses Ruhmkorff'sches Inductorium mit sechs Bunsen'schen Elementen und nachher auch eine Holtz'sche Maschine.

Obgleich durch Drehung des Nicols vollkommene Dunkelheit nicht ohne Compensator hervorgebracht werden konnte, hätte man doch bei Einwirkung dieser Electricitätsquellen eine Vermehrung der Helligkeit ganz gut bemerken können. Es zeigte sich aber durchaus keine Veränderung.

Um das Polariskop noch empfindlicher zu machen, wendete ich polarisirtes Sonnenlicht an, und stellte zwischen Glasplatte und Analysator ein Glimmerblättchen von solcher Dicke auf, dass die empfindliche violette Farbe erschien.

Der unteren Platte wurde sodann eine möglichst grosse Spannung gegeben, aber auch in diesem Falle ohne positive Resultate.

1) Phil. Mag. (5) Vol. II. 1875.

Dieselben Versuche wurden sehr oft und unter verschiedenen Umständen wiederholt, aber, wie schon bemerkt, ohne Erfolg.

Versuche mit Terpentinöl fielen ebenfalls negativ aus. Bei denselben wurde ein mit Terpentinöl gefülltes Glaskästchen von 105 Mm. Länge, 70 Mm. Breite und 7 Mm. Tiefe auf eine grosse, auf der oberen Seite mit Stanniol belegte Glasplatte geklebt, und sein abgeschliffener Rand mit einem unterhalb mit Stanniol belegten Glasdeckel bedeckt, und das Kästchen mit der Längsrichtung zwischen die Nicols gestellt. Die untere Stanniolbelegung wurde mit der Erde, die obere mit der Electricitätsquelle verbunden; indess ebenfalls ohne jeden Erfolg.

Die Empfindlichkeit des Polariskops war so gross, dass, als z. B. ein Glasstab von 95 Mm. Länge, 8 Mm. Dicke und 11.5 Mm. Breite in einer Neigung von 45° gegen die Polarisationssebene zwischen den Polarisator und den Analysator gebracht war, schon bei Belastung seines einen Endes mit 100 Gr. eine Farbenänderung hervortrat.

Um die Empfindlichkeit noch weiter zu prüfen, liess ich homogenes Licht durch einen Analysator, dessen Hauptschnitt um 45° gegen den Horizont geneigt war, ein Gypsblättchen, das zu untersuchende Glasstäbchen und ein Spectroskop gehen, vor dessen Fernrohr ein zweites Nicol angebracht war. Aus der Verschiebung der in dem Gesichtsfeld erscheinenden Streifen bei Belastung des einen Endes des Glasstäbchens ergab sich, dass die einer Wellenlänge entsprechende Verschiebung durch 3.801 Grm. hervorgebracht wurde. Jedenfalls war die Wirkung der Electricität eine sehr viel geringere.

Hiernach dürfte die von Dr. Kerr beobachtete Erscheinung nicht durch die electricische Spannung selbst hervorgebracht sein, sondern möglicherweise secundär durch die infolge derselben erzeugte Erwärmung. Den bedeutenden Einfluss der kleinsten Erwärmung eines Theils der Glasplatte habe ich direct beobachtet.

Diese Vermuthung wird auch dadurch bestätigt, dass bei den Versuchen von Herrn Kerr erst etwa 30 Secunden nach dem Schliessen des erregenden Stromes die Wirkung ihr Maximum erreichte und dass die Wirkung immer langsam verschwand.

Um genau festzustellen, in welcher Weise bei den Versuchen des Herrn Dr. Kerr etwa die Erwärmung gewirkt hätte, bedürfte es einer ganz genauen Wiederholung derselben.

Physik. Lab. d. Univ. Berlin, 3. August 1877.

VI. *Calorimetrische Untersuchungen; von A. Schuller und V. Wartha.*

Professoren am königl. ungar. Polytechnikum in Budapest.

(Vorgetragen in der Sitzung der ungar. Akademie der Wissenschaften vom 11. Juni 1877.)

Der Umstand, dass das Wärmeäquivalent der chemischen Verwandtschaft, oder das Maass der chemischen Energie noch nicht mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt ist, um als Basis theoretisch-chemischer Betrachtungen dienen zu können, hat uns bewogen, mit dem so vorzüglichen Bunsen'schen Eiscalorimeter eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung anzustellen. Die erste Aufgabe, die wir uns auf diesem Gebiete stellten, war die Bestimmung der Verbindungswärme von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, wobei sich zugleich die Nothwendigkeit herausstellte, die auf das Wasser bezüglichen übrigen Daten — wie die beiden latenten Wärmen, die Veränderlichkeit der specifischen Wärme u. s. w. — mit einer unseren Untersuchungen angemessenen Genauigkeit zu bestimmen.

1. Die Construction des Calorimeters.

Gleich beim Beginn unserer Arbeiten überzeugten wir uns, dass die ursprüngliche Einrichtung des Bunsen'schen Eiscalorimeters unseren Zwecken nicht entspricht; denn abgesehen von dem Umstande, dass wir über die nöthigen Mengen von reinem Schnee oder Eis nicht verfügten, lässt sich auch mit dem Scalencalorimeter nur eine beschränkte Genauigkeit erreichen, welche nicht durch Vermehren der Wärmemenge bei einer einzelnen Messung gesteigert werden kann. Ueberdies macht der störende Einfluss der Capillarität die Resultate bis zu einem gewissen Grade unsicher. Um unseren Zwecken dienen zu können, musste also das Instrument in den angedeuteten Richtungen verändert werden.

Den reinen Schnee ersetzen wir durch reines destillirtes Wasser, dessen Temperatur in folgender Weise immer auf 0° gehalten wurde. Das innere cylindrische Gefäss (Taf. V Fig. 2a) wird mit einem 2—3 Ctm. dicken Eismantel ausgekleidet, welcher in der Zeichnung durch Schraffirung angedeutet ist; im übrigen Theile enthält es reines Wasser. Das gehörig vorgerichtete Calorimeter wird nun in dieses eingesetzt, die Oberfläche des Wassers mit schneeartigem, an einem Reibeisen zerriebenem reinem Eise sorgfältig bedeckt und mittelst eines genügend schliessenden Deckels vor Verunreinigungen geschützt. Der ganze so vorgerichtete Apparat wird ringsum, sowohl oben als auch unten mit gewöhnlichem, zerstoßenem Eise umgeben, so dass ein dicker Eismantel entsteht, zu dessen Schutz noch ein mit eingeschobenen Glasscheiben versehener Rahmen angebracht ist.

Um den Apparat im Gange zu erhalten, hat man nur immer das äussere, unreine Eis zu ersetzen und das Schmelzwasser abfliessen zu lassen.

Es ist nun leicht einzusehen, dass sich auf diese Weise das Calorimeter beständig unter gleichbleibenden Verhältnissen befindet, solange der Eismantel in dem cylindri-

schen Gefässe vorhanden ist. Die Veränderungen, welche durch äussere Wärme oder durch die Verunreinigungen des äusseren Eises hervorgebracht werden, beeinflussen nur die Dicke des Eismantels, welche infolge des niedrigeren Schmelzpunktes vom äusseren Eise gewöhnlich wächst, was aber erst nach mehreren Wochen einen schädlichen Einfluss auszuüben im Stande wäre.

Schwieriger gelang die Lösung der Aufgabe in der zweiten obenangedeuteten Richtung. Es war von vornherein klar, dass die durch Schmelzung verursachte Volumenänderung nicht direct gemessen, sondern durch Gewichtsbestimmung ermittelt werden müsse. Zu diesem Zwecke muss am Calorimeter anstatt des Scalenrohres eine Saugröhre angebracht werden, deren freistehendes, offenes Ende in ein gewogenes Quecksilbernäpfchen zu tauchen bestimmt ist. Man hat dann immer mit zwei Quecksilbernäpfchen zu arbeiten; denn soll das eine gewogen werden, so muss es sogleich durch ein anderes ebenfalls gewogenes ersetzt werden. Es fragte sich nun, wie der störende Einfluss der Capillarität beseitigt werden könne. Es war nämlich zu erwarten, dass sich das Quecksilber im capillaren Theile der Saugröhre nach dem Entfernen des einen Näpfchens etwas zurückziehen werde, wodurch der Anschluss zwischen dem Quecksilber des Calorimeters und dem des anderen Näpfchens unsicher würde. Es ist uns aber gelungen, diesen Umstand gänzlich zu vermeiden, indem wir das freistehende Ende¹⁾ der Saugröhre auf folgende Weise herstellen. Man schmilzt ein Glasröhrchen möglichst gleichmässig rund ab und schleift dasselbe, nachdem man es mit gefärbter Flüssigkeit gefüllt hat, zuerst auf einem rauhen, dann mittelst Glycerin auf einem feinen Oelsteine so lange ab, bis der Durchbruch der Farbe die Entstehung einer Oeffnung ver-

1) Das dem Calorimeter zugekehrte Ende der Saugröhre ist in das Ansatzrohr eingeschliffen und der Verschluss ausserdem noch mittelst Wachs gesichert.

räth. Die Oeffnung kann man durch fortgesetztes Poliren bis zu einem Durchmesser von 0.5 Mm. erweitern.¹⁾ In Taf. V Fig. 2b ist das in Quecksilber tauchende Ende des Saugrohres (S) in natürlicher Grösse abgebildet.

Nach dem Entfernen des Quecksilbergefässes fällt die freie Oberfläche des in der Saugröhre bleibenden Quecksilbers in dieselbe Fläche, welche durch das Schleifen erhalten wurde, und wird infolge dessen beim neuerlichen Eintauchen der Contact des inneren und äusseren Quecksilbers leicht erfolgen.

Um die Quecksilbernäpfcchen mit Leichtigkeit schnell wechseln zu können, bedienen wir uns des in Taf. V Fig. 2c dargestellten Halters. Derselbe kann bei A heruntergedrückt werden, wodurch die in das Quecksilber eben eintauchende Saugrohrspitze frei wird. Nun kann man durch seitliches Drehen das andere Näpfcchen unter die Saugspitze bringen und den Druck bei A aufheben wobei infolge der Feder R das Näpfcchen gehoben wird, demzufolge die Spitze des Rohres alsbald in das frische Quecksilber taucht. Man sichert den Contact durch einen schwachen Schlag auf das Saugröhrchen.

2. Die Eigenschaften des Calorimeters.

Das nach dem Mitgetheilten adjustirte Calorimeter zeigt eine auffallende Beständigkeit, selbst wenn es mit ganz unreinem Eise gespeist wird. Sein innerster Eiskern erfährt eine fortwährend langsame Abnahme infolge von Schmelzung, dabei sind die stündlich eingesogenen Quecksilbermengen gleich,²⁾ so lange das umgebende Wasser seine Reinheit behält. Ein bis zwei Stunden nach dem Gefrieren ist die Temperatur schon derart ausgeglichen,

1) Da die absolute Reinheit eine wesentliche Bedingung des sicheren Contactes ist, so taucht man die Saugrohrspitze auf einige Zeit in schmelzendes chlorsaures Kali, wäscht nach dem Erkalten mit reinem Wasser und trocknet das Innere des Röhrchens mittelst eines durchgezogenen Luftstromes.

2) Siehe Tab. 1. p. 367.

dass man mit den Messungen beginnen kann, selbst wenn die Dicke des erzeugten Eises 20 — 30 Mm. beträgt. Schwankungen, hervorgebracht durch wechselndes Frieren und Schmelzen haben wir nie beobachtet. Auch jenes anhaltende Frieren, welches Bunsen nach der Herstellung des inneren Eiskernes beobachtete, kam bei unserem Calorimeter niemals vor; im Gegentheil begann das gleichmässige Schmelzen sofort, nachdem der Temperatenausgleich erfolgt war. Es ist daher kein Grund zur Annahme vorhanden, dass das Eis des Calorimeters in einen anderen Zustand überginge, worauf die Erfahrungen von Bunsen hinzudeuten schienen, ausser wenn man aus dem anhaltenden gleichmässigen Schmelzen darauf schliessen wollte. Der letztere Umstand hat aber entschieden eine andere Ursache. Denn infolge der Construction des Calorimeters befindet sich das Eis in seinem Inneren unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von ungefähr 300 Mm. Höhe, infolge dessen der Schmelzpunkt des Eises unter 0° zu liegen kommt; nun taucht aber unser Calorimeter in nullgradiges Wasser, von welchem der inneren kälteren Eismasse fortwährend Wärme zugeführt wird, was das obenerwähnte constante Schmelzen auf natürlichste Weise erklärt.

Die Richtigkeit dieser Auffassung erhellt zwar schon aus der Erfahrung, dass unter übrigens gleichen Umständen das Schmelzen im Calorimeter desto schneller vor sich geht, je dicker das Eis in seinem Innern, je dünner also jene Wasserschicht ist, welche den Wärmeaustausch vermittelt. Da aber noch andere Umstände mitspielen könnten, so haben wir getrachtet, dieselbe durch einen directen Versuch unzweifelhaft festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der in Taf. V Fig. 2d abgebildete Apparat benutzt. In dem Kolben befindet sich luftfreies Wasser (*V*) und aus demselben hergestelltes Eis (*J*). Seitlich ist ein Quecksilber enthaltendes Glasrohr angeschmolzen, in dessen freies Ende ein Capillarrohr (*H*) eingeschliffen und mit Wachs befestigt ist. Das Capillarrohr ist am anderen Ende mittelst eines kurzen Kautschukrohres mit

einer engen Glasröhre verbunden, welche grösstentheils mit Quecksilber gefüllt ist. So vorgerichtet wird der Kolben vollständig mit reinem Eise umgeben. Es wird einmal, während das Rohr (*K*) vertical nach aufwärts, das andere mal, während es nach abwärts gerichtet ist, beobachtet, in welcher Richtung sich das Ende (*M*) des im Capillarrohr befindlichen Quecksilberfadens bewegt. Im ersten Falle zeigte sich eine beständige Volumenverminderung, was auf dauerndes Schmelzen hinweist, während im anderen Falle durch constantes Vorrücken des Quecksilberfadens anhaltendes Frieren angezeigt wurde. Unter dem Drucke einer 400 Mm. hohen Quecksilbersäule betrug die Verschiebung des Quecksilberfadens bei einer Dicke von $0.33 \square$ Mm. ungefähr 300 Mm. in 12 Stunden. Aus diesem Versuche folgt nun ganz unzweifelhaft, dass das constante Schmelzen im Calorimeter eine Folge des Druckes ist. Man könnte daher den Gang des Calorimeters durch Verminderung des Druckes reguliren. Dasselbe lässt sich aber noch leichter dadurch erreichen, dass man in dem Wasser, welches das Calorimeter umgibt, kleine Mengen eines Salzes auflöst. Wir haben bei unseren Messungen weder das eine noch das andere Mittel benutzt, weil eine gleichmässige Aenderung die Genauigkeit nicht beeinträchtigt. Indessen trat nach längerem Gebrauche von selbst eine Verminderung des Schmelzens ein, was seinen Grund darin hatte, dass nach dem häufigen Gebrauche von Kältemischungen etwas Kochsalzlösung in das das Calorimeter umgebende Wasser sickerte. Wurde in einem solchen Falle das Wasser durch reines ersetzt, so erreichte die stündliche Schmelzung wieder ihren früheren Grad.

3. Die Wahl und Bestimmung der Einheit.

Unsere Wärmeeinheit ist die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° . Wir waren gezwungen¹⁾ diese Einheit zu acceptiren und halten die-

1) Siehe auch H. Friedrich Weber: „die specifischen Wär-

selbe sowohl aus praktischen wie auch aus theoretischen Gründen für geeigneter, als die gebräuchliche Einheit. Denn diese, nämlich die Wärmenmege, welche erforderlich ist, um 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° zu erhitzen, kann nicht direct gemessen werden, sondern erfordert jedesmal eine neue, aufs sorgfältigste ausgeführte Versuchsreihe, so oft die Genauigkeit der Wärmemessungen durch neue Errungenschaften erhöht wird. Dazu sind mühsame Vorarbeiten und mannichfaltige Hilfsmittel erforderlich. Nimmt man hingegen die mittlere specifische Wärme des Wassers als Einheit, so ist man jederzeit in der Lage, dieselbe mit derselben Schärfe zu fixiren, welche mit der betreffenden Methode überhaupt erreicht werden kann. Dabei hat man nur diejenige Wärmemenge durch Versuche zu ermitteln, welche 1 Grm. Wasser verliert, wenn es von 100° bis 0° abgekühlt wird.¹⁾ Man kann diese neue Einheit acceptiren, ohne befürchten zu müssen, dass die bisherigen Daten eine wesentliche Veränderung erleiden würden, weil die allermeisten bis jetzt ausgeführten Messungen von Wärmemengen weniger zuverlässig sind, als dass eine Umrechnung derselben geboten wäre. Selbst die Bestimmungen von Regnault zeigen Abweichungen bis zu ganzen Procenten, welche bei Anwendung der Mischungsmethode wohl nur schwer vermieden werden könnten. Von praktischer Bedeutung ist die neue Einheit nur bei genaueren Bestimmungen, wie sie mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter, namentlich in der hier mitgetheilten Form, erhalten werden können.

Zur Festsetzung der hier gewählten Wärmeinheit war es nothwendig, diejenige Quecksilbermenge zu er-

men der Elemente: Kohlenstoff, Bor und Silicium“. Stuttgart 1874. p. 16.

1) Wir glauben erwähnen zu müssen, dass dieselbe Einheit auch bei der Mischungsmethode als Grundlage dienen kann, wenn man zu diesem Behufe zwei Bestimmungen ausführt, indem man einmal hundertgradiges, das anderemal nullgradiges Wasser in das Calorimeter einführt.

mitteln, welche vom Calorimeter eingesogen wird, wenn 1 Grm. hundertgradiges Wasser eingeführt worden ist. Das Wasser wurde in äusserst dünnwandige, an beiden Enden ausgezogene Glasröhrchen¹⁾ gebracht und die Röhrchen bei 100° mit der Vorsicht zugeschmolzen, dass nur ein kaum wahrnehmbarer Hohlraum übrig blieb. Zur Erhitzung auf eine constante und genau bestimmbare Temperatur haben wir uns des in Taf. V Fig. 2e abgebildeten grösstentheils aus Metall bestehenden Thermostaten bedient. Derselbe ist aus vier Theilen (*AB*, *C*, *DE* und *F*) zusammengesetzt. An dem oberen Theile *AB* ist das Thermometer und der Halter befestigt. Drückt man an den Knopf (*G*), so öffnet sich der schaufelförmige Zangenapparat, der das Gefäss des Thermometers und den zu erhitzenden Körper (*T*) gleichzeitig umfasst, und der Körper fällt in verticaler Stellung in das darunter befindliche Calorimeter, falls man den Schieber (*F*) im geeigneten Augenblicke bei Seite gezogen hat. Der Dampf dringt bei *A* ein, passirt die verbindende Rohrkappe (*C*) und gelangt nun in den Mantel des Thermostaten, welchen er nach vollständiger Umspülung bei *E* wieder verlässt. Zum Schutze gegen Wärmeverlust ist der ganze Thermostat noch mit einer Holzhülle umgeben.

Die folgende Tabelle (1) gibt einen Ueberblick über eine Reihe von Versuchen mit den bisher vorgeführten Apparaten.

Die Zimmertemperatur schwankte während der Beobachtungen zwischen 7.5° und 11° C. Die Wage stand in einem anstossenden, ungeheizten, aber trotzdem einige Grade wärmerem Zimmer, infolge dessen die Quecksilbernäpfchen vor der Wägung 15–20 Minuten im Wagekasten belassen werden mussten. Bei Beobachtung dieser Vorichtsmaassregel ist die dritte Decimalstelle noch verläss-

1) Bei Anwendung von verhältnissmässig langen Gefässchen hat man nicht nöthig, das Untertauchen im Calorimeter durch angehängte Platinstücke zu beschleunigen.

Tabelle 1.

Zeit der Beobachtung.	Quecksilbernäpfchen (A).			Bemerkungen.	Quecksilbernäpfchen (B).		
	Gewicht in Grammen.	Veränderung			Gewicht in Grammen.	Veränderung	
		im ganzen.	stündlich.			im ganzen.	stündlich.
Mrz. 28. 12h 29'	38.2412				36.7198		
1h 40'	" "	0.0061	0.0030		36.7150	0.0048	0.0040
3h 46'	38.2351			(V) 99.65° eingeworfen.	" "	1.1809	—
5h 13'	" "	0.0051	0.0047	(V) entfernt.	35.5341		
6h 18'	38.2300			(V) 99.70° eingeworfen.	" "	0.0453	0.0029
Mrz 1. 9h 54'	38.3820	1.1765	—		35.4888		
10h 55'	37.2055				38.4457	0.0022	0.0022
11h 54'	" "	0.0107	0.0036	2h 50' entfernt.	38.4435		
2h 55'	37.1948			(V) 99.6° hinein.	" "	0.0057	0.0043
4h 16'	" "	1.1788	—		38.4378		
5h 15'	36.0160			(V) entfernt.	" "	0.0038	0.0039
6h 12'	" "	0.0415	0.0030		38.4340		
Mrz 2. 8h 07'	35.9745			(V) 99.95° hinein.	" "	0.0036	0.0032
9h 15'	" "	1.1792	—		38.4304		
10h 09'	34.7953			(V) entfernt.	" "	0.0039	0.0039
11h 09'	" "	0.0111	0.0037		38.4265		
2h 09'	34.7842			(V) 99.9° hinein.	" "	0.0086	0.0048
3h 57'	" "	1.1812	—		38.4179		
4h 57'	33.6030			(V) entfernt.	" "	0.0051	0.0051
5h 57'	" "				38.4128		

lich; die vierte Decimalstelle ist zwar angeführt, aber nicht mehr zuverlässig. Man sieht, dass die stündliche Veränderung kaum um 0.001 Grm.¹⁾ variierte; im Verhältniss zu der gewogenen Quecksilbermenge von 1.17 Grm. beträgt also die Unsicherheit höchstens $\frac{1}{1000}$. Einen grösseren Fehler konnten wir auch bei der Temperaturbestimmung nicht begehen, denn $\frac{1}{10}^{\circ}$ war leicht und sicher zu schätzen. Die starken horizontalen Linien machen die Zeitpunkte

1) Daraus ergibt sich, dass die von uns angewendete Saugröhre ihrem Zwecke vollständig entspricht und überhaupt eine grosse Genauigkeit gewährt.

bemerklich, in welchen die Näpfchen mit reinem, staubfreiem Quecksilber beschickt wurden.

Das in der Tabelle vorkommende Zeichen (V) bezeichnet eines der zur Festsetzung der Einheit benutzten Röhren, dessen Glasgewicht zu 0.19158 Grm. und für welches das Gewicht des darin enthaltenen Wassers zu 0.72445 Grm. gefunden wurde. Diese Gewichte wurden mit einer äusserst empfindlichen Wage von Schickert (Maximalbelastung 5 Grm., Empfindlichkeit 0.00001 Grm.) bestimmt; die Gewichte waren von Westphal und wurden genau justirt. Auf den luftleeren Raum berechnet, beträgt das Gewicht des dem Versuche unterworfenen Wassers 0.72530 Grm.

Aus Tabelle 1 kann man die Quecksilbermengen ersehen, welche das Calorimeter einsog, als das Gefäss (V) zur angegebenen Temperatur erhitzt hineingeworfen wurde. Mit Rücksicht auf die stündlichen Variationen finden wir die folgenden Zahlen:

Temperatur ° C.	Grm. Quecksilber.	auf 100° reducirt.
99.65	1.1747	1.1788
99.7	40	75
99.6	47	94
99.95	60	71
99.9	62	74

Mittelwerth 1.1780.

Von diesem Mittelwerthe muss jene Quecksilbermenge abgezogen werden, welche infolge der Abkühlung der Glashülle eingesogen wurde. Hierauf bezügliche Versuche haben gezeigt, dass einem Gramm Glas von derselben Sorte, wenn es von 100° auf 0° abgekühlt wird, 0.30284 Grm. Quecksilber entsprechen, demnach 0.0580 Grm. Quecksilber auf Rechnung der Glashülle gesetzt werden müssen. Es bleibt dann für das Wasser 1.1200 Grm. Auf 1 Grm. Wasser berechnet ergibt sich 1.5442 Grm., dessen hundertsten Theil d. i.

0.015442 Grm.

Quecksilber wir als Maass der Wärmeeinheit betrachten. Diese Einheit entspricht der mittleren specifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° , welche auf Grund der Bestimmungen von Regnault, nach der Berechnung von Bosscha 1.011 mal¹⁾ so gross ist, als die gebräuchliche Einheit.

4. Vergleichende Betrachtungen.

Es ist von Interesse, das hier erhaltene Resultat mit den von anderen Beobachtern gefundenen Daten zu vergleichen. Aus den Beobachtungen Bunsen's ergibt sich für die Wärmeeinheit 0.01541 Grm. Hg. Diese Zahl scheint keinen Anspruch auf die Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ zu machen, denn es wurde nicht angegeben, ob sich das Gewicht des Wassers auf den luftleeren Raum bezieht oder nicht, ob schon der Einfluss der Luft eine 0.001 übersteigende Correction bedingt. Selbst der Unterschied zwischen der mittleren specifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° und der Wärme bei 0° wurde nicht berücksichtigt, der doch schon nach der Angabe von Regnault 0.005 des ganzen beträgt, und der nun nach der Berechnung von Bosscha 1% zu überschreiten scheint. Die von Bunsen angegebenen Zahlen beziehen sich nämlich unzweifelhaft auf die mittlere specifische Wärme, während in der Abhandlung²⁾ wiederholt betont wird, dass die wahre specifische Wärme des Wassers bei 0° als Einheit angenommen werde.

Man kann auch aus den Daten von Regnault die der Wärmeeinheit entsprechende Quecksilbermenge berechnen, wenn man die von Bunsen bestimmte Dichte des Eises bei 0° zu Grunde legt. Der Ausdruck:

1) Die directen Bestimmungen der mittleren specifischen Wärmen des Wassers, welche im 73. Bd. der Ann. de Chim. et de Phys. veröffentlicht wurden, führten fast zu demselben Resultate; es ergab sich nämlich 1.00709, resp. 1.0089.

2) Pogg. Ann. CXLI. p. 2 u. p. 19. 1870.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

$$1.011 \cdot \frac{D_w - D_e}{D_w \cdot D_e} \cdot \frac{D_q}{L},$$

in welchem $D_w = 0.99988$ die Dichte des nullgradigen Wassers, $D_e = 0.91674$ die Dichte des nullgradigen Eises, $D_q = 13.596$ die Dichte des nullgradigen Quecksilbers, $L = 79.25$ die Schmelzwärme des Eises in alten Calorien bedeutet, ergibt 0.01573 Grm. Hg. Diese Zahl weicht von unserem Resultate um 0.00029 ab, ist also um 0.018 des ganzen verschieden und zwar grösser als unsere. Wie aus den angeführten Versuchsdaten ersichtlich ist, konnten wir einen Fehler von dieser Grösse nicht begehen, andererseits ist es auch nicht anzunehmen, dass die aus zahlreichen Beobachtungen abgeleiteten Resultate Regnault's mit einem so grossen Fehler behaftet wären; daher müssen wir schliessen, dass die Abweichung der angeführten Zahlen ihren Grund in der wesentlichen Verschiedenheit der befolgten Methoden haben mag. Schon die von Bunsen zur Controle bestimmten specifischen Wärmen schienen auf einen ähnlichen Umstand hinzuweisen, indem sämtliche Zahlen ungefähr um $\frac{1}{40}$ des ganzen kleiner gefunden wurden, als nach den Bestimmungen von Regnault zu erwarten war. Um zu sehen, ob sich auch bei uns dieselbe Abweichung zeigt, bestimmten wir die specifische Wärme des Zinkes und fanden in mittlerer Wärmeeinheit ausgedrückt 0.0938, während die von Regnault gefundene Zahl 0.0956 ist. Der Grund der Abweichung muss zunächst in dem Unterschiede der Einheiten gesucht werden. Dividirt man nun die letztere Zahl durch 1.011, so erhält man 0.0945, also noch immer um 0.0007, d. i. $\frac{7}{1000}$ des ganzen mehr als der von uns gefundene Werth. Auch dieser Unterschied überschreitet noch die Fehlergrenze unserer Versuche; er würde verschwinden, wenn man die mittlere specifische Wärme des Wassers statt 1.011 zu 1.018 annehmen dürfte. Die Ursache des Unterschiedes kann jetzt um so weniger bezeichnet werden, als das von Regnault bestimmte Verhältniss der wahren und mittleren specifischen Wärme des Wassers durch neuere Ver-

suche zum wenigsten zweifelhaft gemacht worden ist. Zur Aufklärung der Frage muss man die Veränderung der specifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° untersuchen, welcher Arbeit wir uns im nächsten Winter unterziehen wollen. Unsere in mittleren Calorien ausgedrückten Werthe werden dadurch natürlich nicht beeinflusst, wohl aber kann sich das Verhältniss derselben zu den älteren Werthen verändern.

Es ist nicht unmöglich, dass die Abweichungen der specifischen Wärmen verschwinden werden; aber wenn dies auch geschehen sollte, so bliebe noch immer der auffallendere, fast 2% betragende Unterschied in den der Wärmeeinheit entsprechenden Quecksilbermengen, der sich in gleicher Weise in den Werthen der Schmelzwärme kundgibt. Für die letztere finden wir nach der Formel:

$$L = \frac{D_w - D_e}{D_w D_e} \frac{D_q}{0.015442}$$

$L=79.86$, während Regnault's Zahl in unserer Einheit ausgedrückt 78.39 wäre. Hier wird die Abweichung um so grösser, je grösser die mittlere specifische Wärme des Wassers ausfallen würde. Wir haben die Absicht, auch in dieser Richtung Versuche anzustellen.

5. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Zur Messung der Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von Wasserstoff frei wird, haben wir im Innern des Calorimeters electrolytischen Sauerstoff in gleichfalls electrolytischem Wasserstoff verbrannt und das Gewicht des infolge der Verbrennung eingesogenen Quecksilbers, sowie das des entstandenen Wassers bestimmt.

Zur Electrolyse des Wassers diente der auf Taf. V Fig. 2f dargestellte Apparat, bei dessen Construction wir hauptsächlich darauf bedacht waren, dass die Wasserzersetzung längere Zeit hindurch vor sich gehen könne und dass die entstehenden Gase möglichst rein erhalten werden.

Der Apparat besteht aus zwei Röhrenstücken (*AA*), welche durch ein poröses Thondiaphragma, dem dünn geschliffenen Boden einer Batteriezelle, von einander getrennt sind. In geringer Entfernung von demselben befindet sich beiderseits je ein Platinblech (*PtPt*), deren Zuleitungsdrähte mit Siegelack eingekittet und aussen mittelst Kautschukröhren isolirt sind. Die feste Verbindung der Röhrenstücke wird durch zwei aufgeschlitzte Metallringe (*GG*) vermittelt, die durch Schrauben gegeneinandergepresst werden können. Zur Sicherung des luftdichten Verschlusses am Rande des Diaphragmas dient ein wenig geschmolzenes Wachs. So hergerichtet, füllen wir den Apparat durch die Röhren (*BB*) mit reiner verdünnter Schwefelsäure, und setzen ihn in eine mit Wasser gefüllte Kühlwanne. Eine besondere Aufmerksamkeit musste den Leitungsröhren (*EE*) zugewendet werden. Dieselben wurden mit dem Entwicklungsapparat derart verbunden, dass die vermittelnden Kautschukröhren nicht nur einen sicheren Verschluss gewähren, sondern überdies mit den entweichenden Gasen gar nicht in Berührung kommen, was durch eine dünne Wasserschicht erreicht wurde. Die eine der Leitungsröhren, durch welche das Sauerstoffgas strömte, war bei *R* (Fig. 2 g) mit einem starken Kupferdrahte umwickelt, welcher während der ganzen Dauer der Wasserzersetzung durch eine untergestellte Gaslampe zum schwachen Glühen erhitzt wurde, um das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff überzuführen und dadurch die fernere Anwendung von biegsamen Kautschukverbindungen zu ermöglichen.

Das Gasometer (Taf. V Fig. 2 g) besteht aus zwei weiten Gläseröhren (*FF*), die sich in einem hohen Glascylinder (*U*) befinden; der obere Theil dieser Röhren enthält mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen. Die Sperrflüssigkeit selbst ist concentrirte Schwefelsäure, daher die unten eintretenden Gasblasen schon nahezu getrocknet aufsteigen.

Taf. V Fig. 2 h stellt den Verbrennungsapparat dar;

behufs einer Bestimmung wird derselbe bei bekannter Temperatur geschlossen, dann genau gewogen und bei 0° in das Calorimeter gesenkt. Die nöthige Verbindung mit den Gasometern wird dann mit Hülfe von Glas- und Kautschukröhren hergestellt und der luftdichte Verschluss dadurch gesichert, dass die Kautschukröhren mit Oel gefettet und ihre Enden mit heissem Wachs betropft werden. Die in der unmittelbaren Nähe des Calorimeters befindlichen Theile der Gasleitungsröhren werden mit Eis vollständig umhüllt. Nach diesen Vorkehrungen setzen wir den Gasentwicklungsapparat in Gang, öffnen den nach aussen führenden oberen Hahn *N* des Brenners und treiben kurze Zeit Sauerstoff hindurch. Dann verdrängen wir den Sauerstoff mittelst Wasserstoff, worauf *N* bleibend geschlossen wird. Zugleich bestimmen wir die stündliche Veränderung des Calorimeters.¹⁾ In der Zwischenzeit treffen wir die Vorkehrungen zur Entzündung des Sauerstoffs, wobei wir uns einer Influenzelectrisirmaschine bedienen, deren Funken weniger Wärme entwickeln als Inductionsfunken. Die Pole der Influenzmaschine werden mit den in das Innere des Brenners führenden dünnen Platindrähten verbunden, deren Enden sich sehr nahe neben einander und nur wenig über der Ausflussöffnung des Sauerstoffs (*n*) befinden. — Sobald nun der Wechsel der Quecksilbernäpfchen erfolgt ist, setzen wir die Maschine in Thätigkeit und öffnen den Sauerstoffhahn (O_1). Durch eine Oeffnung des äusseren Eismantels beobachtet man alsbald an Stelle des violetten electrischen Lichtes einen gelblichen Schein,²⁾ zum Zeichen dafür, dass sich das unter etwas stärkerem Drucke ein-

1) Falls dieselbe nicht schon vorher mit genügender Zuverlässigkeit ermittelt wäre.

2) Bei näherer Betrachtung der Sauerstoffflamme zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung. Ausser dem kleinen inneren Flammenkern war noch eine grosse kugelförmige, rein blaue Flamme sichtbar, welche scheinbar von so geringer Temperatur war, dass selbst die hineinragenden feinen Platindrähtchen nicht ins Glühen geriethen. Mit der näheren Untersuchung dieser Erscheinung sind wir beschäftigt.

strömende Sauerstoffgas entzündet habe, worauf man die Thätigkeit der Maschine sogleich unterbricht.

Nach 2 bis 3 Stunden erreicht und verschliesst das condensirte, im Brenner sich ansammelnde Wasser die Ausströmungsöffnung des Sauerstoffs (*n*), worauf man den

Tabelle 2.

Zeit.			Gefäss (A).			Bemerkungen.	Gefäss (B).		
			Gewicht in Grammen.	Veränderungen			Gewicht in Grammen.	Veränderungen	
Tsg.	Stde.	Min.		im ganzen.	stünd- lich.	im ganzen.		stünd- lich.	
Jan. 13.	11h	45m				1. die Gase durch- geleitet. 3h 26m angezündet. 6h 12m erloschen.	35.5544	0.0163	0.00
"	3h	02m	35.4664	0.0028	—		35.5381		
"	3h	19m	35.4636				115.4513	74.4818	
"	6h	29m	" "	0.0636	—		40.9695		
"	6h	57m	35.4000				85.5380		
Jan. 14.	11h	42m				35.4957	0.0423	0.00	
Jan. 18.	10h	50m				2. die Gase durch- geleitet. 12h 12m angezündet. 3h 05m erloschen. 3h 45m entfernt.	35.2506	0.0105	0.00
"	11h	25m	35.7557	0.0186	—		35.2401		
"	12h	10m	35.7371				118.2550	81.7949	
"	3h	30m	" "	0.0299	—		36.4601		
"	4h	00m	35.7072				35.2401	0.0133	0.00
"	4h	30m					35.2268		
Jan. 20.	8h	45m				3. die Gase durch- geleitet. 10h 6m angezündet. 1h 10m erloschen. 2h 20m entfernt.	38.5225	0.0176	0.00
"	9h	45m	35.3319	0.0078	0.0156		38.5049		
"	10h	15m	35.3241				118.5878	81.6383	
"	1h	30m	" "	0.0422	—		36.9495		
"	2h	01m	35.2819				38.5049		
"	2h	31m					38.4975	0.0074	0.00
Jan. 24.	9h	38m	34.5373	0.0222	0.0233	4. 10h 36m entzündet. 1h 20m erloschen.	116.9854	81.1115	
"	10h	35m	34.5151				35.8789		
"	2h	20m	" "	0.0121	0.0242				
"	2h	50m	34.5030						
Jan. 26.	9h	08m				5. die Gase durch- geleitet. 10h 53m entzündet. 1h 35m erloschen.	35.2903	0.0273	0.00
"	10h	10m	34.1341	0.0172	0.0244		35.2630		
"	10h	52m	34.1169				115.3546	81.2921	
"	2h	44m	" "	0.0238	0.0238		94.0625		
"	3h	44m	34.0931						

Tabelle 3.

Laufende Nummer.	Wann?	Temperatur beim Schließen des Brenners.	Ergebniss der Wägung.	Während der Wägung.	
				Temperatur t	Barometerstand b
1.	Vor der Verbrennung	12°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7126$	12°	748Mm.
	Nach der Verbrennung	0°	$G + G_1 + G_h = G_2 + 3.9712 - G'_1$	12°	751 „
	Nach dem Trocknen	13°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7127$	13°	754 „
2.	V. d. Verbr.	13°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7122$	11.50°	759Mm.
	N. d. Verbr.	0°	$G + G_1 + G_h = G_2 + 4.0941 - G'_1$	12°	759 „
	N. d. Trockn.	12°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7122$	12°	760 „
3.	V. d. Verbr.	12°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7122$	12°	760Mm.
	N. d. Verbr.	0°	$G + G_1 + G_h = G_2 + 4.09074 - G'_1$	11°	762 „
	N. d. Trockn.	10°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7122$	10°	763 „
4.	V. d. Verbr.	10°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7121$	10°	761Mm.
	N. d. Verbr.	0°	$G + G_1 + G_h = G_2 + 4.0812 - G'_1$	11°	757 „
	N. d. Trockn.	11°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7120$	9.5°	755 „
5.	V. d. Verbr.	11°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7120$	9.5°	755Mm.
	N. d. Verbr.	0°	$G + G_1 + G_h = G_2 + 4.0837 - G'_1$	8°	753 „
	N. d. Trockn.	9°	$G_1 + G_1 = G_2 + 2.7121$	8.7°	763 „

G_1 bedeutet das Gewicht des leeren Brenners in der Luft,
 G_2 „ „ „ des Gegengewichtes „ „ „
 G_1 „ „ „ der im Brenner befindlichen Luftmenge,
 G_h „ „ „ des im Brenner befindlichen Wasserstoffs,
 G'_1 „ „ „ der durch 1 Grm. Messing verdrängten Luft,
 G „ „ „ der bei der Verbrennung entstehenden Wassermenge, auf den luftleeren Raum reducirt.

Sauerstoffhahn sogleich, und in einiger Zeit auch den Wasserstoffhahn absperirt. 30—40 Minuten später vertauschen wir das bei den Versuchen benutzte, grössere

Quecksilbernäpfchen mit einem kleineren und bestimmen in der darauf folgenden Zeit die stündliche Variation des Calorimeters. Alsdann wird der Brenner herausgenommen, sorgsam gereinigt und in verschlossenem Zustande gewogen. Endlich wird das gebildete Wasser¹⁾ entleert und der Brenner mittelst einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe in Verbindung mit einem Schwefelsäurerohr vollständig ausgetrocknet; der Brenner wird sodann, nachdem er mit atmosphärischer Luft gefüllt wurde und die Temperatur des Wagekastens angenommen hatte, noch einmal sorgfältig gewogen. Bei jedem unserer Versuche ergab sich das Gewicht des Brenners vor und nach dem Versuche fast genau gleich; der Unterschied betrug stets weniger als 0.0001 Grm. Die Wägungen wurden mit einer sehr empfindlichen Bosch'schen Wage ausgeführt. Als Gegengewicht wurde ein dem Brenner ähnliches Gefäss verwendet und das Gewicht durch wiederholtes Vertauschen ermittelt.

In Tabelle 2 und 3 (auf p. 374 u. p. 375) sind die Daten von 5 Bestimmungen angeführt. Tabelle 2 bezieht sich auf die Calorimeterbeobachtungen, während Tabelle 3 die Gewichtsbestimmungen des Brenners enthält.

6. Auf die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bezügliche Daten und Berechnungen.

Aus Tabelle 2 können wir, unter Berücksichtigung der stündlichen Veränderungen, entnehmen, wie gross die bei den einzelnen Versuchen eingesogene Quecksilbermenge (G_q) war.²⁾

1) Das Wasser zeigte stets eine schwach saure Reaction und wurde durch $BaCl_2$ merklich getrübt. Durch Parallelversuche mit stark verdünnter Schwefelsäure wurde festgestellt, dass der Gehalt an SO_3 höchstens 0.00001 bis 0.00002 des ganzen beträgt. Daraus kann man zugleich beurtheilen, wie viel SO_3 die Gasmasse bei der herrschenden Temperatur von 5–6° aufzunehmen im Stande ist.

2) Das Gewicht des Quecksilbers wurde weder hier noch bei der Bestimmung der Einheit auf den luftleeren Raum reducirt; denn es

Versuchsnummer.	1.	2.	3.	4.	5.
Zeit	3h 19m bis 6h 57m	12h 10m bis 4h 0m	10h 15m bis 2h 01m	10h 35m bis 2h 20m	10h 52m bis 2h 44m
G _q (Grm.)	74.5310	81.7368	81.6133	81.0227	81.1946

Tabelle 3 gibt die bei jedem Versuche entstandene Wassermenge. Zu diesem Zwecke subtrahiren wir den Mittelwerth der mit „vor der Verbrennung“ und „nach der Verbrennung“ bezeichneten Gleichungen von der zwischenliegenden Gleichung. Beispielsweise bei Nr. 1 wird $G_1 + G_1 = G_2 + 2.71265$ abgezogen von $G + G_1 + G_h = G_2 + 3.9712 - G'_1$.

Dabei ergibt sich das Gewicht des gebildeten Wassers, schon auf den luftleeren Raum reducirt, in der Form:

$$G = (3.9712 - 2.71265) + G_1 - G_h - G'_1.$$

Die in diese Gleichung zu setzenden resp. die daraus berechneten Werthe sind nun die folgenden:

Versuchsnummer.	1.	2.	3.	4.	5.
Erstes Glied	1.25855	1.38190	1.37851	1.36915	1.37165
G ₁	0.01245	0.01263	0.01271	0.01270	0.01276
G _h	0.00088	0.00089	0.00089	0.00089	0.00089
G' ₁	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014	0.00014
G	1.27008	1.39350	1.39022	1.38082	1.38348

Dividiren wir nun den Werth G_q mit dem zugehörigen Gewichte des Wasserstoffs, so ergibt sich:

$$\frac{G_q \cdot 17.96}{G \cdot 2}$$

als die Quecksilbermenge, welche der Verbrennung von 1 Grm.

ist der Einfluss der Luft an und für sich sehr klein, und dann bewirkt er auch keine Veränderung der Resultate, falls er als gleichbleibend betrachtet werden kann. Als Temperatur des Quecksilbers hat man immer 0° in Rechnung zu ziehen.

Wasserstoff entspricht. Durch Division dieses Werthes durch 0.015442 erhalten wir schliesslich die bei der Verbrennung der Gewichtseinheit Wasserstoff auftretende Wärmemenge in mittleren Calorien ausgedrückt.

Die so erhaltenen Werthe müssen im Princip noch eine Aenderung erfahren, weil die Verbrennung nicht bei normalem Drucke stattfand; sie müssen um diejenige Wärmemenge vermehrt werden, welche entsteht, wenn die Gewichtseinheit Wasserstoff enthaltendes Knallgas bei constanter Temperatur (0°) so weit zusammengedrückt wird, bis die Spannung von 760 Mm. auf b Mm. steigt, dem Druck, unter welchem die Verbrennung vor sich ging, welcher bei der Berechnung von G_h in Betracht gezogen wurde.

Diese Wärmemenge ergibt sich aus der Formel $M = A \cdot P_0 V_0 \cdot \log \text{nat} \frac{b}{760}$, in welcher $P_0 = 10333$ Kilgr., $A = \frac{1}{430}$ und V_0 das Volumen von 9 Kilgr. Knallgas im normalen Zustande bedeutet. Die folgende Zusammenstellung enthält die erzielten Resultate vor der Reduction (α) und nach derselben (β).

Versuchs-Nummer.		1.	2.	3.	4.	5.	Mittelwerth aus 1, 2, 4, 5.	
b Mm.		762	772	776	771	765		
Bei der Verbrennung von 1 Grm. Wasserstoff	eingesog. Hg-menge.	α	526.965	526.729	527.174	526.921	527.024	526.971
		β	526.980	526.829	527.303	527.010	527.064	
	entwickelte Wärmemenge.	α	34125.8	34110.4	34139.2	34122.9	34129.5	34126.1
		β	34126.8	34116.9	34147.6	34128.7	34132.1	

Wenn daher 1 Grm. Wasserstoff bei 0° und 760 Mm. Druck zu nullgradigem flüssigem Wasser verbrennt, so werden vom Eiscalorimeter 526.971 Grm. nullgradigen Quecksilbers eingesogen, was einer entwickelten Wärme von 34126.1 Grammc calorien (mittleren Werthes) entspricht.

Bei der Berechnung des Mittelwerthes wurde das Resultat des 3. Versuches nicht berücksichtigt, bei dem einige Ungenauigkeiten eingetreten waren. Bei dem 4.

und 5. Versuche war der Brenner mit einer innen geschwärzten Papier- resp. Stanniolhülle umgeben. Man ersieht aus den erlangten Zahlen, dass das Licht, welches das Flämmchen sichtbar macht, keinen bemerkbaren Wärmeeffect hat.

Will man nun die gefundenen Resultate mit anderen Versuchsergebnissen vergleichen, so muss man berücksichtigen, dass wir eine von der gebräuchlichen etwas abweichende Einheit angenommen haben und dass die meisten Beobachtungen nicht unter normalen Verhältnissen ausgeführt wurden.

Auf unsere Einheit bezieht sich das von Than uns persönlich mitgetheilte Resultat, nur dass die Bunsen'schen Zahlen zu Grunde gelegt wurden, welche von unseren etwas abweichen. Than verbrannte das Knallgas in verschlossenen Gefässen und fand für die Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei 0° und 760 Mm. Druck 33937 Calorien. Diese Zahl mit dem Verhältniss der Einheiten $\frac{0.01541}{0.01544}$ multiplicirt, gibt 33867, somit einen um 259 Einheiten kleineren Werth, während ein Unterschied von 403 Einheiten zu erwarten war. — Die übrigen Daten beziehen sich alle auf andere Einheiten. Ihre Umrechnung kann derzeit nicht mit Sicherheit geschehen, weil das Verhältniss der Einheiten zweifelhaft ist; ja man kann sogar behaupten, dass die bräuchliche Einheit, streng genommen, nur theoretisch festgestellt, in Wirklichkeit aber unbekannt ist. Denn in den meisten Fällen wurde die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen jenen Temperaturgrenzen als Einheit angenommen, welche das Calorimeter vor und nach dem Versuche zeigte; dieser Werth ist aber bis jetzt nicht genau bekannt. Er kann aus den Versuchen Regnault's nicht sicher ermittelt werden, denn diese beziehen sich auf Temperaturen zwischen 100° und 200° und leiden überdies an dem Mangel, dass die mittlere specifische Wärme des Wassers ungefähr zwischen 10° und 30° als Einheit behandelt wurde. Die

neueren Versuche aber führten zu ganz verschiedenen, fast ungläublichen Resultaten. Wir müssen uns deshalb mit einer angenäherten Umrechnung begnügen, was um so eher thunlich erscheint, als fast sämtliche bisherige Bestimmungen von Wärmemengen nicht so genau sind, dass ihre Reduction mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ angezeigt wäre.

Nach den Bestimmungen von Favre und Silbermann¹⁾ ist die Verbrennungswärme des Wasserstoffs im Mittel aus mehreren Versuchen 34462 Calorien. Die sich verbindenden Gase hatten eine Temperatur von 9°, der Druck war 760 Mm.; das gebildete Wasser müssen wir 6° warm annehmen, weil die zur Erwärmung von 6° auf 12° erforderliche Wärmemenge schon in Rechnung gezogen ist. Geschähe die Verbrennung bei 0°, so müsste man etwa um 8 Einheiten mehr erwarten als unter obigen Verhältnissen. Dividiren wir die so corrigirte Zahl durch $\frac{1.011}{1.0013}$ ²⁾, so erhalten wir als Resultat 34065, gemessen in Calorien mittlerer specifischer Wärme. Diese Zahl weicht nur um 61 Einheiten, also nahe um 0.002 des ganzen von unserem Werthe ab. Eine solche Uebereinstimmung war wohl kaum zu erwarten, da die einzelnen Bestimmungen von Favre und Silbermann viel grössere Unterschiede aufweisen.

Th. Andrews³⁾ fand beim Verbrennen des Wasserstoffs im geschlossenen Raume 33808 Calorien. Der Druck war 762 Mm., die Temperatur am Anfange des Versuches 20°, am Ende 22°. Da die Temperaturcorrection, welche allein Beachtung verdient, 95 Calorien ausmacht, so ist die auf normale Verhältnisse bezügliche Zahl 33903, was durch $\frac{1.011}{1.0046}$ getheilt mit Berücksichtigung der Stass'schen Atom-

1) Ann. d. Chim. (3) XXXIV. 1852.

2) Nach der Berechnung von Bosscha ist die specifische Wärme des Wassers $C_t = 1 + 0.00022t$, Pogg. Ann. Jubelbd. Nach Wüllner wäre sie noch grösser. Wied. Ann. I.

3) Pogg. Ann. LXXV. 1848.

gewichte 33613 mittlere Calorien ergibt. Jul. Thomsen¹⁾ hat bei 18° 34103 gefunden, was auf 0° reducirt 34208, und auf unsere Einheit bezogen 33971 ergibt. In der folgenden Tabelle sind die angeführten Resultate nach wachsenden Werthen zusammengestellt.

Beobachter.	Jahreszahl.	Verbrennungswärme des Wasserstoffs bei 0° und 760 Mm. bezogen auf die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°.
Andrews	1845	33613
Than	1877	33867
Thomsen	1872	33971
Favre und Silbermann	1845	34065
Schuller und Wartha	1877	34126

7. Berechnung des Wärmeäquivalentes der Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei der Vereinigung zu Wasser.

Um diejenige Wärmemenge bezeichnen zu können, welche einzig und allein von der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff herrührt, müssen von der die gesammte Verbrennungswärme anzeigenden Calorienzahl jene Wärmemengen abgesondert werden, welche Producte secundärer Vorgänge sind.

Zur leichteren Behandlung des Gegenstandes nehmen wir an, dass nicht nur die die Verbindung eingehenden Körper, sondern dass auch die Verbrennungsproducte vollkommene Gase seien und ausserdem, dass Volumen und Temperatur des Anfangs- und Endzustandes übereinstimmen. Diejenige Wärmemenge, die unter derartigen Umständen entwickelt oder absorbirt wird, kann als Maass der chemischen Energie betrachtet werden.²⁾ Es ist nämlich wahrscheinlich,³⁾

1) Pogg. Ann. CXLVIII.

2) Sie enthält noch die bei der Aenderung der Molecülzahl auftretende Wärmemenge, welche ungefähr 203 unserer Einheiten beträgt. Siehe Naumann, Thermochemie. p. 95.

3) Clausius Abhandlungen über die mech. Wärmetheorie. I. p.270.

dass im vollkommenen Gaszustand bei constantem Volumen während der Abkühlung einer Verbindung gerade so viel Wärme frei wird, als zur Erhitzung der Bestandtheile zwischen denselben Grenzen, nöthig ist; woraus wieder mit derselben Wahrscheinlichkeit folgt, dass — unter der Bedingung der gleichen Temperatur und des gleichen Volumens für den Anfangs- und Endzustand — jene Wärmemengen einander aufheben, welche bei der die Vereinigung begleitenden, vorübergehenden Temperaturerhöhung und der darauf folgenden Abkühlung verbraucht resp. erzeugt werden. Die äussere Arbeit ist ebenfalls verschwindend, da das Volumen constant bleibt; es bleibt daher nichts anderes, als die Wärmemenge, die durch den rein chemischen Vorgang entwickelt wurde. Wir gehen daher bei der Berechnung vom vollkommenen Gaszustande aus und benutzen dazu die aus den Versuchen Regnault's sich ergebenden Daten. Das Resultat kann der Unvollkommenheit der Zahlenresultate wegen nicht sehr genau genannt werden, verdient aber wohl mehr Vertrauen als die bisherigen.

Denken wir uns die Gewichtseinheit Wasserstoff und die zur Wasserbildung nothwendige Sauerstoffmenge bei 0° und 760 Mm. Druck. Erhitzen wir das Gemenge bei constantem Druck bis auf eine Temperatur, bei welcher der Wasserdampf sich schon wie ein vollkommenes Gas verhält, beispielsweise auf 225.86° C., und nennen wir die erforderliche Wärmemenge M_1 . Lassen wir nun die Gase sich verbinden und denken wir uns die dabei entwickelte Wärme E derart abgeleitet, dass Volumen und Temperatur wieder den ursprünglichen Werth erhalten. Der Druck wird dann nur $\frac{2}{3}$ des früheren sein und wenn wir denselben wieder herstellen wollen, so müssen wir Arbeit leisten, deren entsprechende Wärmemenge mit M_2 bezeichnet werden möge. Die letztere Wärmemenge muss natürlich abgeleitet werden, wenn anders die Temperatur constant bleiben soll. Zur Berechnung von M_2 dient die Formel:

$$M_2 = A \cdot P \cdot V \cdot \log \text{nat} \frac{P}{P_1},$$

in welcher $\frac{P}{P_1} = \frac{3}{2}$, $A = \frac{1}{425}$, $P = 10333$ und V das Volumen von 9 Kilgr. Knallgas bei 225.86° und 760 Mm. Druck bedeutet. Kühlen wir schliesslich den gebildeten Wasserdampf bei constantem Drucke auf 0° ab und bezeichnen die dabei abzuleitende Wärmemenge mit M_3 . Bei Zugrundelegung der Temperatur von 225.86° kann man mit Hülfe der Regnault'schen Zahlen¹⁾ den Werth von M_3 berechnen, da die Gewichtseinheit Wasserdampf von 225.86° auf 0° abgekühlt 700.43 Calorien abgibt. Das Endresultat der hier gedachten Umformungen wird dasselbe sein, wie wenn wir die nullgradigen Gase unter constantem Drucke verbunden und in nullgradiges Wasser verwandelt hätten.²⁾ Demnach ist:

$$34126.1 = -M_1 + E + M_2 + M_3.$$

Daher:

$$E = 34126.1 + M_1 - (M_2 + M_3).$$

In unserem Falle ist:

$$M_1 = \frac{1162.9}{1.011} = 1150.2,$$

$$M_2 = \frac{301.55}{1.011} = 298.2,$$

$$M_3 = \frac{6235.3}{1.011} = 6167.4,$$

daher:

$$E = 28810.7.$$

Dies ist die Wärmemenge, welche der Energiedifferenz zwischen dem Knallgase und Wasser in Gasform für die Gewichtseinheit des Wasserstoffs und die von uns vorge-schlagene Einheit äquivalent ist.

1) Mem. de l'Academie de Paris. XXVI. p. 175.

2) Vorausgesetzt dass kein merkbarer Arbeitsverlust infolge der Ausdehnung der Gefässwände eingetreten ist.

VII. *Apparat zur Demonstration des verschiedenen Wärmeleitungsvermögens der Gase;*
von A. Kundt.

Das verschiedene Wärmeleitungsvermögen der Gase kann man nach Grove und nach Bunsen (Gasometr. Methoden p. 265) zur Anschauung bringen, indem man gleichzeitig in mehreren mit verschiedenen Gasen gefüllten Glasgefässen durch einen und denselben galvanischen Strom genau gleiche Platindrähte zum Glühen bringt.

Nimmt man Wasserstoff, Luft und Kohlensäure, so kann man es durch geeignete Regulirung des galvanischen Stromes dahin bringen, dass der Platindraht im Wasserstoff beim Durchgang des Stromes dunkel bleibt, in der Luft dagegen roth, in der Kohlensäure weiss glüht.

Bei diesem Versuch wird den Drähten die Wärme durch Strahlung, Leitung und Fortführung infolge von Strömungen im Gase entzogen. Wie gross der durch Strömungen vermittelte Wärmeverlust im Vergleich zu dem durch Leitung fortgeführten Antheil ist, lässt sich schwer oder gar nicht übersehen; man würde freilich den Einfluss der Strömungen merklich vermindern können, ohne doch den durch Leitung übergeführten Betrag zu ändern, wenn man die Gase, in denen die glühenden Drähte sich befinden, bei einem Drucke von etwa 50–20 Mm. Quecksilber anwendete. Die durch die Strömungen übergeführte Wärme muss mit dem Druck abnehmen, während nach der Theorie und der Erfahrung die Leitung der Wärme unabhängig von demselben ist.

Ich habe, indem ich mich einer sehr einfachen, von A. W. Hofmann¹⁾ angegebenen Demonstrationsmethode bediene, für den Nachweis des verschiedenen Wärmeleitungsvermögens der Gase und der Unabhängigkeit vom

1) Ber. d. chem. Ges. 1869. p. 256.

Druck einen anderen Apparat construirt, der für Vorlesungen vielleicht deshalb einige Vorzüge vor der Grove-Bunsen'schen Methode hat, weil der Apparat sehr leicht und ohne irgend welche Vorbereitungen zu handhaben ist.

Um ein Glasrohr ab (Taf. V Fig. 3a) etwa 15 Mm. weit und 20 Ctm. lang, unten bei b geschlossen, ist bei c ein etwas weiteres Glasrohr cd geschmolzen. Das äussere Glasrohr steht vom inneren nur um circa 3 Mm. ab. Das Rohr cd hat bei e einen seitlichen Auslauf, es kann durch diesen mit Hilfe einer Quecksilberpumpe der Raum α zwischen beiden Röhren mit irgend einem Gas bei beliebigem Druck gefüllt werden. Nach der Füllung wird der Auslauf e vorsichtig zugeschmolzen.

Giesst man nun in das innere Rohr etwas Aether und taucht den Apparat in heisses Wasser (am besten nahe siedend) so wird die Wärme dem Aether einerseits durch Strahlung, sodann durch Strömung und durch Leitung des in dem Zwischenraum enthaltenen Gases zugeführt.

In dem engen Raume können sich beträchtliche Strömungen nicht bilden; die Strahlung ist, wenn das Gas nicht stark absorbiert, nicht merklich von der Natur des im Apparat befindlichen Gases abhängig. Eine verschieden schnelle Zufuhr von Wärme von aussen nach innen zu dem Aether kann mithin hauptsächlich nur durch das verschiedene Wärmeleitungsvermögen des im Apparat eingeschlossenen Gases bedingt sein. Die zugeführte Wärme bringt bald den Aether im inneren Rohr zum Sieden. Dies erkennt man daran, dass man den ausströmenden Aetherdampf bei a anzünden kann.

Nimmt man nun drei solcher Apparate, bei deren ersterem der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren mit Wasserstoff, beim zweiten mit Luft, beim dritten mit Kohlensäure gefüllt ist, befestigt sie neben einander, giesst in alle eine gleiche Portion Aether und taucht die 3 Apparate zusammen in siedendes Wasser, so kann man zuerst den Aether bei dem Wasserstoffapparat anzünden; man erhält bald eine grosse Flamme, erst später gibt der Luft-

apparat so viel Aetherdampf, dass derselbe angezündet werden kann, auch steht die Flamme an Grösse derjenigen des Wasserstoffapparates nach; und erst zuletzt erhält man bei dem Kohlensäureapparat eine kleine Flamme.

Nimmt man drei Apparate, von denen der eine mit Wasserstoff bei 760 Mm. gefüllt ist, der zweite mit Luft von Atmosphärendruck, der dritte mit Wasserstoff von etwa 10—50 Mm. Druck und taucht sie zusammen ein, so kann man den Aether bei beiden Wasserstoffapparaten fast gleichzeitig anzünden und erhält gleich hohe Flammen. Erst viel später erhält man bei Luft eine viel kleinere Flamme.

Es ist gut in den Aether einige Stückchen Platin zu werfen, um das stossweise Sieden desselben zu verhindern. Da ferner durch den brennenden Aether die Apparate bei *a* leicht springen, so ist es vortheilhaft, mit einem über *a* passenden weiten Kautschukschlauch ein mehrere Centimeter hohes Glasrohr von derselben Weite wie *a* aufzusetzen; springt dieses aufgesetzte Röhrchen, so kann es leicht durch ein neues ersetzt werden. — Die Apparate wurden mir von Geissler in Bonn angefertigt. — Die drei gleichzeitig einzutauchenden Apparate verbinde ich in der Art, wie es in Taf. V Fig. 3b gezeichnet ist, mit einander. Ueber die inneren Röhren sind die 3 Korke *k* geschoben. Durch diese sind 2 Drähte gesteckt, welche die drei Apparate zusammenhalten. Als Erwärmungsgefäss kann man sich eines Blechgefässes, wie in Taf. V Fig. 3b, oder auch einer viereckigen Glaswanne bedienen, wie sie für photographische Zwecke verwendet werden. In dieselbe giesst man siedendes Wasser und taucht dann die Apparate ein oder man bringt, was noch bequemer ist, das Wasser in der Wanne durch eingeleiteten Dampf zum Sieden und taucht dann ein.

In der Figur sind *m* die Kautschukschläuche, mittelst deren die oberen Glasröhren für die Flammen auf die Apparate aufgesetzt sind.

VIII. *Beobachtungen von Adolf Rosencranz über den Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung von Flüssigkeiten; mitgetheilt von Oskar Emil Meyer.*

I. Poiseuille's Versuche mit Wasser.

Die Versuche, welche Poiseuille¹⁾ über die Bewegung des Wassers in engen Röhren angestellt hat, bilden freilich das genaueste und zuverlässigste Mittel, den Werth des Reibungscoefficienten des Wassers zu bestimmen; doch besitzt die Formel, die Poiseuille aus der Gesammtheit seiner Beobachtungen abgeleitet hat, für diesen Zweck nicht die geeignetste Gestalt. Jene Formel bestimmt nämlich die Wassermenge, welche durch eine Röhre in einer Secunde hindurchfließt, durch ihr Gewicht. Dagegen führt die Theorie der Reibung zu einer Formel für das Volumen der ausgeflossenen Wassermasse. Dieser meistens unerhebliche Unterschied macht sich in unbequemer Weise fühlbar, wenn es sich darum handelt, den Werth des Reibungscoefficienten als Function der Temperatur, namentlich für höhere Wärmegrade zu berechnen, weil die Dichtigkeit und somit das Gewicht eines bestimmten Wasservolumens sich mit der Temperatur, und zwar nach einem keineswegs einfachen Gesetze, verändert. Ich habe deshalb aus den Poiseuille'schen Versuchen eine neue, von der bekannten etwas abweichende Formel hergeleitet, deren Begründung ich vorausschicken will.

2. Nach der Theorie der inneren Reibung wird das Volumen Flüssigkeit, welches in der Zeit t unter dem Drucke p durch eine Capillarröhre von der Länge L und dem Durchmesser D ausfließt, durch die Formel:

1) *Mém. des Sav. étrang. Paris.* IX. 1846; Auszug in *C. R.* XV. p. 1167. 1842; *Ann. d. chim. et phys.* (3) VII. p. 50. 1843; *Pogg. Ann.* LVIII. p. 424. 1843.

$$V = \frac{\pi}{27} \cdot \frac{p}{\eta} \frac{D^4}{L} t$$

angegeben, wenn η der Reibungscoefficient der Flüssigkeit ist. Hieraus erhalten wir das Gewicht durch Multiplication mit dem Gewichte der Volumeneinheit, welches gleich der Dichtigkeit ρ ist; demnach ist das in der Zeiteinheit, etwa in einer Secunde ausfliessende Gewicht Flüssigkeit:

$$Q = \frac{\pi}{27} \frac{\rho}{\eta} p \frac{D^4}{L}.$$

Aus Poiseuille's Versuchen ergibt sich für dieselbe Grösse der Werth:

$$Q = 1836.7 (1 + 0.03368 T + 0.0002210 T^2) \frac{P D^4}{L},$$

dessen Zahlenfactor Milligramm und Millimeter als gewählte Einheiten voraussetzt, während T die mit dem hunderttheiligen Thermometer gemessene Temperatur und P die durch eine Quecksilbersäule von 10^0 bestimmte Druckhöhe bedeutet. Da die letztere in einfachster Weise den Druck p , der in jener theoretischen Formel als Kraft aufgefasst ist, bestimmt, so genügt die Gleichsetzung beider Formeln, um den Werth des Verhältnisses $\frac{\eta}{\rho}$, welches man als Reibungsindex zu bezeichnen pflegt, in absolutem Maasse zu berechnen.

Wir bemerken also, dass Poiseuille's Formel nicht den eigentlichen Reibungscoefficienten η , sondern den Reibungsindex liefert, aus welchem wir durch Multiplication mit der Dichtigkeit ρ den Reibungscoefficienten selbst erhalten.

Nun aber hat Poiseuille ursprünglich gar nicht das ausgeflossene Wasser bei jedem einzelnen Versuche gewogen, sondern er hat die Zeit t beobachtet, welche vergeht, bis ein gewisses Volumen ausgeflossen ist; und er hat erst aus dieser durch Benutzung der anderweitig gemessenen Werthe der Dichtigkeit das Gewicht berechnet. Da somit in die Berechnung des Reibungscoefficienten eine unnöthige Weitläufigkeit gebracht ist, durch

welche die Genauigkeit nur leiden kann, so habe ich den geraderen Weg vorgezogen, dass ich aus den beobachteten Ausflusszeiten die Werthe des Reibungscoefficienten berechne und dann versucht habe, dieselben durch eine Interpolationsformel als Function der Temperatur darzustellen.

3. Ehe ich diese Rechnungen mittheile, möchte ich mir einige Bemerkungen über die Wahl der Einheiten gestatten, auf welche die berechneten Werthe des Coefficienten zu beziehen sind. Es herrscht in dieser Hinsicht nicht bei allen Physikern der gleiche Gebrauch. Dies ist um so mehr zu bedauern, als die auf verschiedene Einheiten bezogenen Werthe trotz ihrer verschiedenen Bedeutung wegen der Aehnlichkeit ihrer Ziffern sehr leicht zu Verwechslungen Anlass bieten können.

Die im Anfange dieser Abhandlung erwähnte Formel für das ausfliessende Volumen lässt unmittelbar erkennen, dass der Reibungscoefficient als eine einem Drucke äquivalente Grösse aufgefasst werden darf. Denn da V und das rechterhand vorkommende Verhältniss $D^4 : L$ Grössen gleicher räumlicher Dimensionen sind, so müssen auch p und η gleiche Maasse enthalten, und es muss der Zahlenwerth von η durch die Einheiten bestimmt sein, in welchen wir den Werth des Druckes einführen.

Das bequemste Verfahren bestände unbedingt darin, den Druck durch eine Wassersäule zu messen, deren Höhe ihrem Zahlenwerthe nach dem Gewichte in Grammen gleich ist, welches auf der Fläche eines Quadratcentimeters lastet. Man würde η in denselben Einheiten finden, wenn man in der theoretischen Formel den Druck p nach der Gleichung:

$$p = 13.577 \cdot P$$

durch die von Poiseuille gemessene Angabe P eines mit Quecksilber von 10^0 , also von dem specifischen Gewichte 13.577 gefüllten Manometers ersetzt.

Aber diese bequeme und daher häufig benutzte Art der Berechnung leidet erstens an dem Fehler, dass die

gewählte Einheit von der Lage des Beobachtungsortes abhängig ist; denn die Schwerkraft und somit der Druck, welchen ein Milligramm ausübt, ist mit dem Orte veränderlich. Die berechneten Zahlenwerthe der Reibung würden also streng genommen keine universelle Bedeutung beanspruchen dürfen, und insbesondere würden die Zahlen welche man aus Poiseuille's in Paris angestellten Beobachtungen auf diese Weise herleiten würde, für deutsche Beobachter nicht ganz ohne Fehler anwendbar sein.

Dazu kommt das wichtigere Bedenken, dass der Reibungscoefficient in aller Strenge gar kein Druck ist, wenn es auch wohl statthaft ist, ihn, wie wir gethan haben, als eine damit verwandte oder äquivalente Grösse aufzufassen. Denn, wenn wir in der oben angeführten Formel nicht bloß die räumlichen Dimensionen, sondern auch die Zeitmaasse berücksichtigen, so erkennen wir, dass die Formel nur dann homögen in ihren Gliedern sein kann, wenn η und p sich um einen mit der Wahl der Zeiteinheit veränderlichen Factor unterscheiden. Der Reibungscoefficient ist also kein Druck, sondern er enthält nur dieselben Längen- oder räumlichen Maasse.

Aus diesen Gründen ist es, wie ich auch in früheren Abhandlungen stets gethan, zu empfehlen, dass wir für Druck und Reibung absolute Einheiten einführen, indem wir die Formel für den Druck:

$$p = 13.577 \cdot Pg$$

durch Hinzufügung der beschleunigenden Kraft g der Schwere vervollständigen, für welche im vorliegenden Falle der für Paris geltende Werth:

$$g = 9.808 \text{ M.}$$

einzuführen ist. Da somit die Druckkraft p , von den Einheiten der specifischen Gewichte und der Zeit abgesehen, nur durch Längenmaasse bestimmt wird, so kann auch der aus der Rechnung hervorgehende Werth des Reibungscoefficienten nur von diesen, jedoch nicht mehr von der willkürlichen Wahl einer Kräfteinheit abhängen. Man

findet auf diese Weise η wie p ausgedrückt durch das Quadrat einer Länge.

Als Beispiele dieser verschiedenen Art der Berechnung, und zugleich des späteren Vergleiches wegen, führe ich einige ebenfalls aus der Poiseuille'schen hergeleitete Formeln für den Reibungsindex an. Helmholtz¹⁾ bezieht den Werth auf Quadratmillimeter und findet:

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{1.7780}{1 + 0.03368 T + 0.0002210 T^2};$$

dagegen gibt Stefan²⁾ die Formel:

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{0.00018168}{1 + 0.03368 T + 0.0002210 T^2},$$

welche η als einen auf die Fläche eines Quadratmillimeters ausgeübten Druck in Milligrammen angibt. Ersetzt man in beiden Formeln das Quadratmillimeter durch die Fläche eines Quadratcentimeters, so werden sie einander so nahe gleich, dass eine Verwechslung nahe liegt; nach Helmholtz wäre dann für $T = 0$:

$$\eta = 0.017780 \cdot \rho,$$

nach Stefan:

$$\eta = 0.018168 \cdot \rho.$$

Jedoch sind beide Werthe nicht genau gleich, sondern sie verhalten sich wie 981 : 1000.

Ich werde hier, wie in meinen früheren Abhandlungen, dem Beispiele von Helmholtz folgen und η auf das Quadrat einer Länge beziehen; jedoch wähle ich nicht das Quadratmillimeter, sondern das Quadratcentimeter zur Flächeneinheit. Dann stellen die Zahlen angenähert, strenger nach Division durch 0.981, η als Druck in Milligrammen auf ein Quadratcentimeter Fläche dar.

4. Zur Berechnung der in den folgenden Tabellen

1) Wien. Ber. XL. p. 654. 1860.

2) Wien. Ber. XLVI. p. 504. 1862. Stefan lässt den Factor ρ fort und begeht das zweite hier nicht berichtigte Versehen, die Temperatur des Quecksilbers im Manometer = 0° zu setzen.

Um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen, vereinige ich diese Werthe noch einmal zu folgender Zusammenstellung, in welcher dieselben, wo es nöthig war, durch lineare Interpolation auf gleiche Temperaturen reducirt sind.

<i>T</i>	Röhre <i>A.</i>	<i>C.</i>	<i>D.</i>	<i>E.</i>	Mittel.
0.5		0.017609		0.017654	0.017631
0.6	0.017429				17429
5.0	15146	15146	0.015151	15150	15148
6.0		14747			14747
10.0	13089	13088	13095	13096	13092
15.0	11431	11480	11470	11464	11461
20.0	10077	10083	10068	10094	10080
25.0	08954	08955	08971	08981	08965
30.0	08020	08028	08018	08034	08025
35.0	07222	07207	07195	07213	07209
40.0	06540	06536	06513	06538	06532
45.0	05943	05950	05953	05937	05946

5. Bildet man die Differenzen der Werthe von η für je 5° Temperaturunterschied und von diesen wieder die Differenzen, so überzeugt man sich durch die Regelmäßigkeit ihres Abnehmens leicht, dass η nicht eine Function zweiten oder dritten Grades von T sein kann. Verfährt man dagegen ebenso mit den reciproken Werthen, so findet man die zweiten Differenzen schon ziemlich genau constant, wonach zu erwarten steht, dass die von Poiseuille benutzte Formel auch jetzt in der Gestalt:

$$\frac{1}{\eta} = a + bT + cT^2$$

sich bewähren wird. Aus dem Mittelwerthe der zweiten Differenzen findet man:

$$5^2 \cdot c = \frac{1}{2} \cdot 0.6865;$$

unter Benutzung dieses Werthes erhält man, wiederum durch Bildung erster Differenzen, für b Werthe, welche sich höchstens um ± 0.2 von dem Mittelwerthe:

$$5b = 9.337$$

entfernen. Dies führt endlich zur Kenntniss von a ; die erhaltenen Werthe unterscheiden sich um nicht mehr als ± 0.2 von dem Mittelwerthe:

$$a = 56.335.$$

Hiernach ergibt sich, dass der Reibungscoefficient selbst sich durch die Formel:

$$\eta = \frac{0.01775}{1 + 0.03315 T + 0.0002437 T^2}$$

darstellen lassen muss. Die Richtigkeit dieser Erwartung wird durch die Zusammenstellung von folgenden, nach der Formel berechneten mit den beobachteten Werthen bewiesen.

T	beobachtet.	berechnet.	Unterschied.
0.5	0.017631	0.017461	+ 170
0.6	17429	17403	+ 26
5	15148	15148	0
6	14747	14699	+ 48
10	13092	13092	0
15	11461	11437	+ 24
20	10080	10083	- 3
25	08965	08961	+ 4
30	08025	08018	+ 7
35	07209	07219	- 10
40	06532	06536	- 4
45	05946	05946	0

Die Formel unterscheidet sich von derjenigen, welche Helmholtz aus der Poiseuille'schen hergeleitet hat, einerseits durch etwas andere Zahlenwerthe, andererseits durch das Fehlen der Grösse ρ , deren Werth bei 45° um etwa 1 Procent von 1 verschieden ist. Ich halte die neue Formel für besser begründet als die ältere, weil die Form der Function bei der gegebenen Herleitung nicht als willkürlich gewählt erscheint, während Poiseuille nur die 3 bei 5° , 25° und 45° angestellten Beobachtungen benutzt, um die Werthe der drei Coefficienten der ohne zwingenden Grund angenommenen Function zweiten Grades zu bestimmen.

Vielleicht ist es deshalb auch kein blosser Zufall, wenn die beiden im Nenner der neuen Formel vorkommenden Coefficienten in einer einfachen Beziehung zu einander stehen; die Formel lässt sich auch schreiben:

$$\eta = \frac{0.01775}{1 + 3 \cdot 0.01104 T + 2(0.01104 T)^2},$$

oder:

$$\eta = \frac{0.01775}{(1 + 0.01104 T)(1 + 2 \cdot 0.01104 T)}.$$

II. Rosencranz' Versuche mit Wasser.

6. Obwohl die Formel sich den Beobachtungen Poiseuille's sehr genau anschliesst, so darf sie doch noch nicht mit Sicherheit als Ausdruck eines erfahrungsmässig festgestellten wirklichen Naturgesetzes gelten; denn das Temperaturintervall, welches Poiseuille's Versuche umfassen, ist viel zu eng, als dass aus ihnen ein allgemeines Gesetz bewiesen werden könnte. Aus diesem Grunde hat der verstorbene Stud. Adolf Rosencranz¹⁾ im physikalischen Cabinet der Universität Breslau eine Reihe von Versuchen in der Absicht angestellt, die Reibungsconstante des Wassers bei Temperaturen über 45° zu bestimmen.

Zu diesen Versuchen, deren Resultate ich hier mittheilen will, diente ein dem Poiseuille'schen und auch dem Wiedemann'schen ähnlicher Apparat, welcher in zehnmal verkleinerter Grösse seinen wesentlichen Theilen nach in Taf. V Fig. 4 abgebildet ist. Das Wasser oder die Flüssigkeit, welche durch die Capillare *aa* ausfliessen soll, befindet sich zu Anfange des Versuches in dem Glasgefässe *b*, welches oben und unten mit je einer Marke, *c* und *d*, versehen ist. Dieses, aus einer Pipette von ungefähr 100 Cc. Inhalt bestehende Gefäss ist unten an ein horizontal liegendes Glasrohr angeschmolzen, in welches die Capillarröhre mittelst eines nicht geschwefelten Kautschukschlauches eingesteckt ist. Der ebenfalls angeschmol-

1) Geb. zu Rogasen, Prov. Posen, 1853 Febr. 11; gest. zu Breslau 1877 Febr. 14/15.

zene Glashahn *e* dient sowohl zur Entleerung, als auch zur Füllung des Apparats mit der zu prüfenden Flüssigkeit.

Der übrige Theil des Apparates hat theils den Zweck, den Druck zu reguliren, theils ihn zu messen. Mit dem Gefässe *b* steht eine Woulff'sche Flasche *f* in Verbindung, von welcher ein Glasrohr mit Hahn *g* und weiter ein Gummischlauch mit eingelegter Drahtspirale zu einer Luftpumpe führt. Letztere kann sowohl zur Verdünnung, als auch zur Verdichtung benutzt werden. Man pumpt Luft aus dem Apparate aus, wenn man ihn mit Flüssigkeit füllen will, welche man durch den Hahn *e* eintreten und in das Gefäss *b* bis in die zur Sicherheit angebrachte Kugel *h* ansteigen lässt; man pumpt Luft ein, wenn man die Flüssigkeit durch die Capillarröhre ausfliessen lassen will.

Der Druck im Apparate wird an dem Quecksilbermanometer *i* abgelesen, dessen Scala in Millimeter getheilt ist. Um zu erreichen, dass der Druck während der ganzen Dauer eines Versuches unverändert bleibe, dient das mit Quecksilber gefüllte Gefäss *k*, welches durch einen starkwandigen Kautschukschlauch mit der Woulff'schen Flasche verbunden ist. Wenn durch das Ausfliessen der Flüssigkeit der Druck abzunehmen beginnt, so zieht man das Gefäss *k*, welches äquilibrirt an einer über Rollen laufenden Schnur hängt, mittelst derselben in die Höhe; es fliesst dann aus dem Gefässe Quecksilber durch den Schlauch in die Flasche, wodurch der Druck in der letzteren wieder gesteigert wird. Durch diese Vorrichtung gelingt es leicht, den Druck völlig constant zu erhalten.

Die Aufgabe des Beobachters besteht ausserdem darin, die Zeit zu bestimmen, welche vergeht von dem Augenblicke, in welchem das Niveau der Flüssigkeit im Apparate bei der oberen Marke *c* steht, bis zu demjenigen, in welchem es bei der unteren *d* angekommen ist. Zur Zeitmessung diente eine Secunden schlagende Pendeluhr, welche unmittelbar neben dem Apparate stand.

Bei den verschiedenen Versuchen floss also immer dasselbe Volumen Flüssigkeit während der beobachteten

Zeit aus. Die Grösse desselben wurde durch vorausgegangene Beobachtungen bestimmt, indem das Gewicht und die Temperatur des Wassers gemessen wurde, welches den Raum zwischen den Marken füllte. Bei diesen Beobachtungen liess Rosencranz das Wasser natürlich durch den Hahn *e* ausfliessen. Es ergab sich aus mehreren übereinstimmenden Wägungen, dass der Raum zwischen den Marken 111.03 Grm. Wasser fasste.

Auch der Druck wurde bei allen Versuchen auf gleicher Höhe erhalten, und zwar zeigte das Manometer stets eine Druckhöhe von 593 Mm. Quecksilber. Da die Zimmertemperatur im Durchschnitt 18° betrug, so können wir die Dichtigkeit des Quecksilbers zu 13.415 annehmen und demnach die Druckhöhe einer Wassersäule von 795.6 Ctm. äquivalent setzen. Hierzu ist noch die mittlere Höhe des Wasserstandes im Ausflussgefässe hinzuzufügen, welche 9.0 Ctm. betrug, so dass die gesammte Druckhöhe 804.6 Ctm. ausmachte.

Die zu den Versuchen benutzte Capillarröhre war eine von denjenigen, welche schon zu meinen Beobachtungen über die Reibung der Luft gedient hatten, und zwar ein Stück der weitesten jener drei Röhren. Der Querschnitt derselben war gleich $0.001588 \square$ Ctm., während ihre Länge 77.2 Ctm. betrug.¹⁾ Da diese Röhre für Gase den Bedingungen des Poiseuille'schen Gesetzes genügte, so konnte kein Zweifel darüber aufkommen, dass sie auch für tropfbare Flüssigkeiten dieselben erfüllen werde.

7. Da durch die lange und enge Röhre das Wasser nur tropfenweise ausfloss, so war nach G. Hagen's²⁾ Erfahrungen eine Prüfung der Frage unerlässlich, ob der Strömung durch die capillare Spannung des am Ende der Röhre hängenden Tropfens ein merkbarer Gegendruck entgegengesetzt wurde. Rosencranz hat deshalb eine Reihe vergleichender Versuche angestellt; bei einigen der-

1) Pogg. Ann. CXLVIII. p. 36. 1873.

2) Abh. d. Berl. Ak. 1854.

selben fiel das aus der Röhre ausfliessende Wasser in einzelnen Tropfen ab, bei anderen war an die Capillare ein weites, ganz mit Wasser gefülltes Glasrohr angesetzt, welches mit seinem niedergebogenen Ende in Wasser eintauchte. Die Resultate der Versuche enthält folgende Tabelle, in welcher die gefundenen Werthe des Reibungscoefficienten den für die mittlere Versuchstemperatur nach der Poiseuille'schen Formel berechneten gegenübergestellt sind.

	Ausflusszeit.	Temp.	Reibungscoefficient.	Nach Poiseuille.
Ohne Ansatzrohr	21' 57.5"	12.35	0.01216	0.01227
Mit Ansatzrohr	22' 5"	12.05	1223	1235
	21' 34"	12.86	1195	1210
	21' 30"	13.02	1191	1205
Ohne Ansatzrohr	21' 35"	12.97	1195	1207

Obwohl die von Rosencranz erhaltenen Werthe durchweg etwas kleiner als die Poiseuille'schen sind, so lassen doch diese Zahlen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die in ihnen erkennbaren Schwankungen ihren alleinigen Grund in der Veränderlichkeit der Temperatur finden; dagegen übt die Art des Ausflusses nur einen verschwindend geringen Einfluss auf die Ausströmungszeit aus, und es darf der capillare Gegendruck der anhängenden Tropfen ausser Acht bleiben. Rosencranz liess deshalb bei den weiteren Versuchen die Tropfen frei herabfallen.

8. Um Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausführen zu können, wurde die Capillarröhre mit einer weiteren umgeben, durch welche während des Versuches fortwährend Wasser von der gewünschten Temperatur hindurchfloss. Constant wurde diese Temperatur dadurch erhalten, dass das Wasser aus zwei Gefässen von je ein Cubikfuss Grösse entnommen wurde, von welchen das eine kaltes, das andere heisses Wasser enthielt. Durch die Stellung der beiden Abflusshähne lässt sich die Strömung leicht so reguliren, dass jede beliebige Temperatur stundenlang unverändert erhalten wird.

Gemessen wurde die Temperatur durch zwei Thermometer T_1 und T_2 , von denen das erste sich neben der Capillare innerhalb der weiteren Röhre, also im äusseren Wasser befand; das zweite, welches im Inneren des Apparats befestigt war, bestimmte die Temperatur des Wassers vor dem Eintritt in die Capillare. Die Angaben beider sind in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Beobachtungen unter den Ueberschriften T_1 und T_2 neben einander aufgeführt.

Da bei der beschriebenen Einrichtung des Apparats nur die Capillare, nicht aber auch, wie bei Poiseuille's Versuchen, das Wassergefäss erwärmt wurde, so wird eine Verbesserung an der theoretischen Formel nöthig. Das in derselben vorkommende Volumen V des ausgeflossenen Wassers sollte nämlich bei der Temperatur T des Versuches gemessen sein; statt dessen ist bei gewöhnlicher Zimmertemperatur T_0 das Volumen V_0 durch die Wägung des Wassers im Gefässe bestimmt worden. Beide Volumina verhalten sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten:

$$V : V_0 = \rho_0 : \rho;$$

demnach lautet unsere Formel:

$$V_0 \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{\pi}{27} \frac{p}{\eta} \frac{D^4}{L} t,$$

und es ist in dieselbe für das Product $V_0 \rho_0$ der bei der Temperatur T_0 gewogene Inhalt des Gefässes von 111.03 Grm. einzusetzen. Bei der Berechnung des Werthes von ρ habe ich die Angabe T_1 des neben der Capillarröhre befindlichen Thermometers als maassgebend angenommen.

Streng genommen wäre noch eine zweite Temperaturcorrection anzubringen, welche bei der Einrichtung Poiseuille's ebenfalls unterbleiben kann. Es ist nämlich die Ausdehnung des Glases in den Grössen D^4 und L auf der rechten Seite der Gleichung zu berücksichtigen; doch kann diese Correction ihres geringen Betrages wegen unterbleiben.

9. Die Resultate der Versuche enthält die folgende Tabelle.

T_1°	T_2°	t''	φ .	η
42.01	42.8	694	0.9916	0.006356
42.84	42.0	683	0.9912	6253
42.90	42.9	677	0.9912	6198
43.02	42.7	683	0.9908	6250
51.15	51.25	596	0.9876	5437
50.28	50.5	605	0.9869	5515
50.29	50.6	606.5	0.9868	5528
59.80	57.3	543	0.9835	4933
60.71	58.7	533	0.9830	4839
61.73	58.3	523	0.9825	4748
71.40	56.6	473	0.9772	4269
69.71	61.5	485	0.9781	4381
80.06	60.8	445	0.9716	3993
77.81	62.5	449.5	0.9733	4041
89.4	68.5	387	0.9659	3453

Von den beobachteten Werthen T_1 und T_2 der Temperatur ist der erstere T_1 , welcher an dem neben der Capillaren in dem beide umgebenden Wasser liegenden Thermometer abgelesen wurde, ohne Zweifel als derjenige anzusehen, welcher am genauesten die Temperatur angibt, welche dem gemessenen Werthe η der Reibung entspricht. Allerdings tritt das Wasser mit der im Inneren des Apparats beobachteten Temperatur T_2 , oder mit einer etwas höheren, in die Capillarröhre ein; jedoch muss der feine Wasserfaden in derselben in sehr kurzer Zeit die Temperatur T_1 , auf welcher die Röhre erhalten wird, annehmen. Die wirkliche mittlere Temperatur des Versuches liegt also freilich wohl ein wenig unter dem Werthe von T_1 ; doch kann sie von dieser nur um eine sehr unbedeutende Grösse verschieden sein.

Wir nehmen daher T_1 als die richtige Temperatur des Versuches an; dann erkennen wir eine deutliche Abweichung der beobachteten Werthe von der aus Poiseuille's Versuchen berechneten Formel, nach welcher für

$T = 50^{\circ}$	$\eta = 0.005433$
60	4591
70	3932
80	3406

sein sollte. Die von Rosencranz beobachteten Werthe sind durchweg grösser ausgefallen.

Jene Formel scheint also für höhere Temperaturen nicht mehr zu gelten. Versucht man in derselben Weise, wie oben aus Poiseuille's, so jetzt aus Rosencranz' Versuchen eine ähnliche Formel mit anderen Coefficienten zu berechnen, so findet man, dass auch die Form der Function nicht mehr genügt; denn man erhält statt einer Function zweiten Grades eine solche vom ersten Grade, und zwar lässt sich η , wie die folgende Vergleichung lehrt, ziemlich gut durch die Formel:

$$\eta = \frac{0.01854}{1 + 0.04635 T}$$

als Function der Temperatur, also graphisch durch eine Hyperbel, darstellen; nur die bei sehr hohen Temperaturen angestellten Beobachtungen, welche mit grösseren Fehlern behaftet sind, weichen beträchtlicher von der Formel ab.

T	berechnet.	beobachtet.
42.01	0.006291	0.006356
42.84	6210	6253
42.90	6204	6198
43.02	6192	6250
51.15	5500	5437
50.28	5567	5515
50.29	5566	5528
59.80	4915	4933
60.71	4861	4839
61.73	4802	4748
71.40	4302	4269
69.71	4382	4381
80.06	3936	3993
77.81	4025	4041
89.4	3604	3453

Wenn wir hiernach den Schluss ziehen, dass das Poiseuille'sche Temperaturgesetz nur bis etwa 45° gilt, und dass bei höheren Wärmegraden ein anderes, nach welchem die Reibung weniger stark mit der Temperatur abnimmt, an die Stelle jenes tritt, so lässt sich hiergegen allerdings noch einwenden, dass bei den Rosencranz'schen Beobachtungen die Bestimmung der Temperatur, da dieselbe von beiden Thermometern verschieden angegeben wird, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet bleibt. Jedoch wird die Richtigkeit jenes Schlusses dadurch erhärtet, dass auch ältere Beobachtungen übereinstimmend ergeben, dass die Reibung des Wassers weniger stark mit der Temperatur abnimmt, als es nach der Poiseuille'schen Interpolationsformel zu erwarten wäre.

III. Vergleichung mit anderen Beobachtungen.

10. In erster Linie sind die Versuche, welche Graham¹⁾, ebenfalls nach Poiseuille's Methode, angestellt hat, zu nennen, weil dieselben bis zu der Temperatur von 70° hinaufreichen. Wir müssen freilich leider darauf verzichten, aus denselben die absoluten Werthe der Reibung abzuleiten; denn, obgleich alle dazu erforderlichen Zahlen angegeben sind, so lassen die Resultate der Rechnung die sonst bei Graham stets gewohnte Uebereinstimmung in einem solchen Maasse vermissen, dass auf Fehler in den Angaben der Dimensionen, entweder der Röhren oder der Ausflussgefäße, geschlossen werden muss. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Möglichkeit, aus einer Reihe von Beobachtungen, welche alle mit demselben Apparate und besonders mit derselben Röhre ausgeführt sind, das Gesetz herzuleiten, nach welchem die Reibung mit steigender Temperatur abnimmt.

Dieses Gesetz ist unmittelbar aus den Zahlen zu entnehmen, welche Graham in der am Schlusse seiner Ab-

1) Philos. transactions for 1861, CLI. p. 373; Graham's chemical and physical researches, Edinb. 1876, p. 600; Liebig's Ann. CXXIII. p. 90. 1862.

handlung stehenden Tabelle XIV zusammengestellt hat, um die Zunahme der Ausflussgeschwindigkeit mit der Temperatur zu erläutern. Die hier folgende Tabelle enthält die von Graham mittelst zweier verschiedener Röhren gewonnenen Resultate, verglichen mit den nach Poiseuille's und nach Rosencranz' Formel berechneten Werthen der Function, welche im Nenner derselben steht.

T	Graham.		Poiseuille's	Rosencranz'
	Röhre D .	Röhre E .	Formel.	Formel.
0	1	1	1	1
5	1.186	1.179	1.172	1.232
10	1.359	1.372	1.356	1.463
15	1.576	1.571	1.552	1.695
20	1.787	1.784	1.760	1.927
25	2.019	1.979	1.981	2.159
30	2.237	2.192	2.214	2.390
35	2.485	2.431	2.459	2.622
40	2.711	2.706	2.716	2.854
45	2.953	2.946	2.985	3.086
50	3.218	3.226	3.267	3.317
55	3.498	3.429	3.560	3.549
60	3.684	3.719	3.866	3.781
65	3.925	4.072	4.184	4.013
70	4.200	4.312	4.515	4.244.

Man erkennt, dass Poiseuille's Formel zu grosse Werthe der Geschwindigkeit für hohe Temperaturen liefert; für diese genügt das Rosencranz'sche hyperbolische Gesetz vortrefflich, während es andererseits für niedrige Temperaturen zu grosse Werthe ergibt.

11. Dasselbe ergeben die bis 50° ausgedehnten Beobachtungen von Ludwig Reilstab¹⁾, welche mit den Graham'schen sehr genau übereinstimmen, während sie für höhere Temperaturen eine grössere Reibung ergeben, als sie nach Poiseuille's Formel berechnet wird; des-

1) Ueber die Transpiration homologer Flüssigkeiten. Inauguraldissertation. Bonn 1868.

gleichen die Versuche von Adolf Sprung,¹⁾ deren Resultate in folgender Tabelle mit den nach der Poiseuille'schen Formel berechneten zusammengestellt sind; die Einheiten dieser Zahlen sind nicht die der früheren, sondern Milligramm und Quadratcentimeter.

<i>T</i>	Sprung.	Poiseuille.
0	0.01814	0.01810
5	1540	1544
10	1327	1335
15	1158	1166
20	1021	1028
25	0915	0914
30	0819	0818
35	0739	0736
40	0672	0666
45	0616	0606
50	0567	0554

Da also auch bei diesen Beobachtungen dieselbe Abweichung bei höheren Temperaturen hervortritt²⁾, so dürfen wir als festgestellt ansehen, dass das in der Poiseuille'schen Formel enthaltene Temperaturgesetz nur den Werth einer Interpolationsformel besitzt, deren Gültigkeit bei etwa 40° aufhört, und dass für höhere Wärmegrade das wahre Gesetz sich dem einfacheren nähert, welches graphisch durch eine Hyperbel darstellbar ist.

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 1. 1876.

2) Ich könnte endlich noch meine eigenen, nach Coulomb's Schwingungsmethode angestellten Beobachtungen (Pogg. Ann. CXIII. p. 399. 1861) anführen. Diese Versuche, welche zu 33.7° hinaufreichen, weichen in demselben Sinne, wie die hier angeführten, von der Poiseuille'schen Formel ab, während sie der Rosencranz'schen gut folgen. Doch sind wegen der geringeren Genauigkeit der Beobachtungsmethode die Zahlen nicht sicher genug bestimmt, um neben den erwähnten ins Gewicht zu fallen.

Die nach der gleichen Methode von Grotrian (Pogg. Ann. CLVII. p 242. 1876) ausgeführten Versuche haben noch grössere, mit der Temperatur stärker abnehmende Werthe ergeben.

IV. Rosencranz' Versuche mit Glycerin.

12. Ausser Wasser hat Rosencranz auch andere Flüssigkeiten zu Versuchen benutzt, doch sind von diesen nur die mit Glycerin angestellten Beobachtungsreihen vollendet worden. Indem ich die Resultate dieser Beobachtungen hier mittheile, beschränke ich mich darauf, einfach die unmittelbar beobachteten Werthe der Ausflusszeiten anzugeben; denn da das benutzte Glycerin nicht auf seine Reinheit oder auf seinen Wassergehalt geprüft worden ist, so wäre es verlorene Mühe, die Werthe des Reibungscoefficienten in absolutem Maasse zu berechnen.

Da reines Glycerin zu dickflüssig ist, um sich durch enge Capillarröhren hindurchpressen zu lassen, so wurden zu den Versuchen Mischungen von Glycerin und Wasser benutzt, welche 10, 30 und 50 Procent Glycerin enthielten. Die beobachteten Werthe der Ausflusszeiten lassen sich, wie die folgenden tabellarischen Zusammenstellungen zeigen, ziemlich genau durch folgende Formeln darstellen:

1) für die 10% enthaltende Mischung:

$$t = \frac{56650}{T + 20.7};$$

2) für die 30% enthaltende Mischung

$$t = \frac{77716}{T + 11.9},$$

während die früher erwähnten, mit Wasser angestellten Beobachtungen angenähert der Formel:

$$t = \frac{44452}{T + 21.5}$$

folgen, welche ich zum Vergleiche hinzufüge.

Temp. T°	10% Glycerin.		Temp. T°	10% Glycerin.	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
9.9	1838	1854"	17.87	1470	1469
12.2	1716	1721	17.9	1467	1468
12.5	1709		22.55	1271	1301
12.7	1703	1698	23.1	1267	1293
14.05	1634	1630	23.25	1278	1289
17.5	1487	1485	35.0	1003	1017
17.6	1480	1479	46.25	840	846
17.75	1474	1474			

30% Glycerin.			50% Glycerin.	
Temp.	Ausflusszeit t' .		Temp.	Ausflusszeit t' .
T°	beob.	berechn.	T°	beob.
12.15	3233	3233	16.1	5873
13.1	3112	3113	16.7	6020
13.4	3078	3073	18.7	5410
16.1	2813	2778	18.7	5490
18.45	2591	2575	19.3	5213
18.52	2580	2556	19.5	5176
18.6	2569	2550	20.0	5121
23.6	2193	2188	21.05	5082
23.9	2176	2174		
24.4	2141	2141		

Breslau, im September 1877.

IX. Ueber eine Methode zur Untersuchung der gleitenden Reibung fester Körper; von E. Warburg und v. Babo.

Die Gesetze der gleitenden Reibung fester Körper sind von Coulomb und seinen Nachfolgern erschlossen worden aus der Verzögerung, welche die Reibung in einem festen Körper hervorbringt, der über einen anderen hingleitet.

Versuche über diese Kraft sind bisher wohl vorzugsweise mit Rücksicht auf die Erfordernisse der Technik angestellt worden. Die hier mitzutheilenden Versuche wurden im Gegentheil nur unternommen, um die Entstehungsweise der genannten Kraft aufzuhellen. Denselben Zweck verfolgt auch eine Arbeit von Landsberg.¹⁾ Von dem erwähnten Gesichtspunkte aus war vor Allem darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Beschaffenheit der reibenden Oberflächen möglichst gut bekannt wäre. Es wurden daher die Oberflächen gut polirter optischer Gläser als reibende Flächen genommen, deren Beschaffenheit durch optische Methoden geprüft werden kann.

1) Pogg. Ann. CXXI. p. 283—306.

Denkt man sich eine convexe Linse auf ein Planglas gelegt und um den Mittelpunkt der Berührungsstelle in Rotation versetzt, so kann man das Gebiet, auf welchem die Berührung der Flächen Statt hat, mittels der sich bildenden Newton'schen Ringe beobachten und gleichzeitig die Reibung aus der Verzögerung der Rotation beurtheilen. Lässt man auf die Linse ein passendes Directionsmoment wirken, so wird sie eine bestimmte Gleichgewichtslage annehmen und, aus dieser herausgedreht, pendelartige Schwingungen um dieselbe ausführen. Ist dabei die Reibung auf der Unterlage die einzige dämpfende Kraft und, wie es nach Coulomb sein soll, unabhängig von der Geschwindigkeit, so müssen die aufeinanderfolgenden Amplituden in arithmetischer Reihe abnehmen und die Abnahme des Schwingungsbogens für eine Halbschwingung gibt unmittelbar den doppelten Werth des dämpfenden Momentes der Reibung an in Theilen des Directionsmomentes, welches die Schwingungen der Linse unterhält.

Derartige Versuche haben nun innerhalb weiter Grenzen der Schwingungsdauern und für verschiedene Werthe der Belastung ergeben, dass in der That auch hier der grösste Theil der Reibung eine von der Geschwindigkeit unabhängige Kraft ist.

Soweit aber das der Fall ist, muss man schliessen, dass dieselbe auch bei den bestpolirten Oberflächen herührt von Unebenheiten der Oberfläche, welche, wenn auch ausserordentlich klein, dennoch, wie aus dem Verfahren beim Poliren hervorgeht,¹⁾ jedenfalls vorhanden sind. Dürfte man nämlich die Oberflächen der sich berührenden Körper als mathematische Kugelflächen ansehen, so könnte die Molecularattraction die Reibung nicht erklären, wenn man jene als von der Geschwindigkeit unabhängig ansieht; und wäre die genannte Kraft von der relativen Geschwin-

1) Hugo Schröder. Ueber die Structur geschliffener und polirter Oberflächen. Beilage z. Tageblatt der 49. Versammlung deutscher Naturforscher in Hamburg. p. 75.

digkeit abhängig, so könnte die Reibung keine constante Kraft sein, unabhängig von der Geschwindigkeit.

Rührte ferner die Reibung von einer zwischen den Körpern befindlichen Schicht her (Luft, condensirte Flüssigkeitshaut), die als im flüssigen Zustande befindlich zu betrachten wäre, oder würde auch nur die Wirkung der beiden Körper auf einander vermittelt durch die Reibung einer solchen Schicht, so müsste der Betrag der Reibung an jeder Stelle proportional sein der relativen Geschwindigkeit, mit welcher die Körper über einander hingleiten.

Wenn indessen die Oberflächen der Körper von kleinen Unebenheiten bedeckt sind, so kann man sich mit Coulomb¹⁾ vorstellen, dass bei der Bewegung in dem einen Sinne jene Unebenheiten nach der einen Seite und bei der Bewegung in dem anderen Sinne nach der anderen Seite hin gebogen werden. Hieraus kann nun eine von der Geschwindigkeit unabhängige Kraft resultiren, deren Quelle danach in den Kräften der Elasticität zu suchen ist.

Für eine Quarzlinse von 29 Mm. Krümmungshalbmesser, welche, nebst Fassung 87 Grm. wiegend, auf eine Glasplatte aufgelegt wurde, war das dämpfende Moment der Reibung gleich dem Drehungsmoment, welches das Gewicht von 16 Mgrm. an einem Hebelarme von 1 Ctm. ausübt, mehrere tausendmal grösser, als das Moment, welches durch die Reibung einer Flüssigkeit, wie Luft und Wasser, zwischen den Flächen hervorgebracht werden könnte.

Der zu den Versuchen benutzte Apparat besteht aus drei Haupttheilen:

1. Einem festen verticalen Halter (in der Figur nicht sichtbar) mit einer Drahtklemme k (desgl.) und dem horizontalen Arme C , an welchem die Glasplatte g , das Reflexionsprisma r und die Glasscheibe γ angebracht sind. (Taf. V Fig. 5a. und 5c.).

2. Dem äusseren System (Taf. V Fig. 5a. u. 5b.) zusammengesetzt aus dem Messingdraht D (von welchem

1) Mém. des savants étrang. X. p. 254—259. Paris 1785.

Fig. 5 a. nur der untere Theil sichtbar) mit dem Messingring R (Fig. 5 a. der Deutlichkeit halber durchbrochen gezeichnet), den beiden losen Bügeln b an den verticalen Zapfen z , dem Planspiegel p und dem kleinen Magneten m .

3. Dem inneren System (Taf. V Fig. 5 a., 5 b. u. 5 c.), welches die Quarzlinse l in der Messingfassung M mit den beiden Fortsätzen f und den Spitzen s enthält.

In der Drahtklemme k ist das eine Ende des Messingdrahtes D befestigt, an dem anderen Ende dieses Drahtes hängt der Messingring R des äusseren Systems, welcher mittels des kleinen Magneten m in Torsionsschwingungen versetzt werden kann. Die Amplituden dieser Schwingungen werden mittelst Scala und Fernrohr an dem kleinen Spiegel p beobachtet.

Nachdem die Glasplatte g und die Linse l sorgfältig gereinigt sind, wird das innere System in das äussere eingeführt und die Linse mit der zu benutzenden Seite auf die Glasplatte g gelegt. Diese ruht auf der horizontalen Kathetenfläche des rechtwinkligen Reflexionsprismas r , durch zwei kleine Glasklötzchen von demselben getrennt. Auf die verticale Kathetenfläche dieses Prismas ist ein horizontales Mikroskop gerichtet, das auf die Berührungsstelle zwischen Linse und Platte eingestellt ist. Zur Hervorbringung der Newton'schen Ringe an dieser Stelle ist die verticale unbelegte Glasplatte γ ungefähr 45° gegen die Axe des Mikroskops geneigt, zwischen diesem und dem Reflexionsprisma befestigt; wird dann eine Lichtquelle seitlich passend angebracht, so erscheinen die Newton'schen Ringe im reflectirten Licht im Gesichtsfeld des Mikroskops. Diese Ringe dienen dazu, die Auflagestelle kenntlich zu machen, die Distanz und Gestalt der Flächen an dieser Stelle zu beurtheilen, kleine fremde Theilchen zu erkennen, die etwa zwischen den Flächen vorhanden sind, und endlich um zu controliren, dass die Bewegung der Linse wirklich eine Rotation um einen festen Punkt ist.

Es wird nun durch die losen Bügel b die Verbindung zwischen dem äusseren und inneren System hergestellt. Diese Bügel sind an beiden Enden durchlöchert und an dem einen Ende lose auf die verticalen Zapfen z des äusseren Systems geschoben, an welchen sie durch von unten angeschraubte glatte Knöpfe gehalten werden. Die anderen durchlöcherten Enden werden über die Spitzen s geschoben, über welche vorher eine Glasperle gesteckt ist. Die Bügel b sind gleich lang; der Auflagepunkt der Linse liegt in der durch s, s gelegten Verticalalebene und ist von den beiden Spitzen s gleich weit entfernt. Wenn daher bewirkt wird, dass die Drehungsaxe des für sich schwingenden äusseren Systems die Verbindungslinie der Zapfen z halbirt und dass dieselbe durch den Auflagepunkt der Linse geht, so können die beiden Systeme zusammen wie ein starrer Körper schwingen; dabei ruht das innere System mit seinem ganzen Gewicht auf der geriebenen Glasplatte g . Um die genannte Bedingung herzustellen, wird vor Einsetzung des inneren Systems zwischen die verticalen Zapfen z ein Blechstreifen gebracht, welcher in der Mitte eine Marke besitzt. Auf diese wird das Mikroskop eingestellt und nun so lange an dem Ringe R geändert, bis die Marke beim Schwingen feststeht; der Platz P der Marke im Gesichtsfeld des Mikroskops wird an dem Ocularmikrometer abgelesen, der Blechstreifen herausgenommen und nun das innere System so aufgelegt, dass das Centrum der Ringe auf P fällt.

Sei nun:

T das Trägheitsmoment des ganzen Systems rücksichtlich der Drehungsaxe;

φ der Bogen, um welchen das System zur Zeit t aus der Gleichgewichtslage herausgedreht ist; c^2 der absolute Werth des Momentes der Reibung zwischen Linse und Platte;

$-b^2$ das Moment der übrigen dämpfenden Kräfte (Luftreibung, Drahtdämpfung) für die Einheit der Winkelgeschwindigkeit;

D^2 das Torsionsmoment des Drahtes.

Zur Zeit Null sei φ negativ, $\frac{d\varphi}{dt} = 0$ und φ_1 der absolute Werth von φ . Ist dann $\varphi_1 \cdot D^2 < c^2$, so bleibt das System in Ruhe. Ist aber $\varphi_1 \cdot D^2 > c^2$, so gilt, während das System von der negativen zur positiven Seite schwingt die Gleichung:

$$T \cdot \frac{d^2\varphi}{dt^2} + b^2 \cdot \frac{d\varphi}{dt} + D^2 \cdot \varphi + c^2 = 0.$$

Daraus, indem die genannten Anfangsbedingungen gleich eingeführt werden:

$$\varphi = \frac{-\varphi_1 + \frac{c^2}{D^2}}{\sin \vartheta} \cdot e^{-\varepsilon t} \sin(nt + \vartheta) - \frac{c^2}{D^2},$$

$$\text{wo:} \quad n^2 = \frac{D^2}{T} \quad \text{tg } \vartheta = \frac{\varepsilon}{n}$$

$$\varepsilon = \frac{b^2}{2T} \quad 0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}.$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d\varphi}{dt} \text{ wird wieder Null zur Zeit } t_2 = \frac{T}{2} \\ n \cdot T = 2\pi \end{array} \right\} \text{wobei } \sin(nt_2 + \vartheta) = -\sin \vartheta.$$

Der t_2 entsprechende Werth von φ ist, wenn wir $e^{-\frac{\varepsilon T}{2}} = \lambda$ setzen:

$$\left(\varphi_1 - \frac{c^2}{D^2} \right) \cdot \lambda - \frac{c^2}{D^2}.$$

Ist jetzt $\varphi_1 \cdot \lambda < \frac{c^2}{D^2} (1 + \lambda)$, so bleibt das System auf der negativen Seite liegen; wir nehmen an, dass es auf die positive Seite übergehe und bezeichnen durch φ_2 den t_2 entsprechenden absoluten Werth von φ , dann ist:

$$\varphi_2 = \varphi_1 \cdot \lambda - \frac{c^2}{D^2} (1 + \lambda).$$

φ_3 entsteht aus φ_2 , wie φ_2 aus φ_1 , und man hat daher, so lange das System schwingt, wenn noch:

$$\frac{c^2}{D^2} (1 + \lambda) = F$$

gesetzt wird:

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= \lambda \cdot \varphi_1 - F \\ \varphi_3 &= \lambda \cdot \varphi_2 - F \\ &\dots \dots \dots \\ \varphi_n &= \lambda \cdot \varphi_{n-1} - F.\end{aligned}$$

Multiplicirt man die Gleichungen der Reihe nach mit $\lambda^{n-1}, \lambda^{n-2} \dots \lambda$ und addirt, so findet man:

$$\lambda \cdot \varphi_n = \lambda^n \cdot \varphi_1 - F(\lambda + \lambda^2 + \dots + \lambda^{n-1}) \quad \text{oder:}$$

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda^{n-1} \cdot \varphi_1 - \varphi_n = F \cdot \frac{\lambda^{n-1} - 1}{\lambda - 1} \\ \frac{c^2}{D^2} (1 + \lambda) = F. \end{array} \right.$$

für $\lambda = 1$, d. h. $b^2 = 0$:

$$\varphi_1 - \varphi_n = 2(n-1) \cdot \frac{c^2}{D^2},$$

und daraus folgt, dass, wenn die Reibung zwischen Linse und Platte allein wirksam wäre, die aufeinanderfolgenden Amplituden eine abnehmende arithmetische Reihe bilden würden.

Um λ zu bestimmen, wurde das innere System mittels des Hakens *h* (Tafel V Fig. 5a) an dem äusseren System aufgehängt, so dass die Linse nicht auf der Platte ruhte. Die Schwingungen wurden jetzt gedämpft durch Draht- und Luftreibung. Die erstere nimmt, wie schon Streintz¹⁾ gefunden hat, bei grösseren Amplituden mit wachsender Amplitude zu, und demgemäss ergab sich auch λ bei grösseren Amplituden mehr von 1 verschieden als bei kleineren.

Die meisten der mitzutheilenden Versuche wurden mit einer biconvexen Quarzlinse angestellt. Es betragen die Krümmungshalbmesser ihrer beiden Kugelflächen 29 Mm. und 79 Mm. Die Platte *g* war eine planparallele Glasplatte, die Gläser von Steinheil angefertigt. Zur Beurtheilung der Güte der Politur solcher Gläser diene die Angabe, dass eine derartige Linse von 1500 Mm. Krümmungshalbmesser auf eine ebensolche Quarz- oder Glasplatte unter mässigem Druck aufgelegt, nachdem die Gläser trocken abgerieben worden sind, die Erscheinung des Anspringens zeigt.

1) Pogg. Ann. CLIII. p. 387.

Das innere System wog bei den folgenden Versuchen 87 Grm. Bei diesem Druck war die Mitte der Newton'schen Ringe im weissen Licht gebildet von einem nahezu gleichförmig schwarzen Kreise, der am Rande scharf in das Weiss erster Ordnung absetzte. Der Durchmesser dieses Kreises betrug nach mikroskopischer Messung 0.022 Ctm. Legt man die Linse unbelastet auf die Glasplatte, so ist die Mitte der Newton'schen Ringe schwarz und man erhält einen allmählichen Uebergang in das Weiss erster Ordnung. Aus dem Verhalten, welches die belastete Linse bei den Reibungsversuchen zeigt, ist zu schliessen, dass bei der angewandten Belastung die Gläser an der Berührungsstelle eine merkliche Zusammendrückung erleiden, was auch nach dem Elasticitätscoefficienten des Glases erwartet werden konnte.

Wir theilen zunächst einen Versuch vollständig mit. Der Abstand des Spiegels von der Scala betrug 557 Mm. Die erste Columne enthält die nach dem Tangentengesetz reducirten Werthe der doppelten Amplituden ausgedrückt in Theilen des mit dem Halbmesser 2×557 beschriebenen Kreises und zwar folgen in der oben gebrauchten Bezeichnung aufeinander $\varphi_1, \varphi_{21}, \varphi_{41}$ etc. ($n=21$). Um die Werthe von φ zu erhalten ausgedrückt in Theilen des mit dem Halbmesser 1 beschriebenen Kreises, sind die Zahlen dieser Columne durch 2×557 zu dividiren.

Krümmungshalbmesser der reibenden Linsenfläche:

$$R = 29 \text{ Mm.}$$

Gewicht des inneren Systems: $P = 87$ Grm.

Schwingungsdauer: $\tau = 5.58''$.

φ	$\log \lambda$	$\varphi \cdot \lambda^{n-1}$	$F \cdot \frac{\lambda^{n-1}-1}{\lambda-1}$	$\frac{\lambda^{n-1}-1}{\lambda-1}$	F
270.6	0.000577	263.5	49.8	19.74	2.52
213.7	536	208.0	47.7	19.77	2.41
160.3	500	156.7	46.8	19.79	2.36
109.9	„	107.4	43.6	„	2.20
63.8	„	62.3	43.5	„	2.20
19.8	„				

Wäre die Reibung eine genau constante Kraft, so müssten die Werthe von F in der letzten Columnne constant sein (da nämlich λ von 1 sehr wenig verschieden ist, so darf $F = 2 \cdot \frac{c^2}{D^2}$ gesetzt werden). Die genannten Werthe zeigen indess eine kleine Abnahme mit abnehmender Amplitude, so dass die Reibung langsam mit der Geschwindigkeit wächst.

Wenn man aus verschiedenen Versuchen übereinstimmende Werthe von F erhalten will, so ist es durchaus nöthig, die Gläser jedesmal in derselben Weise zu behandeln. Nach vielen Versuchen haben wir das Verfahren eingeschlagen, die Gläser in destillirtem Wasser aufzubewahren und sie vor dem Gebrauch mit einem reinen leinenen Tuche sorgfältig trocken zu reiben. Lässt man die Gläser auf einander liegen, so zeigt sich gewöhnlich ein langsames Ansteigen der Reibung. Wir geben in der folgenden Tabelle die Werthe von F in den Einheiten der vorigen Tabelle, hergeleitet aus verschiedenen Versuchen mit denselben Gläsern, die in der beschriebenen Weise behandelt waren. Die anfängliche Winkelelongation betrug etwa 14° .

Die Flächen frisch geputzt.		Nach 2 Stunden, indem die Flächen auf einander liegen blieben.		Die Flächen frisch ge- putzt.	Nach 1 Stunde.	Nach 3 Stunden.
1.	2.	1.	2.			
2.18	2.43	2.48	2.44	2.34	2.48	2.52
2.19	2.37	2.50	2.33	2.30	2.41	2.41
2.06	2.31	2.38	2.28	2.20	2.38	2.36
1.84	2.17	2.27	2.23	2.16	2.23	2.20
2.03	2.15	—	2.13	2.06	2.19	2.20

Wenn man die Gläser lange Zeit hindurch trocken aufbewahrt, so kann man Werthe von F erhalten, welche doppelt so gross sind als die vorstehenden. Es ist zu bemerken, dass in solchen Fällen ein langsames Ansteigen von F mit abnehmender Amplitude (Geschwindigkeit) sich zeigt, während

bei der von uns benutzten Behandlungsweise, welche die kleinsten Werthe von F gibt, stets ein langsames Abnehmen von F mit abnehmender Amplitude eintritt.

Setzt man F im Mittel in den Einheiten der vorstehenden Tabelle gleich 2.26, so ergibt sich der Werth von c^2 — des dämpfenden Momentes der Reibung — in absoluten Einheiten zu:

$$c^2 = \frac{2.26}{2 \times 557} \cdot \frac{D^2}{2}.$$

Für den benutzten Draht war $D^2 = 15040 \frac{\text{grm. cent.}^2}{\text{sec.}^2}$.

Daraus $c^2 = 15.3$; $\frac{c^2}{g} = \frac{c^2}{981} = 0.016$, d. h. das Moment der Reibung in den vorstehenden Versuchen ist im Mittel gleich demjenigen, welches 16 Mgrm. an einem Hebelarme von 1 Ctm. ausüben.

Denkt man sich innerhalb des 0.022 Ctm. im Durchmesser haltenden Kreises, welchen bei diesen Versuchen der centrale schwarze Fleck der Newton'schen Ringe einnahm, die beiden Flächen eben, nennt c ihren gegen eine Lichtwelle sehr kleinen Abstand und denkt sich den Zwischenraum zwischen den beiden Flächen mit einer reibenden, nicht gleitenden Flüssigkeit erfüllt, so ist das dämpfende Moment der Flüssigkeitsreibung:

$$V = \frac{\mu}{c} \cdot \frac{2.299}{10^8} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\mu}{c} \cdot \frac{R^4 \pi}{2} \cdot \frac{d\varphi}{dt},$$

wo μ der Reibungscoefficient, R der Radius des Kreises ist.

Wäre c dem hundertsten Theil der Wellenlänge der D -Linie gleich und könnte man, bei so kleiner Dicke, der Flüssigkeit noch ihren normalen Reibungsindex beilegen,

so ergäbe sich für Luft $\frac{\mu}{c} = 322$. Der grösste Werth,

welchen $\frac{d\varphi}{dt}$ bei den beschriebenen Versuchen annahm, ist

0.22. Selbst wenn μ hundertmal so gross wäre als der Reibungsindex für Luft, so würde dennoch V kleiner sein,

als das Moment, welches $\frac{1}{2000}$ Mgrm. an einem Hebelarme von 1 Ctm. ausübt. Die von der Axe entfernteren Theile der Luftschicht zwischen Linse und Platte können

unter den günstigsten Umständen, wie eine beiläufige Schätzung lehrt, nicht $\frac{1}{2000}$ des beobachteten Werthes von F hervorbringen. Es folgt daraus, dass ein merklicher Theil des beobachteten Werthes von F von Flüssigkeitsreibung nicht herrührt.

Wir lassen jetzt noch eine Reihe von Versuchen folgen, welche die Werthe von F unter verschiedenen Umständen zeigen. Der Draht, welcher zu diesen Versuchen benutzt wurde, war von dem früher gebrauchten nicht merklich verschieden; die Gläser waren indess frisch polirt worden. Die folgende Tabelle enthält für verschiedene Fälle die Werthe von F in den Einheiten der vorigen Tabelle:

$R = 29$ Mm. $P = 87$ Grm. $\tau = 5.26''$	$R = 29$ Mm. $P = 87$ Grm. $\tau = 17.65''$	$R = 29$ Mm. $P = 174$ Grm. $\tau = 5.33''$	$R = 79$ Mm. $P = 87$ Grm. $\tau = 5.26''$
2.38	2.94	3.55	2.89
2.23	3.01	3.19	2.87
2.18	2.90	2.98	2.68
2.08			

Bei dem zweiten Versuch wurde die grössere Schwingungsdauer dadurch hervorgebracht, dass dem äusseren Systeme ein schwerer Bleiring hinzugefügt wurde. Da der Draht derselbe geblieben, so wäre zu erwarten gewesen, dass die Zahlen der zweiten Columne mit denen der ersten übereinstimmten; in der That ergab sich auch in mehreren Versuchen gleich nach Abnehmen des Bleirings ein Werth von F für $\tau = 5.26''$, welcher von dem der zweiten Columne nicht weit abwich. Bei den Versuchen der dritten Columne war das innere System mit 87 Grm. beschwert worden. Bei den Versuchen der vierten Columne wurde dieselbe Linse, aber deren weniger gewölbte Fläche benutzt. Eine theoretische Vergleichung der Columnen 1, 3, 4 ist nicht wohl möglich, da die Vertheilung der Reibung über die Berührungsstelle hin nicht bekannt ist und daher ihr Moment nicht berechnet werden kann.

Zum Schluss fügen wir noch Folgendes hinzu.

Legt man eine Linse belastet oder unbelastet auf eine Platte, so findet man, besonders wenn die Linse verhältnissmässig flach ist, zuweilen, dass die Mitte der Newton'schen Ringe nicht schwarz ist, sondern eine Farbe erster oder höherer Ordnung zeigt. Die nähere Untersuchung ergab in diesem Falle stets, dass feste fremde Theile zwischen Linse und Platte die Ursache hiervon waren. Man findet diese Theilchen am leichtesten heraus, indem man die Linse unter Druck über die Platte hin rollen lässt. Ein fremdes Theilchen gibt sich dann durch Unterbrechung des schwarzen Flecks zu erkennen. Waren durch dieses Mittel keine fremden Theilchen nachzuweisen, so war die Mitte der Ringe stets schwarz; ruhte im Uebrigen die Linse blos unter ihrem eigenen Gewicht auf der Platte, so ergab die Messung der Ringdurchmesser im homogenen Natronlicht stets dasselbe Resultat. Es ist daraus zu schliessen, dass, auch wenn die Mitte der Ringe farbig erscheint, dennoch an einzelnen Stellen von sehr geringer Ausdehnung ein Contact fester Theile stattfindet. Dem entsprechend ergaben auch die Reibungsversuche in solchen Fällen stets das charakteristische Gesetz der Reibung fester Körper. So wurden z. B. in einem Versuche, bei welchem eine Linse von 1400 Mm. Krümmungshalbmesser mit einer höheren Interferenzfarbe auflag, folgende Werthe von F erhalten:

4.71; 4.59; 4.59.¹⁾

Diese Erscheinung, welche schon die rohe Beobachtung annähernd erkennen lässt, ist die erste Veranlassung der vorstehenden Untersuchung gewesen, welche nicht zu dem von uns erwarteten Resultate geführt hat. Nach Beendigung der Arbeit können wir behaupten, dass das charakteristische Gesetz der Reibung fester Körper, ihrem grössten Theile nach unabhängig von der Geschwindigkeit

1) Der Versuch ist dem absoluten Werth der Zahlen nach mit den früheren nicht vergleichbar.

zu sein, den sichersten Beweis für den unmittelbaren Contact fester Theile liefert da, wo ein solcher Contact durch andere Kriterien schwer oder gar nicht nachzuweisen ist

Wir haben uns durch Versuche mit einem ganz andern Apparat überzeugt, das bei einer Distanz der Flächen gleich $\frac{1}{4}$ Wellenlänge noch keine Annäherung an das genannte Gesetz zu bemerken ist.

Freiburg i. B., 22. Mai 1877.

X. *Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mittelst der Methode der Coincidenzen; von Akos Szathmàri.*

(Vorgetragen in der naturwissenschaftlichen Section des Klausenburger medicinisch-naturwissenschaftlichen Vereins am 27. April 1877.)

Zur Bestimmung der Zeit irgend eines momentanen Phänomens durch Coincidenzen hat schon am Anfange dieses Jahrhunderts Prof. Kayser eine Methode veröffentlicht, welche auf den indischen Inseln zur Messung von Längendifferenzen mit Anwendung des Schiesspulvers auch ausgeführt wurde.

J. Bosscha hat diese Methode zuerst zur Messung der Schallgeschwindigkeit in der Luft angewendet. Bei seinen Experimenten, welche er wegen der Mangelhaftigkeit der Instrumente selbst nur als annähernd genau anerkennt, gebrauchte er zwei Pendel, deren Gang so regulirt war, dass das eine in der Secunde 99, das andere 100 Schwingungen machte. Nachdem er die beiden Pendel in einer gewissen Entfernung von einander aufgestellt hatte, stellte er sich dicht neben das eine und beobachtete die Momente, in welchen er den Schlag der beiden Pendel zu gleicher Zeit hörte. Indem er die relative Entfernung des Beobachtungsortes von den Pendeln wechselte und jedesmal die Zeit anmerkte,

welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Coincidenzen verstrich, erhielt er alle Daten, welche zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nöthig sind.

Diese Methode benutzte König auf eine ganz andere Weise zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit. In einem electrischen Stromkreise, welchen eine Stimmgabel von bekannter Schwingungszahl durch ihre Schwingungen unterbricht, sind zwei electromagnetische Hämmer so eingeschaltet, dass, so oft die als Interruptor dienende Stimmgabel den Strom schliesst, die Hämmer je einen Schlag auf die vor ihnen stehenden, die Wand eines Resonanzkästchens bildenden Metallplatten ausüben. Die so erhaltenen Töne hört der Beobachter zugleich, wenn beide Hämmer vor ihm stehen, wenn aber der eine Hammer entfernt wird, so hört die Gleichzeitigkeit der Schläge für den Beobachter auf. Durch weitere Entfernung des einen Hammers erhält man eine zweite solche Distanz, aus welcher der Beobachter die Schläge wieder gleichzeitig hört, und diese Distanz s ist diejenige, durch welche der Schall in der Zeit t sich verbreitet, welche zwischen zwei einander folgenden Schlägen der Hämmer verstreicht. Ist nun diese Zeit und die Entfernung der beiden Hämmer in dem Augenblicke des Zusammenfallens der Schläge bekannt, so lässt sich nach der Formel $c = \frac{s}{t}$ die Schallgeschwindigkeit bestimmen.

König gebrauchte bei seinen Experimenten eine Stimmgabel, welche in der Secunde 10 Schwingungen machte, und controlirte deren Schwingungen nach der bekannten Lissajous'schen Methode. Wie pünktlich man immer bei der praktischen Anwendung der König'schen Methode sein mag, so bleibt doch stets eine Fehlerquelle bei Beurtheilung der Coincidenzen, welche um so grösser wird, je schneller die Schläge aufeinanderfolgen, da man offenbar desto schwerer Coincidenzen beurtheilen kann.

Zur Vermeidung der erwähnten Fehler modificirte ich die König'sche Methode dadurch, dass ich als Stromunter-

brecher statt der Stimmgabel ein Pendel von genau bekanntem Gange in der Weise anwendete, dass es bei jedem Durchgange durch seine Ruhelage mit dem auf seinem unteren Ende angelötheten Platinstiftchen in ein mit Quecksilber gefülltes Schälchen tauchte und dadurch den Strom einer Batterie schloss, in deren 220 M. langen Leitungsdraht zwei electro-magnetische Klingeln eingeschaltet waren. Die Gleichzeitigkeit der Töne konnte sehr fein unterschieden werden, wenn die Intensität des Tones der neben dem Beobachter stehenden Klingel durch Spannung der betreffenden Feder möglichst verringert wurde, und wenn die Nachklänge der entfernten Klingel durch leise Berührung ihres Randes gedämpft wurden.

Die Bestimmung der Schwingungszeit des Unterbrechungspendels habe ich mittelst eines Chronographen bewerkstelligt. Die Construction desselben entspricht genau dem Schreibapparate des Morse'schen Telegraphen, nur dass jener zwei Electromagnete und diesen entsprechend zwei Notirstiftchen hat, welche auf ein und demselben Papierstreifen notiren, wenn der Strom die Electromagnete umkreist. Die zwei Magnete brachte ich durch zwei verschiedene Ströme in Wirksamkeit und schaltete in einen derselben ein Pendel von bekanntem Gange, in den anderen aber das zu untersuchende Pendel als Interruptor ein, indem ich beide mit einem Quecksilberschälchen versah. Nachdem ich die so eingeschalteten Pendel einige Zeit hatte schwingen lassen, während deren jedes pünktlich seine Schwingungen notirte, las ich die Zahl der Punkte ab, welche die zwei Pendel auf Papierstreifen von gleicher Länge, also in gleicher Zeit, notirten. Während das Pendel von bekanntem Gange 1244.3 Punkte auf das Papier schlug, machte das in Frage stehende Pendel 3200 Schwingungen. Als Pendel von bekannter Schwingungsdauer benutzte ich die Pendeluhr des physikalischen Laboratoriums der hiesigen Universität, welches nach genauen Beobachtungen seine Schwingungen in 0.76152 Secunden vollendet. Aus diesen Zahlen ergibt sich für

das in Frage stehende Pendel eine Schwingungsdauer von 0.2961 Secunden.

Die Entfernung, aus welcher ich die Töne der entfernten und der neben mir stehenden Klingel gleichzeitig hörte, bestimmte ich durch directe Messung an einem an dem Erdboden befestigten Maassbande. Meinen Gehülfen gab ich durch bestimmte, im voraus festgesetzte Zeichen an, ob sie die Klingel näher bringen oder entfernen sollten.

Die Versuche wurden in einem Garten an einem windstillen Abend angestellt. Ich gelangte dabei zu folgenden Resultaten:

Beobachtung.	Entfernung der beiden Klingeln.	Beobachtung.	Entfernung der beiden Klingeln.	Beobachtung.	Entfernung der beiden Klingeln.
1	99.37 M.	11	99.82 M.	21	99.33 M.
2	99.79	12	99.71	22	99.23
3	99.81	13	98.93	23	98.93
4	98.63	14	99.97	24	98.56
5	99.99	15	99.87	25	98.97
6	98.93	16	99.01	26	99.89
7	98.53	17	98.49	27	99.84
8	98.95	18	99.81	28	99.71
9	98.69	19	98.93	29	98.97
10	98.96	20	99.01	30	98.98

Mittel: 99.25 M.

Daraus ergibt sich die Schallgeschwindigkeit in der freien Luft gleich 335.19 M. Dieser Werth bezieht sich aber auf das Mittel der während des Versuches beobachteten Temperaturen, nämlich 6° C., und auf eine Dampfspannung von 3.085 Mm., welche mittelst eines Daniell'schen Hygrometers bestimmt wurde. Um diesen Werth auf 0° C. und auf trockene Luft zu reduciren, hat man denselben mit dem Ausdruck:

$$\frac{\sqrt{1 - 0.38 k}}{\sqrt{1 + 0.003665 t}}$$

zu multipliciren, in welchem t die mittlere Temperatur, k aber das Verhältniss der Spannung des Wasserdampfes zu dem Stande des gleichzeitig beobachteten Barometers bezeichnet. So ergibt sich als Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0° C.:

331.57 M.

Dieser Werth liegt zwischen dem Regnault'schen [330.7] und dem Moll-, van Beck'schen [332.26], und ist nahezu das Mittel aus beiden.

Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dass sie leichter ausführbar ist, als die gewöhnlich angewandten directen Versuchsmethoden; ferner dass sie nur einen kleinen Raum beansprucht, in dem sowohl die Temperatur als auch der Dampfgehalt der Atmosphäre gleich ist.

Zum Schlusse erachte ich es als meine Pflicht, Herrn Prof. Anton Abt für die Gewährung der zu dem Versuche nöthigen Apparate meinen Dank zu sagen.

Klausenburg, Juni 1877.

XI. *Geschwindigkeit der Wellenbewegung in weichen Schnüren; von A. Abt in Klausenburg.*

(Vorgelegt der ungar. Akad. d. Wiss. am 8. Mai 1877.)

Seit den Versuchen von Savart und Seebeck ist es hinlänglich bekannt, dass bei transversalen Schwingungen der Saiten die beobachtete Schwingungszahl stets grösser ist als diejenige, welche aus der Euler'schen Formel durch Berechnung erhalten wird, und dass dieser Unterschied von der Steifigkeit der Saiten herrührt. Je dicker und kürzer die Saite, desto grösser ist diese Differenz, wie dies

aus der Seebeck'schen, für Saiten von geringer Steifigkeit abgeleiteten Formel:

$$n = n_1 \left(1 + \frac{r^2}{l} \sqrt{\frac{E\pi}{P}} \right)^2$$

ersichtlich ist, in welcher n die Schwingungszahl der steifen, n_1 die der vollkommen biegsamen Saite, l die Länge und r den Halbmesser derselben, P das spannende Gewicht und E den Elasticitätsmodul bedeutet.

Die wichtigen Versuche der Gebrüder Weber²⁾, welche zur Prüfung der Euler'schen, für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in vollkommen biegsamen Schnüren abgeleiteten Formel:

$$c = \sqrt{\frac{Plg}{p}}$$

(worin l die Länge und p das Gewicht der Schnur, P das spannende Gewicht, g die Beschleunigung beim freien Fall bedeutet) mit einer aus Baumwolle geklöppelten weichen Schnur gemacht wurden, zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

Obwohl dabei der Unterschied zwischen der beobachteten und berechneten Zeit sehr klein ist, so ist es doch bemerkenswerth, dass dieser Unterschied mit dem spannenden Gewichte (610.5 — 4226.4 Grm. von 0.3 bis 7%) zunimmt. Dieser Umstand wird noch augenfälliger, wenn man die Geschwindigkeit der Welle nicht durch die Zeit, sondern durch die Länge des in der Secunde zurückgelegten Weges ausdrückt, wie folgende Tabelle ergibt:

Spannungsgewicht in Grm.	Beob. Geschw. in M.	Berechn. Geschw. in M.	Differenz.
610.5	43.361	43.483	— 0.122
2027.5	80.429	79.254	+ 1.175
4226.4	122.713	114.434	+ 8.279

1) Dove, Repertorium. VIII. p. 35. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1846 — 47.

2) Wellenlehre, p. 460.

Bei der grossen Genauigkeit der durch die Gebrüder Weber angewandten Methode kann die Frage entstehen, ob diese Abweichungen den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern oder vielleicht dem Umstande zuzuschreiben sind, dass auch bei biegsamen weichen Schnüren, wenn sie durch grössere Gewichte gespannt werden, wie bei steifen Saiten, die beobachtete Geschwindigkeit grösser ist als die berechnete.

Ich entschloss mich deshalb, die Weber'schen Versuche mit verschiedenen Schnüren zu wiederholen.

Zu diesen Versuchen ist vor allem eine Vorrichtung nöthig, welche es gestattet, sehr kleine Zeiträume genau zu messen. Ich verwendete hierzu einen aus der Siemens-Halske'schen Fabrik bezogenen electrischen Chronographen.

Diese Vorrichtung besteht aus einer Pendeluhr, deren Schwingungsdauer 0.7615 Secunden beträgt, in Verbindung mit einem Morse'schen Doppelschreiber, so dass bei der Thätigkeit der beiden Electromagnete auf dem Papierstreifen zwei parallele Reihen von Punkten entstehen, eine continuirliche, erzeugt durch den zeitmessenden Stromkreis, welcher bei jeder Schwingung des Pendels geschlossen wird, und eine unterbrochene, hervorgerufen durch einen zweiten Stromkreis, welcher mittelst eines Tasters durch den Beobachter willkürlich hergestellt werden kann. Letztere Punktreihe dient zur Fixirung des Anfangs und des Endes einer Erscheinung.

Zur Messung der Bruchtheile einer Schwingung habe ich zuerst einen Millimetermaassstab aus Glas angewendet, später aber zur Vermeidung der Parallaxe einen fein zugespitzten Zirkel, dessen Schenkel zur genauen Einstellung mit einer Micrometerschraube versehen sind. Auf diese Weise konnte das Intervall zwischen zwei Punkten in der continuirlichen Reihe bis auf 1 — 2 Hundertel genau getheilt werden, was einem Zeitraum von 0.0076, resp. 0.0152 Secunden entspricht.

Das eine Ende der Schnur wurde, ähnlich wie bei den Weber'schen Versuchen, an einen festen Haken, das andere an die Peripherie des Rades einer Atwood'schen Fallmaschine befestigt. Für grössere Spannungen liess ich ein grösseres und stärkeres Rad anfertigen. Das letztere hat einen Durchmesser von 29.8 Ctm., das erstere einen von 17 Ctm. Die Zapfenlager der Räder waren am Rande einer niederen massiven Tischplatte festgeschraubt, so dass die kleine Seidenschnur, an welcher die Gewichte befestigt waren, neben dem Rande des Tisches frei herabhäng, und der Hebelarm des spannenden Gewichtes constant war. Die Spannung der Schnur, welche mit dem Gewicht im Gleichgewicht stand, wirkte ebenfalls tangential auf das Rad, aber mit einem anderen Hebelarme. Dieser veränderliche Hebelarm wurde am Anfang und Ende eines jeden Versuches gemessen, aus beiden Werthen das Mittel genommen, und dann aus dem Verhältnisse der beiden Hebelarme und dem Gewicht die Spannung der Schnur berechnet. Die beiden Enden der Schnur waren in gleicher Höhe befestigt, so dass dieselbe, wie es die Theorie verlangt, eine horizontale, möglichst gerade Linie bildete. Der zum Schliessen des einen Stromkreises dienende Taster befand sich in der Nähe des Rades auf derselben Tischplatte, so dass der Abgang und die Ankunft der Wellen bequem fixirt werden konnten.

Die Wellen wurden durch einen kurzen Schlag mit dem Finger erregt, an einer Stelle der Schnur, welche etwa 20 Ctm. vom Rade entfernt war. Vor jeder Beobachtung wurde das Tempo, in welchem die Rückkehr der Wellen zum Rade erfolgte, eingeübt, um die Fixirung der Momente des Abgangs und der Rückkehr der Wellen mittelst des Tasters um so sicherer bewerkstelligen zu können. Meistens wurde die zweite und sechste oder manchmal die achte Rückkehr der Welle fixirt, jede Beobachtung zehn bis zwölf mal wiederholt und daraus das Mittel genommen. Für die Genauigkeit dieses Verfahrens spricht am besten folgende Tabelle, welche sich auf eine

12.845 M. lange, 8.565 Grm. schwere biegsame Seidenschnur bezieht, als dieselbe durch ein Gewicht von 195.3 Grm. gespannt war und die aus dem Verhältnisse der Hebelarme berechnete Spannung der Schnur 204.6 Grm. betrug.

Beobachtungsreihe.	Zeit eines Hin- und Herlaufs der Welle.	Beobachtungsreihe.	Zeit eines Hin- und Herlaufs der Welle.
1	0.4699 Sec.	6	0.4722 Sec.
2	0.4520 „	7	0.4907 „
3	0.4419 „	8	0.4658 „
4	0.4606 „	9	0.4712 „
5	0.4801 „	10	0.4593 „

Daraus ergibt sich ein Mittelwerth von 0.4664, und die grösste Abweichung davon beträgt nur 0.024 Secunden.

Die erhaltenen Resultate habe ich in folgenden sechs Tabellen (2 bis 7) zusammengestellt, in welchen P das spannende Gewicht, P' die Spannung der Schnur in Grammen, Z

Tabelle 1.

Ungedrehte, sehr biegsame Seidenschnur, 12.845 M. Länge und 8.565 Grm. Gewicht.

P	P'	Z	Beob. c	Berechn. c	Diff.	%
50.3	59.9	0.8336	30.818	29.679	+ 0.139	0.4
98.3	109.6	0.6277	40.924	40.146	+ 0.778	1.9
148.3	157.3	0.5311	48.374	48.095	+ 0.279	0.5
195.3	204.6	0.4664	55.081	54.852	+ 0.229	0.4
245.3	258.7	0.4152	61.873	61.676	+ 0.197	0.3
295.3	321.1	0.3737	68.745	68.713	+ 0.032	0.1
395.1	455.3	0.3314	77.236	81.824	- 4.588	5.9
594.9	619.8	0.2771	92.710	95.473	- 2.763	3.0
694.9	732.8	0.2679	95.894	103.809	- 7.915	8.0
996.3	1053.8	0.2319	110.780	124.487	- 13.707	12.0

die in Secunden ausgedrückte Zeit einer Rückkehr der Welle und c die in Metern ausgedrückte Geschwindigkeit derselben bedeutet. Die vorletzte Columnne enthält den Unterschied zwischen der beobachteten und berechneten Geschwindigkeit, und die letzte endlich gibt an, wie viel Procent dieser Unterschied von der beobachteten Geschwindigkeit beträgt. Die Schnüre waren eigens für diesen Zweck angefertigt.

Tabelle 2.

Ungedrehte feine Schnur aus Baumwolle von 20.729 M. Länge und 8.211 Grm. Gewicht.

P	P'	Z	Beob. c	Berechn. c	Diff.	%
148	231.38	0.5545	74.766	75.683	- 0.917	1.2
245	286.20	0.4965	83.501	84.172	- 0.671	0.8
345	367.49	0.4529	91.541	95.380	- 3.839	4.0
445	489.66	0.3784	109.561	110.098	- 0.537	0.4
545	639.77	0.3372	122.948	125.703	- 2.755	2.2

Tabelle 3.

Dicke, ungedrehte, sehr biegsame Schnur aus Baumwolle von 18.597 M. Länge und 50.755 Grm. Gewicht.

P	P'	Z	Beob. c	Berechn. c	Diff.	%
594.9	709.0	0.7284	51.062	50.471	+ 0.591	1.1
996.3	1070.1	0.6091	61.064	62.006	- 0.942	1.5
1191.3	1233.8	0.5632	66.040	66.505	- 0.465	0.7
2000.0	2159.7	0.4258	87.351	88.190	- 0.739	0.8
3004.0	3141.0	0.3506	106.086	106.233	- 0.147	0.1
3994.0	4251.1	0.3064	121.390	123.587	- 2.197	1.8

Tabelle 4.

Klaviersaite aus Stahl von 12.729 M. Länge, 0.1225 Mm. Durchmesser und 1.106 Grm. Gewicht.

<i>P</i>	<i>P'</i>	<i>Z</i>	Beob. <i>c</i>	Berechn. <i>c</i>	Diff.	‰
25.3	47.86	0.3383	75.253	73.494	+ 1.759	2.3
50.3	87.52	0.2578	94.872	99.384	- 4.512	4.7

Tabelle 5.

Kupferdraht von 12.808 M. Länge, 0.3435 Mm. Durchmesser und 12.076 Grm. Gewicht.

<i>P</i>	<i>P'</i>	<i>Z</i>	Beob. <i>c</i>	Berechn. <i>c</i>	Diff.	‰
295.3	338.0	0.4295	59.641	59.293	+ 0.348	0.6
694.9	775.1	0.2798	91.551	89.783	+ 1.768	2.0
996.3	1093.0	0.2405	106.511	106.621	- 0.110	0.1

Tabelle 6.

Eisendraht von 12.729 M. Länge, 0.3528 Mm. Durchmesser und 10.180 Grm. Gewicht.

<i>P</i>	<i>P'</i>	<i>Z</i>	Beob. <i>c</i>	Berechn. <i>c</i>	Diff.	‰
295.3	611	0.2905	87.635	86.553	+ 1.082	1.2
694.9	1209	0.2290	111.170	121.752	- 10.582	9.5
996.3	1605	0.2079	122.453	140.286	- 17.833	14.5

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sind bei den ersten sechs Beobachtungen, solange nämlich die Geschwindigkeit unter 70 M. blieb, die Differenzen zwischen den beobachteten und nach der Euler'schen Formel berechneten Geschwindigkeiten im Sinne der Seebeck'schen Formel positiv und nehmen mit zunehmendem Gewichte ab. Die später auftretende negative Differenz ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass bei grossen Geschwindigkeiten und bei nur so langen Schnüren, wie die von mir angewandten waren, eine genaue Beobachtung äusserst schwierig wird. Derselbe Umstand trat auch bei den um einige Meter längeren Baumwollschnüren auf, wie die Tabellen 2 und 3 zeigen.

Die äusserst geringe Differenz zwischen der beobachteten und der berechneten Geschwindigkeit, welche bei den sechs ersten Beobachtungen in Tabelle 2 und bei sämtlichen Beobachtungen in Tabelle 4 kaum 2% erreicht, machen es im hohen Grade wahrscheinlich, dass die von mir vermuthete Differenz bei weichen, biegsamen Schnüren gar nicht bestehe, und dass bei diesen für kleinere, sowie für grössere Spannungen die Theorie ihre volle Gültigkeit hat.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen schliesslich, dass auch feine, wenig gespannte Metallsaiten sich der Theorie gut anpassen. Die in Tabelle 6 auftretende grössere Differenz ist wieder der grösseren Geschwindigkeit und der daraus entspringenden Fehlerquelle zuzuschreiben.

Klausenburg, 1877.

XII. *Volumchemische Studien; von W. Ostwald.*

(Assistenten am physikalischen Cabinet zu Dorpat.)

(Fortsetzung von Pogg. Ann. Ergbd. VIII. p.167.)

II. Ueber den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Säuren.

Der günstige Erfolg des im ersten Abschnitt dieser Studien mitgetheilten Versuches, Dichtemessungen zur Lösung von Aufgaben der chemischen Statik anzuwenden, hat mich veranlasst, das Verfahren theoretisch und experimentell auszubilden und dasselbe auf einige neue Probleme anzuwenden.

1. Statt der früher angewendeten Differenzen specifischer Gewichte, denen kein klarer physikalischer Sinn zu Grunde liegt, habe ich Differenzen der specifischen Volume gewählt, die, auf bestimmte (Atom-)Gewichte bezogen, sich einfach in Volumvergrösserungen, resp. -verkleinerungen verwandeln.

2. Der Gehalt meiner Lösungen ist dieser Aenderung entsprechend so geregelt, dass gleiche Gewichte chemisch äquivalent sind. Ist die Einheit des Atomgewichtes $H = 1$ Grm., so ist in einem Kilogramm meiner Lösungen ein Atom (in Grammen) einwerthiger Säure oder Basis enthalten. Die Salzlösungen haben einen Gehalt, als wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden, auch wenn letztere unlöslich ist. Für mehrwerthige Säuren und Basen, sowie deren Salze, ist das Normalgewicht von 1000 Grm. entsprechend vervielfacht.

Multipliziert man diese Gewichte von 1000, 2000 etc. Grammen mit den experimentell gefundenen specifischen Volum, so erhält man die Volume der Lösungen, welche je ein Molecül (in Grammen) enthalten, in einer Einheit, die durch das Volum von einem Gramm Wasser gegeben ist. Diese heisst, wenn das Wasser $+4^{\circ}$ C. hat, Cubikcentimeter. Da ich aus praktischen Gründen meine Lösungen mit Wasser von $+20^{\circ}$ C. vergleiche und die Ausdehnung des Wassers zwischen $+4^{\circ}$ und $+20^{\circ}$ nicht hinlänglich genau (auf 5 Stellen) bekannt ist, so habe ich das Volum von einem Gramm Wasser bei $+20^{\circ}$ C. als Einheit angenommen.

Somit sind die zu betrachtenden Volumenänderungen bezogen auf ein Molecül wirkenden Stoffes und gemessen durch das Volum einer Wassermenge von $+20^{\circ}$ C., deren Gewicht der Einheit des Atomgewichtes gleich ist.

3. Zur Bestimmung der specifischen Volume benutze ich Pyknometer nach Sprengel¹⁾, die aber nicht zwei gleich weite Schenkel, sondern einen weiten und einen engen (Durchmesser 0.7 bis 1.0 Mm.) haben; sie sind so leichter herzustellen und zu füllen. Beim Arbeiten mit denselben ist zu beachten, dass ihre Oberfläche je nach der vorgängigen Behandlung merklich verschiedene Wassermengen condensirt. Kommen sie, zur Wägung im gefüllten Zustande, aus dem Wasserbade, und sind nur mit

1) Pogg. Ann. CL. p. 459.

Handtuch und Fliesspapier getrocknet, so hält ihre Oberfläche das Maximum an Feuchtigkeit; wägt man sie leer, so hat man sie gewöhnlich vorher zum Zwecke des Austrocknens erhitzt und einen Theil des Wassers von ihrer Oberfläche entfernt. Um beide Wägungen unter gleichen Bedingungen auszuführen, benetzt man nach dem Erhitzen das Pyknometer äusserlich und trocknet es mit Handtuch und Fliesspapier.

Ferner wirkt die thermische Nachwirkung am Glase in störender Weise. Diese besteht bekanntlich darin, dass ein Glasgefäss bei gleicher Temperatur verschiedenen Rauminhalt zeigt, je nachdem es kürzere oder längere Zeit vorher erhitzt gewesen ist. Die beim Austrocknen der Pyknometer kaum zu entbehrende Erhitzung wird aus Gründen, die an einer anderen Stelle in ihrer Berechtigung nachgewiesen werden sollen, am besten jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauch vorgenommen.

4. Die Normaltemperatur von $+20^{\circ}$ C. wurde den Pyknometern und ihrem Inhalt mittelst eines grossen Wasserbades mit Rührer und eines Thermometers mit langem Gefäss und feiner Theilung (etwa $\frac{1}{10}$ Grad) gegeben. Um das Thermometer von dem Einfluss des äusseren Luftdruckes zu befreien, versah ich es mit einer Luftkammer.

5. Bei der mir zu Gebote stehenden Wage ist die Beobachtung von drei bis fünf Umkehrpunkten wegen der langsamen Schwingungen sehr ermüdend. Ich habe deshalb die Bewegung durch einen am Zeiger angebrachten, in Glycerin tauchenden Flügel bis zur Aperiodicität gedämpft. Wenn der Flügel die rechte Grösse hat, entsteht dadurch keine Ungenauigkeit, denn der Zeiger stellt sich auf dieselbe Stelle ein, wenn man ihn einmal von links, einmal von rechts die Ruhelage erreichen lässt. Der Vortheil besteht wesentlich darin, dass die Wage während ihrer Bewegung keinerlei Beobachtung bedarf.

Die Correction wegen der verdrängten Luft habe ich durch Benutzung eines mit Wasser gefüllten und zugeschmolzenen Pyknometers überflüssig gemacht.

Um die bestimmten Gewichtsmengen der einzelnen Lösungen, welche auf einander einwirken sollen, abzuwägen, benutze ich eine schnell schwingende, auf 1 Mgr. genaue Wage und getheilte Cylindergläschen (aus weiten Probirröhren gefertigt). Die Lösungen werden etwas zu knapp abgemessen und mittelst capillar ausgezogener Pipetten auf der Wage zum gewünschten Gewicht gebracht.

6. Die Genauigkeit pyknometrischer Bestimmungen hängt in letzter Instanz immer von dem Inhalte des Apparates ab, da die Beobachtungsfehler sich nicht unter eine bestimmte Grösse bringen lassen. Aus mehreren hundert von doppelten Bestimmungen, die mir vorliegen, kann ich abnehmen, dass sie ± 0.6 Mgr. nicht überschreiten, wenn Wägungs-, Temperatur- und Einstellungsfehler in demselben Sinne gewirkt haben. Meine Pyknometer haben einen Inhalt von etwa 25 Cc., der Fehler wird also im Maximum ± 0.000024 des specifischen Volumens betragen können.

7. Das Problem, dessen Lösung auf volumchemischem Wege die vorliegende Arbeit zum Gegenstande hat, entsprang der folgenden Betrachtung. Die Verwandtschaft zwischen Säure und Basis ist eine Function der chemischen Natur sowohl der einen wie der anderen. Um über die Form dieser Function etwas zu erfahren, habe ich die eine bestimmende Grösse, die Basis, verändert, und alles andere unverändert gelassen. Nun ist ein Mittel, die absolute Intensität der chemischen Verwandtschaft zu messen, zur Zeit noch nicht bekannt, denn die bisherigen Methoden geben nur Verhältnisse chemischer Verwandtschaften; die Frage präcisirt sich also dahin, ob und wie durch die Aenderung der Basen die relativen Affinitäten der Säuren beeinflusst werden.

Die relative Affinität wird aber durch das Verhältniss definirt, in welchem eine Basis sich zwischen zwei gleichzeitig einwirkenden Säuren vertheilt, wenn alle drei Stoffe in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Um durch Volumänderungen der wässerigen Lösungen

solche Vertheilungen erkennen und messen zu können, muss zwischen den Volumänderungen, welche jede der beiden Säuren bei der Neutralisation mit derselben Basis erfährt, ein Unterschied bestehen; dieser Unterschied, dessen Kenntniss die der Volumänderungen selbst bei der Neutralisation überflüssig macht, ist die Grundlage für die Berechnung der Theilungsverhältnisse. Derselbe lässt sich auf directem Wege durch Subtraction der beiden einzeln bestimmten Grössen nur dann finden, wenn sowohl Säure wie Basis löslich ist, also in verhältnissmässig wenig Fällen. Es gibt indessen noch zwei Regeln, nach denen er auf indirectem Wege bestimmt werden kann.

Die erste Regel ist der von J. Thomsen¹⁾ für thermochemische Bestimmungen gegebenen nachgebildet und heisst:

Setzt man zu einem Neutralsalze einer Säure ein Aequivalent der zweiten und ebenso zum Neutralsalze der zweiten mit derselben Basis ein Aequivalent der ersten Säure, so ist der Unterschied der hierbei eintretenden Volumänderungen gleich dem Unterschiede der durch die Neutralisation der beiden Säuren veranlassten Volumänderungen.

Der Beweis ist identisch mit dem des Thomsen'schen Satzes, wenn man Volumenänderung für Wärmetönung setzt. Er gründet sich auf die Voraussetzung, dass in gleich zusammengesetzten Gemengen sich eine gleiche Anordnung der Bestandtheile herstellt, wie verschieden auch ihre frühere Anordnung gewesen sein mag, eine Voraussetzung, die weiter unten durch die Gleichheit der specifischen Volume dieser Gemenge eine ausgiebige Bestätigung finden wird.

Die zweite Regel hat kein Analogon in der Thermochemie; sie lautet:

Der Unterschied der durch die Neutralisation hervorbrachten Volumänderungen ist gleich dem Unterschied

1) Pogg. Ann. CXXXVIII. p 86.

der Unterschiede zwischen den Volumen der Neutralsalze und denen der zugehörigen Säuren.¹⁾

Sind nämlich A und A' die Volume der Säuren, B und B' die der Neutralsalze (die einen Gehalt haben, als wären sie aus normalen Lösungen von Säure und Basis entstanden), so bedeuten die Differenzen $(B - A)$ und $(B' - A')$ das unbekannte gleiche Volum C der Basis plus den unbekanntem Volumänderungen v und v' beim Neutralisationsvorgang. Es ist also:

$$(B - A) = C + v$$

$$(B' - A') = C + v'$$

$$(B - A) - (B' - A') = v' - v$$

was zu beweisen war.

Eine kurze Ueberlegung zeigt, dass die Versuchsfehler bei der zweiten Regel einen viel grösseren Einfluss äussern, als bei der ersten; ich werde mich deshalb bei meinen Rechnungen stets der ersten bedienen und die zweite nur als Controle für den Gehalt der Lösungen benutzen.

8. Ich habe meine Versuche über den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Säuren an drei Säuren und sechs Basen angestellt; diese sind HNO_3 , HCl , H_2SO_4 und HKO , HNaO , NH_5O , H_2MgO_2 , H_2ZnO_2 und H_2CuO_2 . Die Präparate, die ich zum Theil selbst dargestellt, zum Theil nur gereinigt habe, verdanke ich der Güte des Directors des chemischen Cabinets, Prof. Dr. C. Schmidt.

Zur Herstellung der Normallösungen konnten die Salze der Alkalien unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln direct gewogen werden, die der anderen Basen bewahrte ich in ziemlich concentrirten Lösungen auf, deren Gehalt ich durch mehrfache Analysen feststellte, und die ich zum Gebrauch angemessen verdünnte. Von den Säuren war HCl gewichtsanalytisch bestimmt worden, die anderen

1) Ich erlaube mir der Kürze halber hier und ferner den Ausdruck „Volum“ für „Volum der ein Molecül (in Grammen) der Substanz enthaltenden Lösung“.

wurden mit besonderer Sorgfalt nach dieser titriert. Die Atomgewichte sind einer von Prof. Schmidt entworfenen Tabelle entnommen.

Ich lasse die experimentellen Bestimmungen in tabellarischer Form folgen. Die Spalte „Volum“ enthält das Product aus dem specifischen Volum und dem Gewicht der Lösung, welche die durch die Formel ausgedrückten Stoffe (H = 1 Grm.) enthält.

A. Kali.

Tabelle 1. Urlösungen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.	Mittel.
1	$H_2N_2O_6$	0.966603	1933.21	1933.20
2	„ „	0.966601	1933.20	
3	H_2Cl_2	0.982411	1964.82	1964.81
4	„ „	0.982398	1964.80	
5	H_2SO_4	0.968409	1936.82	1936.81
6	„ „	0.968402	1936.80	
7	$K_2N_2O_6$	0.969062	3876.25	3876.23
8	„ „	0.969051	3876.20	
9	K_2Cl_2	0.976767	3907.07	3907.06
10	„ „	0.976764	3907.05	
11	K_2SO_4	0.965864	3863.46	3863.50
12	„ „	0.965888	3863.55	

Tabelle 2. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor	
13	$K_2SO_4, H_2N_2O_6$	0.968446	5810.67	5796.70	+ 13.97
14	„ „ „ „	0.968453	5810.72	„ „	+ 14.02
15	$K_2N_2O_6, H_2SO_4$	0.968441	5810.65	5813.04	- 2.39
16	„ „ „ „	0.968447	5810.68	„ „	- 2.35
17	K_2SO_4, H_2Cl_2	0.973574	5841.44	5828.31	+ 13.13
18	„ „ „ „	0.973557	5841.34	„ „	+ 13.03
19	K_2Cl_2, H_2SO_4	0.973614	5841.68	5843.87	- 2.19
20	„ „ „ „	0.973635	5841.81	„ „	- 2.06

Die vorstehende Tabelle enthält die der ersten Regel entsprechenden Reactionen zwischen Neutralsalzen und freien Säuren. Zur Bestimmung der Vertheilung ist noch die Kenntniss der Nebenreaction zwischen H_2SO_4 und K_2SO_4 (vergl. den I. Abschnitt) erforderlich.

Tabelle 3. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
21	$K_2SO_4, \frac{1}{2}H_2SO_4$	0.967290	4836.45	4831.90	+ 4.55
22	K_2SO_4, H_2SO_4	0.967899	5807.39	5800.31	+ 7.09
23	$K_2SO_4, 2H_2SO_4$	0.968296	7746.37	7737.12	+ 9.25
24	$K_2SO_4, 4H_2SO_4$	0.968378	11620.24	11610.74	+ 9.50
25	$K_2SO_4, 8H_2SO_4$	0.968428	19368.56	19357.98	+10.58

B. Natron.

Tabelle 4. Urlösungen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.	Mittel.
26	$Na_2N_2O_6$	0.971899	3887.60	3887.60
27	Na_2Cl_2	0.979565	3918.26	3918.21
28	" "	0.979542	3918.17	" "
29	Na_2SO_4	0.968673	3874.69	3874.71
30	" "	0.968681	3874.72	" "

Für die Säuren gelten die Bestimmungen Nr. 1 bis 6.

Tabelle 5. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
31	$Na_2SO_4, H_2N_2O_6$	0.970280	5821.68	5807.91	+ 13.77
32	" " " "	0.970278	5821.67	" "	+ 13.76
33	$Na_2N_2O_6, H_2SO_4$	0.970283	5821.70	5824.41	- 2.71
34	" " " "	0.970278	5821.67	" "	- 2.74
35	Na_2SO_4, H_2Cl_2	0.975420	5852.52	5839.52	+ 13.00
36	Na_2Cl_2, H_2SO_4	0.975416	5852.50	5855.03	- 2.53
37	" " " "	0.975421	5852.53	" "	- 2.50

Tabelle 6. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
38	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	0.969455	4847.28	4843.11	+4.17
39	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.969641	5817.84	5811.52	+6.32
40	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{SO}_4$	0.969582	7756.66	7748.33	+8.33
41	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4$	0.969245	11630.94	11621.96	+8.99
42	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 8\text{H}_2\text{SO}_4$	0.968913	19378.26	19369.20	+9.06

C. Ammoniak.

Tabelle 7. Urlösungen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.	Mittel.
43	$\text{Am}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.983790	3935.16	3935.16
44	" "	0.983791	3935.16	" "
45	Am_2Cl_2	0.991624	3966.50	3966.44
46	" "	0.991594	3966.38	" "
47	Am_2SO_4	0.981064	3924.26	3924.28
48	" "	0.981075	3924.30	" "

Auch hier gelten die Säuren Nr. 1 bis 6.

Tabelle 8. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor der Reaction.	
49	$\text{Am}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.978194	5869.16	5857.50	+11.66
50	" " " "	0.978187	5869.12	" "	+11.62
51	$\text{Am}_2\text{N}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.978204	5869.22	5871.97	- 2.75
52	" " " "	0.978220	5869.32	" "	- 2.65
53	$\text{Am}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.983429	5900.57	5889.11	+11.47
54	" " " "	0.983422	5900.53	" "	+11.42
55	$\text{Am}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.983411	5900.47	5903.25	- 2.78
56	" " " "	0.983411	5900.47	" "	- 2.78

Tabelle 9. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor	
57	$\text{Am}_2\text{SO}_4, \frac{1}{3}\text{H}_2\text{SO}_4$	0.979094	4895.47	4892.70	+2.77
58	$\text{Am}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.977708	5866.25	5861.11	+5.14
59	$\text{Am}_2\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{SO}_4$	0.975588	7804.70	7797.92	+6.78
60	$\text{Am}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4$	0.973238	11679.40	11671.54	+7.85
61	$\text{Am}_2\text{SO}_4, 8\text{H}_2\text{SO}_4$	0.971336	18426.72	18418.79	+7.93

D. Magnesia.

Tabelle 10. Urlösungen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.	Mittel.
62	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.966573	1933.15	1933.14
63	" "	0.966562	1933.12	
64	H_2Cl_2	0.982396	1964.79	1964.78
65	" "	0.982387	1964.77	
96	H_2SO_4	0.968363	1936.73	1936.69
67	" "	0.968333	1936.67	
68	" "	0.968340	1936.68	
69	MgN_2O_6	0.972521	3890.08	3890.10
70	" "	0.972520	3790.08	
71	" "	0.972534	3890.14	
72	MgCl_2	0.980504	3922.02	3921.99
73	" "	0.980493	3921.97	
74	MgSO_4	0.970079	3880.39	3880.30
75	" "	0.970064	3880.26	
76	" "	0.970063	3880.25	

Tabelle 11. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor	
77	$\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.970683	5824.10	5813.44	+10.66
78	" "	0.970655	5823.93	" "	+10.50
79	$\text{MgN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.970623	5823.74	5826.79	- 3.05
80	" "	0.970620	5823.72	" "	- 3.07
81	$\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.975934	5855.60	5845.08	+10.52
82	" "	0.975916	5855.50	" "	+10.41
83	$\text{MgCl}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.975938	5855.63	5858.69	- 3.06
84	" "	0.975942	5855.65	" "	- 3.03

Tabelle 12. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor	
85	$\text{MgSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	0.970262	4851.31	4848.65	+2.66
86	$\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.970184	5821.10	5816.99	+4.11
87	$\text{MgSO}_4, 2\text{H}_2\text{SO}_4$	0.969902	7759.22	7753.68	+5.54
88	$\text{MgSO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4$	0.969475	11633.50	11627.06	+6.54
89	$\text{MgSO}_4, 8\text{H}_2\text{SO}_4$	0.969030	19380.60	19373.83	+6.77
91	$\text{MgN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.970551	5823.31	5823.24	+0.07
92	$\text{MgCl}_2, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.981156	5886.94	5886.78	+0.16

E. Zinkoxyd.

Tabelle 13. Urlösungen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.	Mittel.
93	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.966596	1933.19	1933.20
94	" "	0.966607	1933.21	
95	H_2Cl_2	0.982387	1964.77	1964.76
96	" "	0.982369	1964.74	
97	H_2SO_4	0.968337	1936.67	1936.68
98	" "	0.968341	1936.68	
99	ZnN_2O_6	0.961303	3845.21	3845.25
100	" "	0.961321	3845.28	
101	ZnCl_2	0.969288	3877.15	3877.14
102	" "	0.969280	3877.12	
103	" "	0.969291	3877.16	
104	ZnSO_4	0.959048	3836.19	3836.19
105	" "	0.959045	3836.18	

Tabelle 14. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Ausdehnung.
			nach der Reaction.	vor	
106	$\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.963052	5778.31	5769.39	+8.92
107	" " "	0.963031	5778.19	" "	+8.80
108	$\text{ZnN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.963145	5778.87	5781.93	-3.06
109	" " "	0.963128	5778.77	" "	-3.15
110	$\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.968339	5810.03	5800.94	+9.09
111	" " "	0.968335	5810.01	" "	+9.07
112	$\text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.968414	5810.48	5813.82	-3.34
113	" " "	0.968422	5810.53	" "	-3.29

Tabelle 15. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor	
114	$\text{ZnSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	0.961271	4806.36	4804.53	+1.83
115	$\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.962625	5775.75	5772.86	+2.89
116	$\text{ZnSO}_4, 2\text{H}_2\text{SO}_4$	0.964156	7713.25	7709.54	+3.71
117	$\text{ZnSO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4$	0.965617	11587.41	11582.90	+4.51
118	$\text{ZnSO}_4, 8\text{H}_2\text{SO}_4$	0.966731	19334.62	19329.61	+5.01
119	$\text{ZnN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.963161	5778.97	5778.45	+0.52
120	$\text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.973803	5842.82	5841.90	+0.92

F. Kupferoxyd.

Tabelle 16. Urlösungen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum.	Mittel.
121	CuN_2O_6	0.961845	3847.38	3847.38
122	" "	0.961845	3847.38	" "
123	CuCl_2	0.969887	3879.55	3879.50
124	" "	0.969865	3879.46	" "
125	CuSO_4	0.960091	3840.36	3840.30
126	" "	0.960060	3840.24	" "
127	" "	0.960045	3840.18	3840.19
128	" "	0.960048	3840.19	" "

Die Säuren sind dieselben, wie oben Tab. 1 Nr. 1 bis 6. Von den vier Bestimmungen des CuSO_4 gehören Nr. 125 und 126 zu den in Tab. 17, Nr. 127 und 128 (von einer anderen Darstellung) zu den in Tab. 18 verzeichneten Reactionen.

Tabelle 17. Hauptreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor	
129	$\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.963548	5781.29	5773.51	+7.78
130	" "	0.963571	5781.43	" "	+7.92
131	$\text{CuN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.963460	5780.76	5784.19	-3.43
132	" "	0.963465	5780.79	" "	-3.40
133	$\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.968876	5813.26	5805.11	+8.14
134	" "	0.968848	5813.09	" "	+7.98
135	$\text{CuCl}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.968801	5812.81	5816.32	-3.51
136	" " " "	0.968807	5812.84	" "	-3.47

Tabelle 18. Nebenreactionen.

Nr.	Formel.	Spec. Volum.	Volum		Aus- dehnung.
			nach der Reaction.	vor	
137	$\text{CuSO}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	0.961992	4809.96	4868.59	+1.37
138	$\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	0.963208	5779.25	5777.00	+2.25
139	$\text{CuSO}_4, 2\text{H}_2\text{SO}_4$	0.964592	7716.74	7713.81	+2.93
140	$\text{CuSO}_4, 4\text{H}_2\text{SO}_4$	0.965871	11590.45	11587.43	+3.02
141	$\text{CuSO}_4, 8\text{H}_2\text{SO}_4$	0.966897	19337.94	19334.68	+3.26
142	$\text{CuN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$	0.963485	5780.91	5780.58	+0.34
143	$\text{CuCl}_2, \text{H}_2\text{Cl}_2$	0.974162	5844.97	5844.31	+0.66

9. Die vorstehenden Zahlenwerthe lassen sich zur Berechnung der Vertheilung der sechs Basen zwischen H_2SO_4 , HNO_3 und HCl benutzen.

In der nächsten Tabelle stelle ich die Volumänderungen zusammen, die durch Einwirkung der freien Säuren auf die Neutralsalze der anderen Säuren erfolgen. Den mit I, II, III und IV bezeichneten Spalten entsprechen folgende Reactionen:

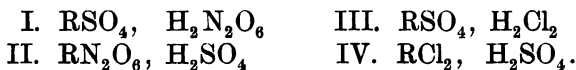


Tabelle 19.

Basis.	I.	II.	III.	IV.
Kali	+14.00	-2.37	+13.08	-2.13
Natron	+13.76	-2.73	+13.00	-2.52
Ammoniak	+11.64	-2.70	+11.45	-2.78
Magnesia	+10.58	-3.13	+10.47	-3.11
Zinkoxyd	+ 8.86	-3.00	+ 9.09	-3.32
Kupferoxyd	+ 7.85	-3.42	+ 8.06	-3.49

Hieraus folgen, indem man II von I und IV von III subtrahirt, die Differenzen der durch die Neutralisation hervorgebrachten Volumänderungen nach der 1. Regel; ich setze die nach der 2. Regel gefundenen daneben.

Tabelle 20.

Basis.	RN ₂ O ₆ — RSO ₄		RCl ₂ — RSO ₄	
	1. Regel.	2. Regel.	1. Regel.	2. Regel.
Kali	16.37	16.33	15.21	15.56
Natron	16.49	16.50	15.52	15.51
Ammoniak	14.34	14.27	14.22	13.94
Magnesia	13.64	13.36	13.52	13.60
Zinkoxyd	11.96	12.54	12.41	12.88
Kupferoxyd	11.27	10.69	11.55	11.20

Die zusammengehörenden Werthe zeigen namentlich beim Zink und Kupfer ziemlich grosse Unterschiede; indessen entspricht der grössten vorhandenen Abweichung ein Fehler von 3 Pro Mille des Gehaltes, der sich noch dazu auf 6 von einander unabhängig dargestellte Lösungen vertheilt.

Zur endgültigen Berechnung der Vertheilung gehört noch die Kenntniss der Nebenreaction der Schwefelsäure auf ihre Salze, und bei den drei letzten Basen auch der Salpeter- und Salzsäure auf ihre Salze, die übrigens sehr gering ist. Ich stelle die ersteren Werthe hier zusammen.

Tabelle 21. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

Basis.	$\frac{1}{2}$	1.	2.	4.	8.
Kali	4.55	7.09	9.25	9.50	10.58
Natron	4.16	6.32	8.32	8.98	9.06
Ammoniak	2.77	5.14	6.78	7.85	7.93
Magnesia	2.66	4.04	5.40	6.17	6.25
Zinkoxyd	1.83	2.89	3.71	4.51	5.01
Kupferoxyd	1.37	2.25	2.93	3.02	3.26

Die Zahlen $\frac{1}{2}$, 1 . . . 8 bedeuten Molecüle H₂SO₄ auf 1 Molecül Sulfat.

Der Versuch, die Zahlen der Tab. 21 durch die Thomsen'sche Formel $\frac{n}{n+x} \cdot C$ ¹⁾ wiederzugeben, gelingt

1) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 65.

nicht ohne Ueberschreitung der Fehlergrenze (die in dem Abschnitt I beträchtlich weiter war). Ich habe die zwischenliegenden Werthe durch graphische Interpolation aufgesucht.

Die Vertheilung, welche den Werthen der Tabellen 19 bis 21 entspricht, muss durch systematisches Probiren¹⁾ gefunden werden. Man erhält dabei die Zahlen der Tabelle 22, deren Columnen die folgende Bedeutung haben.

- I. Das Affinitätsverhältniss Schwefelsäure : Salpetersäure.
- II. " " " Schwefelsäure : Salzsäure.
- III. " " " Salzsäure : Salpetersäure.

Tabelle 22. Affinitätsverhältnisse.

Basis.	I.	II.	III.
Kali . . .	$\frac{0.333}{0.667} = 0.50$	$\frac{0.342}{0.658} = 0.52$	$\frac{0.50}{0.52} = 0.96$
Natron . .	$\frac{0.333}{0.667} = 0.50$	$\frac{0.342}{0.658} = 0.52$	$\frac{0.50}{0.52} = 0.96$
Ammoniak .	$\frac{0.348}{0.652} = 0.53$	$\frac{0.356}{0.644} = 0.55$	$\frac{0.53}{0.55} = 0.96$
Magnesia .	$\frac{0.362}{0.638} = 0.57$	$\frac{0.365}{0.635} = 0.58$	$\frac{0.57}{0.58} = 0.98$
Zinkoxyd .	$\frac{0.383}{0.617} = 0.62$	$\frac{0.395}{0.605} = 0.65$	$\frac{0.62}{0.65} = 0.95$
Kupferoxyd.	$\frac{0.409}{0.591} = 0.69$	$\frac{0.416}{0.584} = 0.71$	$\frac{0.69}{0.71} = 0.97$

Während die Werthe von I und II eine regelmässige Zunahme zeigen, bleibt III nahezu constant, d. h. die relative Affinität der Salpeter- und Salzsäure ist von der Basis unabhängig. In Bezug auf I und II ist folgendes zu beachten.

Wenn Schwefelsäure und eine einbasische Säure um eine Basis concurriren, so wird die endgültige Vertheilung nicht allein durch die Verwandtschaft der beiden Säuren zur Basis bestimmt, sondern auch die Verwandtschaft zwischen Sulfat und freier Schwefelsäure spielt eine Rolle,

1) Vgl. Thomsen, l. c. p. 87.

und zwar in dem Sinne, dass die Schwefelsäure um so schwächer erscheinen muss, je stärker ihre Verwandtschaft zum vorhandenen Sulfat ist, und umgekehrt.

Aus Tabelle 21 ist ersichtlich, dass die Ausdehnung, welche dieser Reaction entspricht, vom Kali bis zum Kupferoxyd beträchtlich abnimmt. Dieselbe rührt hauptsächlich daher, dass die Schwefelsäure bei ihrer Verbindung mit dem Sulfat das unter starker Contraction gebundene Wasser fahren lässt, sie würde also, falls das saure Sulfat in der Lösung unzersetzt existiren könnte, überall nahezu gleich sein. Umgekehrt beweist die Abnahme der Ausdehnung, dass sich entsprechend weniger saures Sulfat gebildet hat. Das Hinderniss hierbei ist die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche, wie bekannt, eine partielle Zersetzung der sauren Sulfate in wässriger Lösung bewirkt; ist nun diese Verwandtschaft, wie in unserem Falle wegen der gleichen Wassermenge, überall gleich gross, so folgt aus der Abnahme der Ausdehnung, dass die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Sulfat vom Kali bis zum Kupferoxyd abnimmt.

Diese Thatsache entspricht aber völlig der Zunahme der scheinbaren Affinität der Schwefelsäure (I und II, Tab. 22), so dass es äusserst wahrscheinlich wird, dass auch bei der Schwefelsäure die wahre relative Affinität von der Basis unabhängig ist. Ein strenger Beweis erscheint zunächst nicht ausführbar.

10. Aus dem für Salpeter- und Salzsäure gefundenen Satze, dass die relative Affinität dieser Säuren von der Basis unabhängig sei, folgt für die sechs Basen der Satz, dass die relative Affinität der Basen unabhängig von den Säuren sei. Es bedeute $f(a, c)$ die Verwandtschaft der Säure a zur Basis c ; der erste Satz kann dann folgendergestalt geschrieben werden:

$$\frac{f(a, c)}{f(a', c)} = \frac{f(a, c')}{f(a', c')}$$

wo a' und c' andere Säuren und Basen bezeichnen. Hieraus folgt unmittelbar:

$$\frac{f(a, c)}{f(a, c')} = \frac{f(a', c)}{f(a', c')}$$

was der Ausdruck des zweiten Satzes ist.

Diese Relationen sind aber für beliebige a und c nur möglich, wenn jede Function $f(a, c)$ sich in das Product zweier anderer Functionen $\varphi(a) \psi(c)$ zerfällen lässt. Hieraus ist ersichtlich, dass die chemische Verwandtschaft zwischen Säure und Basis als ein Product spezifischer Verwandtschaftszahlen aufgefasst werden muss, ein Satz, der für die Theorie der chemischen Verwandtschaft von wesentlicher Bedeutung zu werden verspricht.

Nimmt man vorläufig an, was natürlich noch des experimentellen Beweises bedarf, dass die eben gefundenen Sätze allgemeine Geltung haben, so gelangt man zu einem System der Affinitätswerthe, das dem der Atomgewichte analog sich gestaltet; man braucht nur die Affinität einer Säure zu allen Basen, und die einer Basis zu allen Säuren zu kennen, um durch Multiplication die jeder Säure zu jeder Basis zu erhalten.

11. Bevor ich diesen II. Abschnitt schliesse, habe ich einer Versuchsreihe von J. Thomsen¹⁾ zu gedenken, welche mir zu den vorstehenden Untersuchungen mittelbar Anlass gegeben hat. Thomsen theilte dieselbe schon 1869 mit; sie betrifft den Einfluss der Basis auf die relative Affinität der Schwefel- und Salzsäure und führt ihn zu dem Schlusse, dass dieselbe gegenüber den Alkalien und den Basen der Magnesiareihe constant, in beiden Gruppen aber verschieden sei. Für den von der Salzsäure gebundenen Antheil sind die von ihm und von mir erhaltenen Werthe folgende:

Beobachter.	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
Thomsen .	0.67	0.65	0.65	0.59	0.59	0.58	0.57	0.57	0.58	0.56
Ostwald .	0.66	0.66	0.64	0.63	—	—	0.60	—	—	0.58

1) Pogg. Ann. CXXXVIII. p. 497.

Thomsen's Werthe für Na, K und Am stimmen mit den meinigen nahe genug überein, die für die anderen Basen sind durchweg kleiner als meine. Sie widersprechen indessen nicht der Auffassung, dass der Zersetzungszustand des sauren Sulfats von Einfluss auf die scheinbare Affinität ist.¹⁾ Sie bestätigen dieselbe sogar in gewisser Weise, denn Thomsen's Lösungen waren doppelt so verdünnt, als die meinigen, die Zersetzung des sauren Sulfats fortgeschrittener, die scheinbare Affinität der Schwefelsäure somit grösser. Dass diese Wirkung sich besonders bei den schwächeren Basen der Magnesiareihe zeigt, hat auch nichts widersprechendes. Thomsen hat aber seine Versuche interpretirt, ohne diesen Einfluss zu berücksichtigen. Es liegt mir ferne, dem verehrten Forscher hiermit einen Vorwurf machen zu wollen; der Fortschritt der Wissenschaft bringt es mit sich, dass bei genauerer Kenntniss der Thatsachen unsere Ansichten über dieselben sich ändern müssen.

III. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die relative Affinität.

Da aus der Kenntniss des specifischen Volums einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur und ihrer Ausdehnung ihr specifisches Volumen für jede andere Temperatur hergeleitet werden kann, lag es nahe, durch Ausdehnungsbeobachtungen die volumchemischen Untersuchungen über relative Affinität auf andere Temperaturen zu übertragen. Ich wählte hierzu unter den in dem II. Abschnitt mitgetheilten Combinationen die bestgekannnte, Natron gegen Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure.

12. Die Methode, Ausdehnungen von Flüssigkeiten zu bestimmen, ist besonders von Kopp²⁾ ausgebildet worden. Ich beziehe mich deshalb völlig auf ihn und will nur meine Abweichungen von seinem Verfahren angeben.

1) Schon von Berthelot hervorgehoben, Ann. d. chim. et phys. (4) XXX. p. 516.

2) Pogg. Ann. LXXII. p. 1.

Zunächst habe ich das Dilatometer verändern müssen. Da ich mit wässerigen Lösungen arbeitete, konnte ich ohne Gefahr einer Concentrationsänderung nicht die Füllung in gebräuchlicher Weise durch Erhitzen und Abkühlen vornehmen. Ich liess deshalb das cylindrische Gefäss des Dilatometers unten in eine capillare Röhre auslaufen, die ich parallel dem Gefäss nach oben führte, beim Anfangspunkte der Rohrtheilung rechtwinklig umbog und kurz abschnitt. Durch Saugen an dieser Stelle kann man das Instrument leicht füllen; die Oeffnung wird hernach durch einen Tropfen Siegelack verschlossen. Um die Lösung von absorbirter Luft zu befreien, erhitze ich das Gefäss des Dilatometers in Wasserdampf; die durch die Ausdehnung verdrängte Flüssigkeit sammelt sich in einer kugelförmigen Erweiterung am oberen Ende und durch angemessenes Abkühlen und Wiedererwärmen bringt man bald alle Luftbläschen ebendahin. Zum Zweck bequemerer Ablesung wird schliesslich ein Index von Quecksilber in die Röhre gebracht!

Zur Erwärmung dient ein Doppelgefäss mit Rührern. Die gewünschte Temperatur wird nicht durch Heizung, sondern durch angemessenen Wasserwechsel hervorgebracht.

Um die lästige Berechnung von Interpolationsformeln zu umgehen, wählte ich vier bestimmte Temperaturen, 0° , 20° , 40° und 60° , für welche ich die Ausdehnung kennen lernen wollte, und führte immer¹⁾ je zwei Beobachtungen, unmittelbar unter und über der gewünschten Temperatur, aus. Der Unterschied dieser einschliessenden Temperaturen überschritt nie 0.5° C., und ich durfte daher die zur zwischenliegenden gesuchten Temperatur gehörige Ausdehnung geradlinig interpoliren.

Bei jeder Versuchsreihe wurden zwei Dilatometer beobachtet. Da es mir wesentlich auf einen Vergleich zwischen Salpeter- und Salzsäure ankam, untersuchte ich

1) natürlich mit Ausnahme von 0° .

gleichzeitig immer zwei entsprechende Lösungen (z. B. NaNO_3 und NaCl), zur Erhöhung der Genauigkeit aber jede Lösung zweimal in verschiedenen Dilatometern. Die beiden benutzten Dilatometer (von 1.5 bis 2 Cc. Inhalt und mit 320 Theilstrichen auf dem Rohre) waren sorgfältig calibriert, verglichen und übereinstimmend befunden worden. Die Genauigkeit wird man an den durchgängigen Doppelbestimmungen beurtheilen können; die Fehlergrenze ist etwa 0.000025, also dieselbe, wie bei den pyknometrischen Bestimmungen.

13. Das Thermometer, welches zu der vorliegenden Arbeit gedient hat, ist ein Einschlussthermometer und direct in 0.1° getheilt. Ich habe es sorgsam calibriert und mit dem Luftthermometer verglichen, auf welches sich daher alle Temperaturangaben beziehen.

Die störenden Nullpunktsänderungen nach vorgängiger Erhitzung habe ich dadurch unschädlich gemacht, dass ich das Thermometer unmittelbar vor jedem Gebrauch mehrfach auf 100° erhitzte. Eigens hierzu durchgeführte Versuche haben mich gelehrt, dass das auf diese Weise jedesmal erzielte Nullpunktsminimum im Laufe eines Jahres bis auf 0.01° unverändert bleibt. Dies Minimum hält bei meinem Instrumente über eine Stunde nach stattgehabter Erhitzung an.

Die Correction wegen des kalten Quecksilberfadens habe ich nach Kopp's Formel gemacht, indem ich nach Holtzmann's Vorgange¹⁾ die Constante empirisch bestimmte.

14. Zur Berechnung der relativen Affinität der drei Säuren bei verschiedener Temperatur ist die Kenntniss der Ausdehnung von zwölf Lösungen erforderlich. Die Bestimmungen derselben finden sich in nachstehenden Tabellen, wobei ich darauf verzichtet habe, das ganze Protokolldetail zu geben, da die Zuverlässigkeit der Zahlen an den durchgängigen Doppelbestimmungen beurtheilt

1) Handwörterbuch der Chemie. VII. p. 368.

werden kann. Die Tabellen enthalten unter I und II die beiden unabhängigen Versuchsreihen über die Wärmeausdehnung zwischen 0° und 60° und unter „Volum“ die in dem Abschnitt II (Anmerkung p. 434) definirte Grösse, wie sie sich aus den dort unter Natron mitgetheilten Volumen und aus der Wärmeausdehnung für die verschiedenen Temperaturen ergibt.

Tabelle 1. Salpetersaures Natron.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	3872.64
20.00°	1.003866	1.003855	1.003861	3887.60
40.00°	1.011126	1.011120	1.011123	3915.72
60.00°	1.020976	1.020989	1.020983	3953.90

Tabelle 2. Chlornatrium.

0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	3905.97
20.00°	1.003145	1.003126	1.003136	3918.21
40.00°	1.009832	1.009816	1.009824	3944.34
60.00°	1.019186	1.019230	1.019208	3980.99

Tabelle 3. Schwefelsaures Natron.

0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	3861.54
20.00°	1.003407	1.003411	1.003409	3874.71
40.00°	1.010249	1.010248	1.010249	3901.12
60.00°	1.019723	1.019752	1.019738	3917.74

Tabelle 4. Salpetersäure.

0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	1924.39
20.00°	1.004572	1.004583	1.004578	1933.20
40.00°	1.012209	1.012198	1.012204	1947.88
60.00°	1.022288	1.022242	1.022265	1967.25

Tabelle 5. Salzsäure.

0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	1958.85
20.00°	1.003051	1.003035	1.003043	1964.81
40.00°	1.009455	1.009433	1.009444	1977.35
60.00°	1.018474	1.018437	1.018456	1994.96

Tabelle 6. Schwefelsäure.

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	1928.18
20.00°	1.004475	1.004479	1.004477	1936.81
40.00°	1.012029	1.012036	1.012033	1951.38
60.00°	1.021951	1.021980	1.021966	1970.53

Bei der Untersuchung der Flüssigkeiten $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ und $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ musste ich, wenn beide der Theorie gemäss wirklich gleich waren, die gleiche Ausdehnung finden. Dies ergab sich in der That, so dass ich mich begnügte, die zweite nur einmal zu untersuchen. In der folgenden Tabelle bezieht sich daher I und II auf die erste, III auf die zweite Flüssigkeit. Das Mittel ist aus den drei Reihen genommen und soll für beide Combinationen gelten. Das Entsprechende gilt für die Salzsäure (Tabelle 8).

Tabelle 7. Salpetersäure, Schwefelsäure und Natron.

Temp.	I.	II.	III.	Mittel.	Volum.
0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	5797.43
20.00°	1.004192	1.004175	1.004193	1.004187	5821.68
40.00°	1.011652	1.011664	1.011635	1.011650	5864.95
60.00°	1.021698	1.021706	1.021707	1.021704	5923.15

Tabelle 8. Salzsäure, Schwefelsäure und Natron.

0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	5831.18
20.00°	1.003670	1.003657	1.003650	1.003659	5852.51
40.00°	1.010749	1.010748	1.010739	1.010745	5893.83
60.00°	1.020471	1.020463	1.020442	1.020459	5950.48

Schliesslich folgen die Wärmeausdehnungen für zwei Combinationen von Schwefelsäure mit schwefelsaurem Natron.

Tabelle 9. Na_2SO_4 , H_2SO_4 .

Temp.	I.	II.	Mittel.	Volum.
0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	5793.83
20.00°	1.004138	1.004150	1.004144	5817.84
40.00°	1.011698	1.011712	1.011705	5861.65
60.00°	1.021774	1.021783	1.021779	5920.02

Tabelle 10. Na_2SO_4 , $2\text{H}_2\text{SO}_4$.

0.00°	1.000000	1.000000	1.000000	7623.36
20.00°	1.004311	1.004312	1.004312	7756.66
40.00°	1.011928	1.011936	1.011932	7815.51
60.00°	1.022043	1.022082	1.022063	7893.75

15. Aus diesem Material können nun, wie in dem II. Abschnitt, die Volumenänderungen bestimmt werden. Ich stelle sie in den nachfolgenden Tabellen mit selbstverständlicher Bezeichnung zusammen.

Tabelle 11. Na_2SO_4 , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$.

Temp.	Volum		Aus- dehnung.
	nach der Reaction.	vor der Reaction.	
0.00°	5797.43	5785.94	+ 11.49
20.00°	5821.68	5807.91	+ 13.77
40.00°	5864.95	5849.00	+ 15.95
60.00°	5923.15	5904.99	+ 18.16

Tabelle 12. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_6$, H_2SO_4 .

Temp.	Volum		Aus- dehnung.
	nach der Reaction.	vor der Reaction.	
0.00°	5797.43	5800.82	- 3.39
20.00°	5821.68	5824.41	- 2.73
40.00°	5864.95	5867.10	- 2.15
60.00°	5923.15	5924.44	- 1.29

Tabelle 13. Na_2SO_4 , H_2Cl_2 .

0.00°	5831.18	5820.39	+ 10.79
20.00°	5852.51	5839.52	+ 12.99
40.00°	5893.83	5878.47	+ 15.36
60.00°	5950.48	5932.71	+ 17.77

Tabelle 14. Na_2Cl_2 , H_2SO_4 .

0.00°	5831.18	5834.15	- 2.97
20.00°	5852.51	5855.03	- 2.52
40.00°	5893.83	5895.72	- 1.89
60.00°	5950.48	5951.52	- 1.04

Tabelle 15. Na_2SO_4 , H_2SO_4 .

0.00°	5793.83	5789.72	+ 4.11
20.00°	5817.84	5811.52	+ 6.32
40.00°	5861.65	5852.50	+ 9.15
60.00°	5920.02	5908.28	+ 11.74

Tabelle 16. Na_2SO_4 , $2\text{H}_2\text{SO}_4$.

0.00°	7723.36	7717.90	+ 5.46
20.00°	7756.66	7748.33	+ 8.33
40.00°	7815.51	7803.89	+ 11.62
60.00°	7893.75	7878.81	+ 14.94

Führt man auf Grundlage dieser Zahlen die Rechnung für die Vertheilung des Natrons zwischen den Säuren durch, so erhält man folgende Tabelle, deren Columnen nachstehende Bedeutung haben.

- I. Das Affinitätsverhältniss Schwefelsäure : Salpetersäure.
 II. „ „ „ Schwefelsäure : Salzsäure.
 III. „ „ „ Salzsäure : Salpetersäure.

Tabelle 17. Afinitätsverhältnisse.

Temp.	I.	II.	III.
0°	$\frac{0.345}{0.655} = 0.53$	$\frac{0.341}{0.659} = 0.52$	$\frac{0.53}{0.52} = 1.02$
20°	$\frac{0.333}{0.667} = 0.50$	$\frac{0.342}{0.658} = 0.52$	$\frac{0.50}{0.52} = 0.96$
40°	$\frac{0.331}{0.669} = 0.49$	$\frac{0.334}{0.669} = 0.50$	$\frac{0.49}{0.50} = 0.98$
60°	$\frac{0.297}{0.703} = 0.42$	$\frac{0.297}{0.703} = 0.42$	$\frac{0.42}{0.42} = 1.00$

Diese Tabelle zeigt, sich der entsprechenden Tab. 22 in dem II. Abschnitte ganz ähnlich. Auch hier haben die Werthe der Columne I und II einen regelmässig fortschreitenden Gang, während III nahezu constante, um die Einheit schwankende Zahlen aufweist. Es folgt also, dass die relative Affinität der Salpeter- und Salzsäure auch von der Temperatur unabhängig sei. Nun dürfte wohl ausser dem Drucke, der auf die chemische Verwandtschaft nach Bunsen¹⁾ wahrscheinlich keinen Einfluss ausübt, nichts weiter die chemische Verwandtschaft beeinflussen können. Es scheint somit statthaft, für Salpeter- und Salzsäure den Satz auszusprechen,

dass ihre relative Affinität constant sei.

16. Die Schwefelsäure zeigt wie bei der Untersuchung über den Einfluss der Basen, so auch hier regelmässige Abweichungen. Dort habe ich dieselben auf den Einfluss des sauren Sulfats zurückzuführen gesucht. Ein Blick auf

1) Liebig Ann. LXV. p. 81.

die Tabellen 15, 16 und 17 zeigt den Causalzusammenhang beider Erscheinungen auch hier auf das klarste, denn man wird in den stark zunehmenden Werthen der Tabellen 15 und 16, wenn auch nicht ein Maass, so doch einen Beleg für die Zunahme der Bildung des sauren Sulfats mit der Temperatur sehen müssen. Der Möglichkeit, dass der obige Satz auch für Schwefelsäure gilt, steht somit nichts im Wege; ein quantitativer Beweis lässt sich aber auch hier nicht führen.

Nicht ohne Interesse ist an den Tabellen 15 und 16 ferner der neue Beleg, den sie dafür liefern, dass verdünnte Säuren bei höherer Temperatur wie concentrirte wirken. Die Thatsache verdient Berücksichtigung, da von vornherein zugegeben werden muss, dass durch Zunahme der Temperatur die chemische Verwandtschaft an sich nur vermindert werden kann. Die Lösung des Widerspruchs liegt in der basischen Eigenschaft des Wassers, die in verdünnten Säuren die Wirkung der letzteren mehr oder weniger hemmt. Nimmt man im gegebenen Falle an, dass mit steigender Temperatur die Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Wasser schneller abnimmt, als die zwischen Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron, so ist bei absoluter Abnahme beider Verwandtschaften doch ein Steigen der resultirenden Verwandtschaft sehr gut möglich.¹⁾

1) In den obenstehenden Betrachtungen ist der Keim einer Theorie der wässrigen Salzlösungen enthalten, deren widerspruchsvolles Verhalten den Scharfsinn so vieler Forscher herausgefordert hat (vgl. z. B. Marignac, *Ann. d. chim. et phys.* (4) XXII. p. 409). Es wäre nämlich für alle gelösten Salze anzunehmen, was für solche mit schwachen Affinitäten schon vielfach nachgewiesen ist: dass sie durch das Lösungswasser theilweise in Säure und Basis zersetzt sind. Hierdurch erklärt sich die starke Wärmeausdehnung und die geringe spezifische Wärme der Lösungen, indem bei Temperaturerhöhung eine mit Volumenvergrösserung und Wärmeentwicklung verbundene Rückbildung des zersetzten Salzes stattfindet, hierdurch erklärt sich ferner die mit Wärmeabsorption verbundene Contraction beim Verdünnen, denn eine progressive Zersetzung bringt beide Wirkungen hervor.

17. Die Frage, ob für den Satz von der Unabhängigkeit der relativen Affinität von der Temperatur eine Verallgemeinerung wahrscheinlich ist, erhält ein werthvolles Licht durch die Arbeit über Aetherbildung von Berthelot und Péan de St. Gilles¹⁾, welche nachweist, dass die Grenze, bis zu der Alkohole und Säuren sich zu Aethern verbinden (die durch das freiwerdende Wasser bedingt wird), innerhalb weiter Grenzen von der Temperatur unabhängig ist. Ich berufe mich um so eher auf diese Versuche, als ich im Gegensatz zu den Verfassern Aetherbildung und Salzbildung für völlig analoge Erscheinungen halte, die sich nur durch den zeitlichen Verlauf der entsprechenden Reactionen unterscheiden. (Auch die Nichtfällbarkeit der Haloidäther durch Silberlösung scheint sich durch die ausserordentliche Langsamkeit der Reaction zu erklären.)

Macht man also die zunächst hypothetische Annahme, dass für alle Säuren und Basen (denn was für die ersteren gilt, muss für die letzteren auch gelten) die Temperatur keinen Einfluss auf die relative Affinität hat, so kann man diesen Satz auch so ausdrücken: die chemische Verwandtschaft aller Säuren und Basen ist eine und dieselbe Function der Temperatur. In dieser Form dient der Satz dazu, der Affinitätstabelle des II. Abschnittes eine dritte Dimension zu geben. Die einmalige Bestimmung dieser Temperaturfunction würde dann genügen, diese Raumbtabelle für alle Säuren, Basen und Temperaturen auszufüllen.

Ich hebe nochmals hervor, dass diese Betrachtungen hypothetische Verallgemeinerungen weniger Versuche sind. Es schien mir aber nützlich, auf das ungeheure zur Bearbeitung vorliegende Material und auf das Vielversprechende dieser Bearbeitung hinzuweisen in einer Zeit, wo der wissenschaftlichen Fortbildung der Chemie die gefährlichste Einseitigkeit droht.

Dorpat, Mai 1877.

1) Ann. d. chim. et phys. (3) LXIII. p. 234.

XIII. *Beitrag zur Kenntniss des Miargyrits;*
von A. Weisbach.

Fortsetzung von Pogg. Ann. Ann. XXV. p. 457.

Im Jahre 1872 erwarb ich von der hiesigen bergakademischen Mineralienniederlage aus der Grube Neue Hoffnung Gottes zu Bräunsdorf eine Stufe, auf welcher zwei kleine Miargyritkrystalle aufsassen, die sich durch ausserordentlich lebhaften Glanz und ungewöhnliche Ebenheit der Flächen auszeichneten, so dass der Wunsch entstand, neue Messungen vorzunehmen, um so mehr als für diese Species von den älteren goniometrischen Bestimmungen Naumann's¹⁾ die meinigen²⁾ zum Theil merkliche Abweichungen ergeben hatten.

Von Naumann war gemessen worden (Fig. 1):

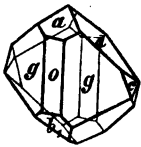


Fig. 1.

$$\frac{a}{o} = 131^{\circ} 46' (48^{\circ} 14'),$$

$$\frac{b}{a} = 98^{\circ} 24' (81^{\circ} 36'),$$

$$\frac{d}{a} = 109^{\circ} 16' (70^{\circ} 44');$$

auf Grund welcher Winkel sich, wenn man a zur Basis, g zum primären Prisma und b zum primären Hemidoma wählt, die Axenelemente ergeben:

$$\text{Kyriaxe } a = 1.2883, \quad \text{Orthoaxe } c = 0.9991$$

$$\text{Axenschiefe } C = 48^{\circ} 14',$$

1) Pogg. Ann. XVII. p. 142. 1829.

2) Pogg. Ann. CXXV. p. 441. 1865. In dieser Abhandlung muss es heissen:

p. 441 Z. 14 statt g zum primären vorderen Hemidoma — g zum primären Prisma, b zum primären Hemidoma;

p. 442 Z. 18 und p. 444 Z. 6 17. 25 statt $\frac{2}{3} P \frac{1}{2} - \frac{1}{3} P \frac{1}{3}$;

p. 446 Z. 9 statt $70^{\circ} 34' - 70^{\circ} 44'$;

p. 447 Z. 35 statt Fig. 12 — Fig. 10,

p. 450 Z. 7 statt Nr. 11 (Fig. 6) — Nr. 3 (Fig. 11);

p. 452 Z. 10 statt $149^{\circ} 47' - 129^{\circ} 47'$;

ferner auf der Figurentafel: in Fig. 9 statt $x - \chi$;

in Fig. 11, 12, 13 statt $f - F$.

sowie fernerweit:

$$\frac{g}{g} = 106^{\circ} 31' (73^{\circ} 29'), \quad \frac{b}{o} = 129^{\circ} 50' (50^{\circ} 10'),$$

wozu noch einmal: $\frac{a}{o} = 131^{\circ} 46' (48^{\circ} 14')$

gesetzt werden möge, um die ungefähr gleiche Neigung von Basis a und Hemidoma b gegen o hervortreten zu lassen, ein Verhältniss wie es auch bei einigen anderen monoklinen Species sich findet, so für die Flächen P und x bei den Feldspäthen, so auch bei den Amphibolen und Pyroxenen.

Dieser Umstand, der für gewisse krystallographische Betrachtungen (ich darf an die Vergleichung der monoklinen Formen der Pyroxene mit den rhombischen von Broncit und Hypersthen erinnern) von Interesse ist, hat mich seinerzeit mit zu der gewählten und von Naumann¹⁾ abweichenden Aufstellung der Miargyritkrystalle allerdings neben der Thatsache bestimmt, dass von den säuligen (nadrigen) Krystallen der Species die meisten in der Richtung go verlängert erscheinen, wogegen andererseits bei der Naumann'schen Stellung keine einzige der am Miargyrit bekannten Krystallgestalten zu einer prismatischen wird.

Was meine eigenen Messungen anlangt, so hatte ich im Jahre 1865 an drei Individuen genauere angestellt und zwar erstens an einem Krystallbruchstück (Nr. 10 mit tadellosen Flächen abo), mit dem Resultate:

$$\frac{a}{o} = 131^{\circ} 35' (48^{\circ} 25'), \quad \frac{b}{o} = 129^{\circ} 49' (50^{\circ} 11'),$$

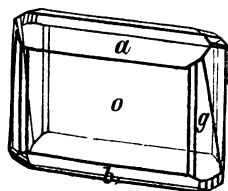


Fig. 2.

zweitens an einem Krystall Nr. 3 (siehe Fig. 2), an welchem wegen unvollkommener, bez. mehrfacher Spiegelbilder leider weder genaue Messungen in der Zone der Orthoaxe, noch in der der Hauptaxe vorgenommen werden konnten. Innerhalb der letzteren wurde direct:

1) Naumann hat ebenfalls a zur Basis genommen, aber zur Primärform die Hemipyramide d .

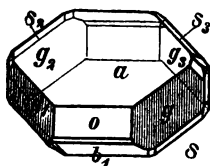
$$\frac{g}{g} = 106^{\circ} 41\frac{1}{2}' (73^{\circ} 55\frac{1}{2}') (\pm 14'),$$

sonst aber auf Grund von 5 gemessenen Winkeln $g\alpha$, bF , bd , bs , ba durch Rechnung indirect erhalten:

$$\frac{g}{g} = 105^{\circ} 50', \quad \frac{\alpha}{o} = 132^{\circ} 28', \quad \frac{b}{o} = 129^{\circ} 47',$$

welche Werthe aber freilich die Richtigkeit der für die Formen αFds angenommenen Derivationscoefficienten voraussetzen, welche vielleicht schon von $\alpha = 2P\frac{2}{3}$, noch mehr aber von $F = \frac{5}{8}P\frac{2}{3}$ bezweifelt werden könnte.

Drittens ergab ein ringsum ausgebildeter Krystall Nr. 2 (Fig. 3), an welchem aus der Zone der Orthoaxe wohl die Neigung ba , nicht aber weder ao noch bo mit wünschenswerther Genauigkeit zu erlangen war, die bis auf eine Minute genauen Winkel:



$$\begin{aligned} \frac{g}{g} &= 104^{\circ} 36', & \frac{\delta_3}{g_3} &= 127^{\circ} 3', \\ \frac{g}{a} &= 123^{\circ} 31', & \frac{\delta_3}{g} &= 102^{\circ} 18', \\ \frac{b}{a} &= 98^{\circ} 34', & \frac{\delta_3}{a} &= 109^{\circ} 25', \end{aligned}$$

Fig. 3.

woraus unter der Annahme, dass $\delta = \frac{13}{17}P\frac{13}{13}$ sei, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurde:

$$\frac{g}{g} = 104^{\circ} 36', \quad \frac{\alpha}{o} = 134^{\circ} 15', \quad \frac{b}{o} = 127^{\circ} 11',$$

zu welchen Zahlenwerthen man auch gelangt, wenn man, von δ ganz absehend, lediglich die drei Messungen gg , ga und ba zu Grunde legt. Es ergibt sich hiernach folgende Uebersicht.

	Naumann.	Weisbach.		
		Krystall-bruchstück Nr. 10. Mit Fernrohr.	Krystall Nr. 8. Mit freiem Auge.	Krystall Nr. 2. Mit Fernrohr.
gg	$106^{\circ} 31'$		$105^{\circ} 50'$	$104^{\circ} 36'$
ao	$131^{\circ} 46'$	$131^{\circ} 35'$	$132^{\circ} 28'$	$134^{\circ} 15'$
bo	$129^{\circ} 50'$	$129^{\circ} 49'$	$129^{\circ} 47'$	$127^{\circ} 11'$

Die in dieser Tabelle hervortretenden Winkelabweichungen sowohl zwischen den von mir gemessenen Krystallen unter sich, als auch von der Bestimmung Naumann's glaubte ich seinerzeit (1865) mittelst partieller Vertretung der Hauptbestandtheile des Miargyrits können erklären zu dürfen, sei es des Schwefelsilbers durch Schwefelkupfer und Schwefeleisen¹⁾, sei es in Analogie mit den beiden Rothgiltigerzen des Schwefelantimons durch Schwefelarsen; letzteres um so mehr, als silberreicher Arsenkies (sog. Weisserz) auf den Bräunsdorfer Gängen zwar fein, aber reichlich in dem die Hauptausfüllung bildenden Quarze auftritt.

Zur weiteren Aufklärung erschien mir nun der Erwerb der eingangs erwähnten Stufe als ein recht willkommener, ich brach deshalb einen (Nr. 11) der beiden Krystalle ab und ersuchte Hrn. Markscheider Choulant hier denselben durchzumessen, was in den Monaten Juni und Juli 1876 geschah, sowie auch später im Winter 1876/77 der Studirende

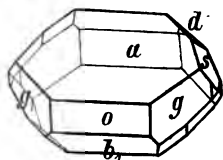


Fig. 4.

Herr Fritz Wappler diese Messungen zu wiederholen veranlasst ward. Der Krystall Nr. 11 (Fig. 4) zeigt den Habitus des Krystalles Nr. 2 (Fig. 3), unterscheidet sich aber von ihm u. a. durch das Auftreten des positiven Hemidomas $m = \frac{1}{2}P\infty$ und des primären Klinodomas β , sowie des secundären Prismas $A = \infty P\frac{1}{2}$, dessen Flächen in der Zone $bdsc$ gelegen sind.

Herr Choulant hat mit freiem Auge gemessen und die zu bestimmenden Kanten mittelst Schlitten centrirt, wogegen Herr Wappler ein im Ocular mit Fadenkreuz ausgerüstetes Fernröhrchen in Anwendung brachte und den Centrirungsfehler auf bekannte Weise gänzlich eliminirte. Als Object diente wie früher bei hori-

1) H. Rose fand in dem von ihm untersuchten Miargyrit von Bräunsdorf 1.06 Procent Kupfer und 0.62 Eisen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Winkel zwischen den Flächen- normalen.	Choulant.	F. Wappler mit freiem Auge.	F. Wappler mit Fernrohr.	Gemessen.	Nach den Axenelemen- ten Nau- mann's berechnet.	Messung minus Rechnung VI.	Berechnet.	Messung minus Rechnung VIII.
g_o	$37^{\circ} 20'$	$37^{\circ} 25'$	$g_s^* = 37^{\circ} 27'$ $g_o^* = 37^{\circ} 12\frac{1}{2}'$	$37^{\circ} 20'$	$36^{\circ} 44\frac{1}{2}'$	$+35\frac{1}{2}'$	$37^{\circ} 16'$	$+4'$
A_o	$66^{\circ} 28\frac{1}{2}'$	$66^{\circ} 18\frac{1}{2}'$	$A_o^* = 66^{\circ} 18'$	$66^{\circ} 18'$	$65^{\circ} 56'$	$+22'$	$66^{\circ} 20'$	$-2'$
a_o	$48^{\circ} 38'$	$48^{\circ} 30'$		$48^{\circ} 34'$	$48^{\circ} 14'$	$+20'$	$48^{\circ} 38'$	$-4'$
b_o	$50^{\circ} 14'$	$50^{\circ} 6'$		$50^{\circ} 10'$	$50^{\circ} 10'$	0	$50^{\circ} 15'$	$-5'$
g_a	$58^{\circ} 17\frac{1}{2}'$	$58^{\circ} 5'$	$g_a^{**} = 58^{\circ} 14\frac{1}{2}'$	$58^{\circ} 14\frac{1}{2}'$	$57^{\circ} 44'$	$+30\frac{1}{2}'$	$58^{\circ} 16'$	$-1\frac{1}{2}'$
d_a	$70^{\circ} 28'$	$70^{\circ} 29'$	$d_a^{**} = 70^{\circ} 33'$ $d_a^* = 70^{\circ} 27\frac{1}{2}'$	$70^{\circ} 30'$	$70^{\circ} 44'$	$-14'$	$70^{\circ} 34'$	$-4'$
s_b	$55^{\circ} 46'$	$s_b^{**} = 55^{\circ} 40\frac{1}{2}'$ $s_b^* = 55^{\circ} 28'$	$s_b^{**} = 55^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	$55^{\circ} 40\frac{1}{2}'$	$55^{\circ} 36'$	$+4\frac{1}{2}'$	$55^{\circ} 45'$	$-4\frac{1}{2}'$

Die mit Sternchen versehenen Buchstaben bezeichnen Flächen, deren Bilder einfache und vollkommene waren.

zontalem Limbus eine verticale, fünf Minuten breite Gasflamme im verfinsterten Zimmer.

Obschon übrigens an der eigentlichen Arbeit meinerseits keine Betheiligung stattfand, so habe ich doch vor Beginn jeder Einzelmessung von der Beschaffenheit der Reflexbilder mich in Kenntniss zu setzen nicht unterlassen. Es haben die beiden genannten Herren, denen ich auch an dieser Stelle meinen Dank für ihre Bemühungen abstatte, die in der Tabelle p. 459 zusammengestellten Werthe gefunden.

Auf Grund dieser Messungen wurden die in den Columnen V verzeichneten Werthe angenommen, während Columne VI die nach den obigen Axenelementen Naumann's berechneten enthält, Columne VII endlich die Differenzen.

Bezeichnet man jetzt die Aenderungen, welche an den Naumann'schen Elementen a , c und $\sin C$ vorgenommen werden müssen, damit sie den Messungen an Krystall Nr. 11 genügen, mit da , dc und dy , so hat man für diese die sieben Gleichungen:

$$\begin{array}{r|l} -17.5 dc + 23 dy = 0.305 & 27 da + 8 dy = 0 \\ -12.5 dc + 17.5 dy = 0.22 & 9 dc + 46 dy = -0.305 \\ -52 dy = -0.20 & -26 da + 5 dc + 16 dy = 0.14 \\ -7 da + 14 dc + 14 dy = -0.045 & \end{array}$$

und aus diesen Gleichungen fließen mittelst Methode der kleinsten Quadrate die drei:

$$\begin{array}{l} 146 da - 23 dc - 30 dy = -0.3325 \\ -23 da + 215 dc - 262 dy = -3.8525 \\ -30 da - 262 dc + 868 dy = 7.4100, \end{array}$$

woraus:

$$da = -0.00332, \quad dc = -0.01264 \quad dy = +0.00460$$

und schliesslich somit:

$$a = 1.2850, \quad c = 0.9865, \quad C = 48^\circ 38'.$$

Unter Zugrundelegung dieser verbesserten Elemente berechnen sich dann rückwärts die in Columne VIII ent-

haltenen Werthe, während IX die zwischen Messung und Rechnung noch verbleibenden Differenzen angibt.

Wir haben jetzt zur Vergleichung:

Naumann.		Weisbach.	
		Krystall Nr. 11.	Krystall- bruchstück Nr. 10.
$\frac{g}{g}$	106° 31'	105° 28'	
$\frac{a}{o}$	131° 46'	131° 22'	131° 35'
$\frac{b}{o}$	129° 50'	129° 45'	129° 49'

Man erkennt hieraus, dass, während in der Zone der Orthoaxe eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Messungen Naumann's und den unsrigen stattfindet, in der Hauptaxenzone eine merkliche Differenz und zwar im prismatischen Winkel von über 1 Grad ($65\frac{1}{2}'$) existirt; freilich ist dieser Winkel von Naumann nicht direct gemessen, sondern aus den Neigungen ao , bo , da abgeleitet worden, unter welchen der letzteren ein grosser Einfluss zufällt, indem ein Fehler von nur 1' in da einen solchen von über 6' in gg zur Folge hat, weswegen, da Naumann selbst seine Messungen nur auf 5' genau ansieht, im Prisma ein Fehler von über 30' möglich wird.

Am Krystall Nr. 3 war der prismatische Winkel von mir unter gewissen Voraussetzungen indirect zu $105^{\circ} 50'$, direct zu $105^{\circ} 52\frac{1}{2}'$ bis $106^{\circ} 20'$ ermittelt worden (s. oben).

Sonst ist noch an dem Krystall Nr. 11, an welchem in Spuren $A = \infty P\frac{2}{3}$ und $x = \infty P\frac{2}{3}$ vorhanden, gemessen worden:

$$bA = 104^{\circ} 21', \quad po = 23^{\circ} 5', \quad mo = 88^{\circ} 13', \quad xo = 48^{\circ} 53'.$$

Wir kommen nun noch einmal auf die 1865 von mir am ringsum ausgebildeten Krystall Nr. 2 (Fig. 3) angestellten Messungen zurück, deren Berechnung bedeutende

Abweichungen ergeben hatte sowohl in gg und ao , als auch, was auffallend und befremdlich — in bo .

An jenem Krystall war (s. Pogg. Ann. CXXV. p. 443) bemerkt worden, dass die Flächen δ , welche der Zone $\frac{b}{c} = \frac{+P\infty}{3P\infty}$ angehören, nicht auch zugleich in die Zone $\frac{a}{g} = \frac{oP}{\infty P}$, fielen, also hiernach nicht mit der Naumann'schen Gestalt $d = \frac{1}{3}P$ identisch sein konnten; es waren vielmehr auf Grund der obigen Messungen die Coefficienten:

$$m = 0.7642 \quad \text{und} \quad n = 1.0786$$

berechnet worden, welchen Grössen die der Zone $bc =$ Zone bA zukommende Zonengleichung:

$$n = \frac{m}{3(1 \mp m)}$$

genügenden Werthe:

$$m = \frac{13}{17} = 0.7647 \quad n = \frac{13}{12} = 1.0833$$

nahekommen.

Es ist ja aber auch die Möglichkeit denkbar, dass δ mit Naumann's d identisch und dagegen die in Fig. 3 mit dem Buchstaben g bezeichneten Flächen nicht das Naumann'sche g , also nicht das primäre Prisma, sondern eine sehr steile Hemipyramide γ darstellen, womit auch der Umstand im Einklang sein würde, dass am Krystall Nr. 2 diese Flächen γ eine zarte, mit Combinationskante γb parallele Liniirung¹⁾ erkennen lassen, während g mit der Hauptaxe parallel gestreift zu erscheinen pflegt.

Für diesen Fall der Deutung bleiben von den an Krystall Nr. 2 gemachten Messungen nur zwei Winkelbestimmungen übrig, nämlich:

$$\frac{d}{a} = 109^\circ 25' \quad \frac{b}{a} = 98^\circ 34'.$$

Behufs der Ermittlung wenigstens noch eines dritten Winkels bat ich Hrn. F. Wappler ao zu messen, was freilich bei der starken Streifung von o ²⁾ nicht mit letzter

1) Pogg. Ann. CXXV. p. 454.

2) l. c. p. 448.

Genauigkeit möglich war. Bei sehr grosser Angularentfernung zwischen Flamme und Mire, also bei fast rechtwinkliger Incidenz wurde gefunden:

$$\frac{a}{b} = 98^{\circ} 38', \quad \frac{a}{o} = 131^{\circ} 47', \quad \frac{b}{o} = 129^{\circ} 35',$$

woraus sich berechnet:

$$\text{Kyriaxe} \quad . \quad . \quad . \quad a = 1.2828,$$

$$\text{Orthoaxe} \quad . \quad . \quad . \quad c = 0.9930,$$

$$\text{Axenschiefe} \quad . \quad . \quad . \quad C = 48^{\circ} 13',$$

sowie: $\frac{g}{g} = 106^{\circ} 12'.$

Betreffs der am Krystall Nr. 2 vorhandenen Flächen γ , so liegen sie, wie die genauere Beobachtung der Lage der Reflexbilder ergab, nicht mit o in einer Zone, sind also in der That keine prismatischen, sondern entsprechen nach meinen Messungen ¹⁾:

$$\frac{\gamma}{\gamma} = 104^{\circ} 36' 2), \quad \frac{\gamma}{a} = 123^{\circ} 31'$$

einer sehr steilen negativen Hemipyramide:

$$-12 P \frac{1}{3},$$

deren Flächen in die Zone bg fallen.

Die Flächen ψ , für welche ich früher das Symbol $-3 P \frac{1}{4}$ angegeben, liegen in der nämlichen Zone bg , zugleich aber, wie jetzt ermittelt wurde, in der Zone sa , es kommt ihnen deshalb das Zeichen $\psi = -2 P \frac{1}{3}$ zu; die Form ist somit identisch mit der von mir an Parenos aufgefundenen Gestalt ξ .

Herr Wappler fand annähernd:

$$\psi\gamma = 91\frac{1}{2}^{\circ}, \quad \psi\psi = 82\frac{1}{2}^{\circ}, \quad \psi a = 50\frac{1}{2}^{\circ}.$$

Im I. Theile meiner Abhandlung (Pogg. Ann. CXXV.) war ausgesprochen worden, dass der Kenngottit ³⁾ (Felsöbanya) mit dem Miargyrit, wenn auch nicht identisch, so doch isomorph sei, und ich bin in dieser Meinung

1) l. c. p. 448.

2) Herr Wappler fand $104^{\circ} 36\frac{1}{2}'$.

3) Kenngott Pogg. Ann. XCVIII. p. 165. 1856.

in der Zwischenzeit noch mehr bestärkt worden durch Besichtigung anderer Krystalle, besonders solcher in der ausgezeichneten Sammlung meines heimgegangenen theuren Freundes Rudolph Ferber. Es entsprechen höchst wahrscheinlich die von Kenngott mit *eou* bezeichneten Flächen des Kenngottits den *agd* des Miargyrits. Auch entfernt sich der einzige von Kenngott angegebene Winkel, nämlich der ebene $\frac{eo}{eu}$ im Betrage von 42° nicht zu weit von dem basischen Hauptschnittswinkel $\frac{ad}{ag}$ des Miargyrits, für den Krystall Nr. 11 $45^\circ 18'$ messend.

Neuerdings wurde auch das spec. Gewicht von mir bestimmt und zwar an einer Menge von 273.5 Mgrm. zu 5.31 bis 5.47 bei 22° C., während Kenngott selbst an einer freilich nur 50 Mgrm. betragenden Quantität dasselbe zu 6.06 ermittelte.

Herr Oberbergrath Richter fand in der von mir gewogenen Probe ausser Silber, Antimon und Schwefel noch etwas Arsen und Blei, den Silbergehalt aber zu 30.12 Procent, welcher mit dem von Kenngott angegebenen (30 Procent) stimmt und um 6 Procent niedriger ist als im Miargyrit. Es dürfte also hiernach Kenngottit noch als Varietät des Miargyrits festzuhalten sein.

Schliesslich möchte ich noch des „fahlen Rothgiltigerzes“¹⁾ Erwähnung thun, welches zu Andreasberg in beträchtlicher Menge auf mehreren Gruben in Begleitung von Diskrasit (Antimonsilber), Rothgiltigerz, gediegenem Arsen, Bleiglanz, sowie Kalkspath und Harmotom vorgekommen ist, theils in matten derben Massen von fast dichtem Bruche, theils in sehr kleinen spiessigen Kryställchen. Dasselbe ist von Farbe metallisch grauschwarz,

1) Hausmann 1805 im Hercyn. Archiv p. 680, ferner 1809 im System der unorgan. Naturkörper p. 77, 1813 im Handbuch p. 224, 1847 in demselben p. 191; auch Du Ménil 1823 in v. Leonhard's min. Taschenbuch, p. 377 und Zincken 1842 in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung p. 401.

liefert schmutzig dunkelrothes Pulver, hat nach Du Ménil das spec. Gewicht 5.214 und soll nach demselben enthalten: 47.24 Silber, 37.54 Antimon, 14.82 Schwefel = 99.60%.

Zincken fand darin neben herrschendem Antimon noch etwas Arsen, auch geringe Mengen von Eisen und Kupfer. Mit diesem Körper, den Hausmann 1847 zum Miargyrit zu ziehen sich hinneigt, ist höchst wahrscheinlich Breithaupt's¹⁾ Hypargyronblende (Hypargyrit) einerlei, für welche man dunkelkirschrothen bis röthlichbraunen Strich, das spec. Gewicht 4.77 bis 4.89 und nach Plattner²⁾ einen Gehalt von 35.0 Procent Silber neben Schwefel und Arsen, auch wenig Antimon und Eisen angegeben findet.

Von diesem Hypargyrit liegen in der bergakademischen Sammlung drei Stufen, unter denen zwei den Körper klein krystallisirt und zwar unmittelbar theils auf Kalkspath, theils auf Diskrasit aufsitzend zeigen. An den Kryställchen entdeckte ich unter der Lupe ebenfalls die für Miargyrit charakteristische federartige Zeichnung der Flächen *b* und erkannte weiter die Combination *sabF* (s. Fig. 12 des ersten Theiles der Abhandlung), deren langgestreckter nadliger Habitus durch Herrschen der parallel *sb* gekerbten hemipyramidalen Flächen *s* hervorgebracht wird.

Das spec. Gewicht des Hypargyrits wurde von einer über 1 Grm. betragenden, von beibrechendem Diskrasit und Galenit sorgfältig befreiten Quantität zu 5.21 bis 5.27 (22° C.) gefunden und der Silbergehalt von Seiten des Hrn. Oberbergrath Richter zu 36.02 Procent bestimmt; eine qualitative Untersuchung desselben hatte noch Schwefel und Antimon als Hauptbestandtheile festgestellt; Arsen dagegen in ganz untergeordneter Menge.

Hiernach kann an der Identität des in Rede stehen-

1) Breithaupt 1832 in der Charakteristik des Mineralsystems, p. 286 und 333; hier wird irrthümlich Clausthal statt Andreasberg als Fundort aufgeführt.

2) Breithaupt l. c.; dagegen bespricht Plattner selbst in seiner Löthrohrprobirkunst den Hypargyrit nirgends.

den Harzer Silbererzes mit dem Miargyrit nicht mehr zweifelt werden.

Uebrigens stimmt das von Du Ménil angegebene spec. Gewicht des „fahlen Rothgiltigerzes“ ganz mit dem meinerseits gefundenen der Hypargyronblende, sowie dem des Miargyrits überein; ob aber Du Ménil die zur spec. Gewichtsbestimmung angewendete Menge auch zur Analyse — sie führt auf die Formel: $\text{Ag}_4\text{Sb}_3\text{S}_4 = 2\text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_2\text{Sb}$ — benutzt hat und ob das analysirte Material frei von Diskrasit gewesen und ob endlich die nach seiner analytischen Methode ausgeführten Bestimmungen gegenwärtig noch Anspruch auf Vertrauen erheben können, muss dahingestellt bleiben.

XIV. *Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande; von Dr. G. Brügelmann.*

Kalk, Strontian und Baryt gehören zu denjenigen Substanzen, welche bisher nicht im krystallisirten Zustande bekannt waren, obgleich sie sich meinen Untersuchungen zufolge durch Erhitzen ihrer salpetersauren Salze bis zu deren vollständiger Zersetzung leicht in demselben darstellen lassen. Auf diese Weise erhält man die drei Oxyde CaO , SrO und BaO sämmtlich in meist mikroskopischen Krystallen des regulären Systemes, und zwar ausschliesslich in Hexaëdern. Während indessen beim Strontian und Baryt diese höchst interessante Thatsache und dieses neue Beispiel von Isomorphismus nur mit Hilfe des Mikroskopes erkennbar ist, hat sich der Kalk, welcher bis vor kurzem überhaupt nicht aus salpetersaurem Kalk gewonnen wurde, allein gerade als diejenige der drei alkalischen Erden erwiesen, welche mit besonderer Leichtigkeit auch in grösseren, schon mit blossem Auge deutlich wahrnehmbaren Krystallen zu erhalten ist.

Vor fast zwei Jahren veröffentlichte ich in der Zeit-

schrift f. analyt. Chem. ein Verfahren zur Gewinnung von reinem Aetzkalk aus salpetersaurem Kalk¹⁾ zunächst für die Zwecke meiner ebendasselbst mitgetheilten „Neuen Methode zur gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung von Phosphor, Arsen, Schwefel, Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen.“ Bereits damals hatte ich die Bemerkung gemacht, dass der so erhaltene Kalk an seinen Bruchstellen bei geeigneter Beleuchtung sich ab und zu stark glänzend zeigte, und als ich vor einiger Zeit, um dies einer genauen Prüfung zu unterziehen, eine nur kleine Menge Kalk ebenfalls durch Glühen des salpetersauren Salzes in einem Porzellantiegel darstellte, fielen mir nach beendigter Zersetzung mit blossen Auge schon an einigen Stellen grosse glänzende Krystalle mit bis zu etwa 1 Mm. Kantenlänge auf. Ich ging alsbald zu einer näheren, insbesondere mikroskopischen Untersuchung dieser Erscheinung über, fand die Bestätigung meiner Vermuthung, der in der erwähnten Weise dargestellte Kalk scheidet sich krystallisirt aus und entdeckte alsbald auch, dass die ihm so nahe stehenden anderen beiden alkalischen Erden, Strontian und Baryt, ein ganz gleiches Verhalten zeigen.

Zur Darstellung der drei genannten alkalischen Erden im krystallisirten Zustande aus ihren salpetersauren Salzen operirt man am besten in folgender Weise.

I. Darstellung.

Da die Luft sowohl, wie auch brennendes Leuchtgas ihres Wasser- und Kohlensäuregehaltes wegen die Herstellung der Präparate, soweit dies Strontian und Baryt

1) Z. S. f. analyt. Chem. XV. p. 5—8. Zur Darstellung von krystallisirtem Kalk genügt es übrigens, den durch Auflösen von reinem Marmor oder auch von sogenanntem gebranntem Marmorkalk in reiner Salpetersäure erhaltenen salpetersauren Kalk zu verwenden; die in reinem weissem Marmor enthaltenen Verunreinigungen sind zu unbedeutend, um die Entwicklung der Krystalle in irgend einer Weise bemerkbar zu beeinträchtigen.

betrifft, welche eine allzu grosse Verwandtschaft zu jenen Verbindungen besitzen, in einem gewöhnlichen Porzellantiegel unmöglich machen, und da zudem der Baryt durch Glühen über einer Lampe und selbst über dem Gebläse in nur einigermaassen beträchtlicher Menge wohl kaum vollständig von der Salpetersäure zu trennen ist, auch leicht Sauerstoff anziehen würde, so bedient man sich am vortheilhaftesten zur Zersetzung des salpetersauren Strontians und Baryts eines Porzellankolbens¹⁾ von 6.5 Kugeldurchmesser oder in Ermangelung eines solchen auch einer Porzellanretorte.

In einen solchen Kolben, der auf seiner Innenseite womöglich keine Glasur habe, bringt man das betreffende salpetersaure Salz²⁾ in seiner ganzen für die Darstellung bestimmten Menge auf einmal ein und erhitzt den Kolben nunmehr in einem mit Cokes beschickten Ofen, zweckmässig einem kleinen sogenannten Kanonenofen, welcher oben mit Ringen bedeckt wird, bis zum lebhaften Glühen. Sobald hierauf die Gasentwicklung aufhört, ist die Zersetzung der salpetersauren Salze beendet; der Kolben wird alsdann im glühenden Zustande aus dem Ofen entfernt, zur Erlangung seines sich leicht von den Wänden ablösenden Inhaltes zerschlagen, und dieser endlich, sobald er eben weit genug abgekühlt ist, also noch möglichst heiss in ein luftdicht schliessendes Gefäss, z. B. in ein an einer Seite zugeschmolzenes, an der anderen mit einem Kautschukstopfen zu schliessendes Stück Verbrennungsrohr gebracht. Der Kolben wird vor dem Anheizen des Ofens so in denselben eingesetzt, dass noch etwa zwei Drittel seines Halses hervorragen. Auch in einem Gasofen wird sich das Glühen sehr gut bewerkstelligen lassen,

1) Derartige Porzellankolben liefert die Königl. Sächs. Porzellanmanufactur in Meissen.

2) Salpetersauren Strontian sowie salpetersauren Baryt in vorzüglicher Reinheit und daher vollkommen geeignet zur Darstellung von Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande, liefert die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt.

zumal man dann durch die Möglichkeit, die Hitze nach Belieben zu reguliren, auch die Zersetzung zu verlangsamten und so zur Bildung grösserer Krystalle beizutragen vermag.

Bringt man die ganze Menge des salpetersauren Salzes nicht auf einmal in den Kolben, sondern in kleinen Portionen, so erhält man eine Masse, welche ein festeres Gefüge besitzt und in der sich die Krystalle weniger häufig und weniger gut ausgebildet finden. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass, wie bereits eben hervorgehoben worden, hier, wie bei der gewöhnlichen, in Lösungen stattfindenden Krystallisation, eine längere Dauer in dem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand die Bildung vollkommen entwickelter Krystalle begünstigt, und dass es deshalb bei der ohnehin schnell verlaufenden Zersetzung vortheilhaft ist, nicht zu wenig Material zu verwenden. Bedient man sich bei der Darstellung der kleineren Porzellankolben von 6.5 Ctm. Kugeldurchmesser, so sind etwa 150 Grm. salpetersaures Salz ein geeignetes Quantum für alle drei alkalische Erden, während man bei Benutzung der grösseren Kolben von 9.5 Ctm. Kugeldurchmesser, welche indessen durch Zerspringen leichter ein Misslingen des Versuches herbeiführen, etwa 250 Grm. mit einem Male verarbeiten kann. Andererseits darf man wegen des starken Aufschäumens bei der Zersetzung, und besonders der des salpetersauren Kalks, nicht zu bedeutende Mengen in den Kolben bringen, weil sonst ein Uebersteigen der Masse und möglicherweise infolge dessen eine Verstopfung des Kolbenhalses eintritt. Die eben angegebenen Zahlen geben für den Kalk das Maximum an, welches sich noch in Kolben von der hier angewandten Grösse zersetzen lässt; bei den beiden anderen salpetersauren Salzen könnte man hierin noch etwas weiter gehen, etwa um 50 Grm.

Der Aetzkalk besitzt eine weit geringere Neigung Kohlensäure anzuziehen, als Strontian und Baryt, bildet in höheren Temperaturen auch kein Hydrat und ist in verhältnissmässig niedriger Temperatur vollkommen durch

Erhitzen aus seiner Verbindung mit Salpetersäure abzuscheiden. Der krystallisirte Kalk lässt sich daher sehr vortheilhaft in einem grossen Porzellantiegel darstellen. Ich bewirkte dies in Meissener Tiegeln und erwiesen sich die grössten sowie die drittgrössten der Königl. Sächs. Manufactur als die zweckentsprechendsten. Diese Tiegel haben die Dimensionen von 6.5 Ctm. Höhe und 8.0 Ctm. Durchmesser einerseits, sowie 5.3 Ctm. Höhe und 6.5 Ctm. Durchmesser andererseits, während die Mengen von salpetersaurem Kalk, welche man am besten bei Benutzung der genannten Tiegelgrössen verarbeitet, beziehungsweise zu etwa 25 Grm. und 15 Grm. gefunden wurden. Das Erhitzen geschah über einer sogenannten Iserlohner Glühlampe grösster Art und von Anfang an in voller Stärke. Auch hier wird die ganze zur Zersetzung bestimmte Masse gleichzeitig in den Tiegel gebracht.

II. Krystallform.

Bei der Darstellung im Tiegel gelingt es mit Leichtigkeit, Kalkkrystalle von einer solchen Grösse zu erhalten, dass dieselben schon mit blossem Auge deutlich als Würfel mit scharfen Kanten und meist glatten, namentlich im Sonnenlichte schön glitzernden Flächen zu erkennen sind. Sogar Krystalle bis zu 1 Mm. Kantenlänge habe ich, wie früher schon erwähnt worden, einigemal erhalten, wobei noch zu bemerken ist, dass selbst in diesem Falle Vorichtsmaassregeln mit Rücksicht auf die Stärke des Erhitzens nicht erforderlich, da man sich hier nur der Glühlampe, bei deren Anwendung die Zersetzung ohnehin schon eine verhältnissmässig langsame, bedient. Diese grösseren Krystalle bilden sich übrigens blos an einigen Stellen, während an anderen die krystallisirte Beschaffenheit nur mit Hülfe des Mikroskopes nachweisbar ist.

Die durch Glühen der salpetersauren Salze im Porzellankolben erhaltenen Präparate dagegen machen fast stets für das unbewaffnete Auge einen mehr oder weniger blasigen oder blätterigen, gänzlich amorphen Eindruck;

unter dem Mikroskope aber zeigen sich auch hier in den verschiedenen Theilen und Stückchen der Masse schon bei etwa 100facher und oft selbst geringerer Vergrößerung im auffallenden Lichte Krystalle, und zwar bei allen drei alkalischen Erden immer ausschliesslich gebildet durch die Flächen $\infty O \infty$.

Nachdem durch vielfache Messungen die vorhandenen Winkel ohne Ausnahme als Rechte erkannt worden, wurde die Zugehörigkeit der Krystalle zum regulären System, die Thatsache insbesondere, dass dieselben Würfel und nicht etwa tetragonale Prismen erster oder zweiter Ordnung sind, durch die Beobachtung einzelner geeigneter Krystalle oder Krystalltheile im polarisirten Lichte, der zufolge sie sich als isotrop zeigten, erwiesen.

Wie man aus anderen isomorphen Substanzen Krystalle darzustellen vermag, welche die verschiedenen Bestandtheile gleichzeitig, aber in ganz wechselnden Verhältnissen enthalten, so auch beim Kalk, Strontian und Baryt, die durch gemeinschaftliche Zersetzung ihrer salpetersauren Salze in Krystallen aufzutreten vermögen, welche ebenfalls Würfel, aber entweder je zwei oder auch alle drei alkalische Erden enthalten.¹⁾ Die chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher isomorphe Mischungen bildender Krystalle bewegen sich den Zusammensetzungsverhältnissen entsprechend zwischen den Eigenschaften derjenigen Krystalle, welche nur aus einem der genannten Oxyde bestehen, doch treten sie in der Kolbenmasse weit weniger zahlreich und meistens auch weniger gut ausgebildet auf als diese.

Am schönsten und regelmässigsten, wenn auch, soweit dies die Darstellung im Kolben betrifft, nicht am grössten (was wohl von der verhältnissmässig schnellen Zersetzbarkeit des salpetersauren Kalkes herrührt) sind die Krystalle

1) Ich stellte z. B. durch gleichzeitiges Erhitzen von 150 Grm. salpetersaurem Kalk, 100 Grm. salpetersaurem Strontian und 50 Grm. salpetersaurem Baryt in einem der grösseren Meissener Porzellankolben von 9.5 Ctm. Kugeldurchmesser ein solches Präparat dar.

immer beim Kalke ausgebildet, auch vermag man hier ohne Schwierigkeit die Masse überall als durch und durch krystallisirt zu erkennen. Der Glanz der Krystallflächen, die Schärfe der Kanten, überhaupt die Ausbildung der Krystalle, ist beim Kalke, der unter den drei alkalischen Erden die grösste Neigung zur Erzeugung wohlentwickelter Krystalle besitzt, im allgemeinen eine vorzügliche, oft tadellos erscheinende. Beim Strontian und Baryt ist die Masse vielfach eher als krystallinisch wie als krystallisirt zu bezeichnen, wenngleich auch bei diesen sich immer Stellen finden, die entweder gut ausgebildete einzelne Krystalle enthalten oder auch ganze Krystallgruppen bilden. Solche bedecken z. B. die Oberflächen der dünnen Krusten, welche sich oberhalb der Hauptmasse, zwischen dieser und dem Kolbenhalse absetzen. Wenn auch die Krystalle beim Strontian und Baryt in der Regel nicht so gut ausgebildet erscheinen wie beim Kalke, so sind dieselben doch auch oft von grosser Regelmässigkeit und Schönheit. Obwohl, wie die vorhin erwähnten Untersuchungen vermittelst des mit Polarisationsvorrichtung versehenen Mikroskopes beweisen, das durchfallende Licht für die vorliegenden Beobachtungen anwendbar ist, so lassen sich dieselben doch weit vortheilhafter im reflectirten Lichte ausführen.¹⁾ Denn einmal ist es schwierig, die Krystalle selbst aus den Partien, in denen sie grösser ausgebildet sind, unverletzt auf den Objectträger zu bringen, dann aber auch lässt das durch Zerreiben oder Zerdrücken von Stückchen der Hauptmasse erhaltene feine Pulver Krystalle nur selten erkennen, weil dieselben dadurch fast immer zerstört werden.

1) Am geeignetstem für die Beobachtung der im Porzellankolben erhaltenen Präparate erwiesen sich im allgemeinen Vergrösserungen von etwa 100—250; für die im Tiegel erhaltenen grösseren Krystalle reicht stets, soweit sie mit blossem Auge nicht deutlich erkennbar und soweit auch eine gute Lupe hierzu nicht ausreichen sollte, eine Vergrösserung von etwa 25 bis höchstens 50 aus. Beide Angaben gelten für auffallendes Licht.

Ein Beispiel davon, dass die drei alkalischen Erden durch Erhitzen ihrer salpetersauren Salze auch im amorphen Zustande aufzutreten vermöchten, wurde selbst in den Fällen, in denen die Zersetzung so schnell wie möglich durchgeführt wurde, nicht beobachtet; Kalk, Strontian und Baryt werden demnach durch Glühen ihrer salpetersauren Salze bis zu deren vollständiger Zersetzung stets im krystallisirten oder auch zum Theil krystallinischen Zustande erhalten.

III. Chemische und physikalische Eigenschaften.

Ueber die chemischen und physikalischen Eigenschaften der drei krystallisirten alkalischen Erden ist, insofern dieselben den Strontian und Baryt betreffen, welche man auch früher wohl fast immer aus dem salpetersauren Salze darstellte, deren Auftreten im krystallisirten Zustande aber bisher nicht nachgewiesen worden, nichts Neues anzuführen.

Der Kalk dagegen wurde bis vor kurzem ausschliesslich durch Glühen seines in möglichster Reinheit beschafften kohlsauren Salzes erhalten; das Glühen von reinem salpetersaurem Kalk aber liefert einen Kalk, welcher sich von der aus weissem Marmor erhaltenen Masse in ganz ähnlicher Weise unterscheidet, wie beinahe durchgängig die krystallisirten von den amorphen Substanzen. Der aus dem salpetersauren Salze gewonnene Kalk ist also den chemischen Agentien und zunächst dem Einflusse der Feuchtigkeit und der Kohlensäure weit weniger zugänglich als der aus Marmor bereitete Kalk. Schon bei meinen Phosphor- etc. Bestimmungen, bei denen neben Marmor-kalk aus vorher gereinigtem salpetersaurem Kalk erhaltener Kalk zur Anwendung kam, fiel mir der grössere Widerstand auf¹⁾, mit dem sich dieser Kalk seiner Lösung in Wasser und Säure, oft selbst beim Erhitzen, im Vergleich zu dem sogenannten gebrannten Marmor-kalk entgegensetzt;

1) Z. S. f. analyt. Chem. XV. p. 17.

einzelne Körnchen sind meist besonders schwerlöslich. Dem entsprechend ist das Verhalten des krystallisirten Kalkes an der Luft, an der er zum Zerfallen einer weit grösseren Zeit bedarf als der gebrannte Marmorkalk, besonders aber als Strontian und Baryt. So vergehen Tage darüber, bis die im Tiegel erhaltenen grösseren Kalkkrystalle an der Luft, und Stunden, ehe sie unter Wasser oder mit Wasser angefeuchtet deutliche Anzeichen des Zerfalles erkennen lassen. Der Baryt ist von den drei Basen unter allen Umständen den erwähnten chemischen Einflüssen am stärksten unterworfen.

Die Härte des krystallisirten Kalkes ist bedeutend grösser als diejenige des aus dem Marmor dargestellten Präparates, und ebenso ist die Sprödigkeit der Krystalle, aber auch beim Strontian und Baryt eine grosse. Obgleich die aus den entsprechenden salpetersauren Salzen erhaltenen Strontian- und Baryt-, aber besonders Baryt-Präparate, immer einen etwas grauen Ton zeigen, so erscheinen dieselben und besonders die in ihnen enthaltenen Krystalle unter dem Mikroskope doch farblos wie beim Kalk. Der Grad der Durchsichtigkeit ist bei den Krystallen aller drei alkalischen Erden ein ziemlich hoher.¹⁾

1) Von einer Ermittlung des specifischen Gewichtes der drei Basen im krystallisirten Zustande habe ich vorläufig noch absehen müssen, da es mir noch nicht gelungen, für diesen Zweck geeignete homogene Stücke zu erhalten. Die stark von einander abweichenden Resultate, welche ich bei vielfach abgeänderten und wiederholten Versuchen selbst unter Anwendung des Materials im gepulverten Zustande und unter sorgfältiger Entfernung der anhaftenden Luft erhielt, deuten wenigstens darauf hin, dass unzählige kleine, den Fehler bald mehr, bald weniger beeinflussende Hohlräume in der Kolbenmasse vorhanden sind, während mir insbesondere von den grössten der im Tiegel erhaltenen und für solche Untersuchungen jedenfalls geeigneten Kalkkrystalle von etwa 0.5—1 Mm. Kantenlänge, ihres selteneren Auftretens wegen, noch keine genügende Menge zur Verfügung stand. Ob durch geeignete Abänderung in der Menge, in der Zeitdauer und überhaupt der Art und Weise der zur Zersetzung kommenden salpetersauren Salze ein Mittel gegeben ist, grössere zweckentsprechende Stücke oder Krystalle darzustellen, sowie überhaupt die erforderlichen Versuche zur Ermittlung des specifischen Gewichtes werde ich noch

IV. Analytische Belege.

Um etwa noch bestehende Zweifel über die Zusammensetzung der erhaltenen Krystalle zu beseitigen, wurden die durch Glühen der salpetersauren Salze erhaltenen Präparate noch folgenden Analysen unterworfen:

Sowohl von der Hauptmasse des Kolbeninhaltes, wie auch von den an den Kolbenwandungen befindlichen dünnen Krusten, welche an ihrer Oberfläche, wie vorhin schon bemerkt, in der Regel die meisten und schönsten Krystalle enthalten, wurden je drei Bestimmungen des Gehaltes der betreffenden Präparate an Kalk, Strontian und Baryt vorgenommen. Die zu jeder der neun Analysen verwandte Substanzmenge betrug ungefähr 0.5 Grm., und wurden nachstehende Zahlen als Mittel aus den drei jedesmal zusammengehörenden und gut unter einander stimmenden Analysen erhalten:

Für CaO,	99.64	statt	100	Gewichtstheile
„ SrO,	99.40	„	100	„
„ BaO,	99.32	„	100	„

Die ersten drei Kalk-, Strontian- und Barytbestimmungen wurden durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Alkohol (und Wasser), sowie beziehungsweise Wasser, die anderen sechs ebenfalls in bekannter Weise, aber nach dem Auflösen in Salzsäure durch blosses Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen ausgeführt, so dass dasselbe Ziel auf verschiedenen, sich gegenseitig controlirenden Wegen erreicht wurde.

Aus den mitgetheilten Analysen geht auf das sicherste hervor, dass die untersuchten krystallisirten Präparate so gut wie rein waren, dass also die bei der Zersetzung der salpetersauren Salze von Kalk, Strontian und Baryt in diese Oxyde durch Erhitzen entstehenden Krystalle in der That Krystalle von CaO, SrO und BaO sind.

Düsseldorf, 23. August 1877.

anstellen und sobald sie erledigt sind, ebenfalls in diesen Annalen mittheilen.

XV. *Notiz zur numerischen Bestimmung der Constanten des Weber'schen Grundgesetzes; von W. Voigt in Königsberg i/P.*

In der Abhandlung von W. Weber und R. Kohlrauch über „die Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Maass“¹⁾ ist an der einen der benutzten Formeln, und demgemäss am Endresultat, eine kleine Correctur anzubringen, die, an und für sich von geringem Einfluss, doch wegen der fundamentalen Wichtigkeit jener Messungen und der häufigen Benutzung des Resultates von Interesse sein dürfte. Die Veröffentlichung derselben geschieht nach Mittheilung an Hrn. W. Weber auf dessen speciellen Wunsch.

An der angeführten Stelle, p. 244, wird die Abstossungskraft zwischen den zwei Kugeln einer Torsionswage bestimmt, welche als Maass der auf ihnen ausgebreiteten Electricitätsmengen E dient. Hierbei ist, — da es nicht erlaubt erschien, die Grösse der Kugelradien a , b gegen die ihrer Mittelpunktsentfernung c als verschwindend, und demzufolge die electricische Vertheilung als homogen anzusehen, — zur Bestimmung der variablen Dichtigkeit Z eine Poisson'sche Formel²⁾ benutzt worden, geordnet nach Potenzen von $\frac{a}{c}$ und mit der dritten abbrechend. Bei der Berechnung der Abstossungskraft ist aber in dem Quadrat dieser Reihe noch ein Glied mit der fünften Potenz beibehalten. Indessen zeigt die Erweiterung der Poisson'schen Formel für Z , dass von den hinzuzufügenden Gliedern 4. und 5. Ordnung die ersteren zwar auf den Werth der Abstossungskraft ohne Einfluss sind, letztere aber zu dem am angeführten Orte (p. 246) abgeleiteten Ausdruck der Abstossung:

1) Abh. d. k. sächs. Ges.-d. Wiss. V. 1857. Auszug in Pogg. Ann. XCIX. 10.

2) Aus Mém. de l'Inst. I. p. 88. 1811.

$$\frac{1}{4} \left(1 - \frac{2a^3}{c^3} \right) \frac{E^2}{c^2}$$

noch das Glied geben:

$$- \frac{1}{4} \cdot \frac{2b^3}{c^3} \cdot \frac{E^2}{c^2},$$

demnach für zwei gleiche Kugeln im ganzen:

$$\frac{1}{4} \left(1 - \frac{4a^3}{c^3} \right) \frac{E^2}{c^2},$$

also unter Berücksichtigung der numerischen Werthe $\frac{E^2}{50445}$ statt $\frac{E^2}{50331}$, analog das Drehungsmoment $\frac{E^2}{979.5}$ statt $\frac{E^2}{977.0}$ u. s. f.

Das Endresultat, das Verhältniss der mechanischen zur electromagnetischen Maasseinheit, wird dadurch:

$$1 : 155570 \cdot 10^6 \text{ anstatt } 1 \cdot 155370 \cdot 10^6$$

und die Constante C des Weber'schen Gesetzes:

$$440010 \cdot 10^6 \text{ Mm. statt } 439450 \cdot 10^6 \text{ Mm.}$$

Königsberg i/P., August 1877.

XVI. Ueber ein einfaches Verfahren, die Umkehrung der farbigen Linien der Flammenspectra, insbesondere der Natriumlinie, subjectiv darzustellen; von Carl Günther in Berlin.

Die Umkehrung der Natriumlinie kann man sehr leicht und ohne grosse Vorbereitungen auf folgende Weise zur Anschauung bringen: Man bringt einen sehr schwachen, ca. 5 Ctm. langen Platindraht, dessen eines Ende man in eine Glasröhre eingeschmolzen hat, dessen anderes Ende aber 1 bis 2 Ctm. von dem Glase entfernt rechtwinklig umgebogen worden ist, so in den Mantel der Flamme

eines Bunsen'schen Gasbrenners, dass der freie Schenkel des Platindrahtes, welchen man vertical stellt, erhitzt wird. Bei dieser Anordnung wird der Draht nahezu weissglühend. Der weissglühende, vertical stehende Platindraht vertritt in unserem Versuche zugleich Lichtquelle und Spalt. In den dem Drahte diametral gegenüberliegenden Theil des Flammenmantels bringt man in passender Weise ein Natriumsalz, welches der Flamme eine intensive Färbung ertheilt, und sieht nun direct mit Hülfe eines nicht zu schwach zerstreuenen Prismas (am besten eignen sich zu diesem Zwecke die aus Crown- und Flintglas hergestellten Prismencombinationen, wie sie zu den Spectroskopen à vision directe gebraucht werden) durch die Natriumflamme hindurch auf den glühenden Draht. Man beobachtet zweierlei: 1) das Spectrum der monochromatischen Natriumflamme, welches sich in Gestalt der Flamme zeigt, 2) das Spectrum des weissglühenden Drahtes, welches als farbiges Band erscheint, jedoch durch die dunkle *D*-Linie unterbrochen ist.

Auch andere Metallspectra lassen sich auf diesem Wege darstellen; nur muss stets dafür Sorge getragen werden, dass die Färbung der Flamme sehr intensiv sei.

Berlin, 7. Juli 1877.

XVII. *Notiz über die Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf; von H. Laspeyres in Aachen.*

Bei meinen Untersuchungen „über die quantitative Bestimmung des Wassers“¹⁾ habe ich durch mehrfache und mannichfach abgeänderte Versuchsreihen nachgewiesen,

1) Kolbes J. XI. p. 26. 1875; XII. p. 347. 1876.

dass der Wasserdampf der Atmosphäre sehr stark durch organische Verschlussmittel (Kork, Kautschuk, Siegellack, Luftpumpenfett, Talg) in trockene Luft diffundirt. Es lag hiernach die Möglichkeit vor, dass eine solche Diffusion auch durch die minimale Fettschicht, welche bei allen Luftpumpen zwischen den anorganischen Materialien unvermeidlich ist, stattfinde.

Zur Prüfung dieser Frage liess ich mir von Geissler in Bonn zwei möglichst leichte, grosse und weithalsige sog. Wiegegläschen fertigen, deren Glasstöpsel luftpumpendicht eingeschliffen, mit Spuren von Luftpumpenfett fest eingesetzt wurden, nachdem in das eine 18.1034 Grm., in das andere 11.6605 Grm. bei 180° getrocknetes und mit Luft gesättigtes Chlorcalcium zur Absorption der diffundirten Wasserdämpfe gethan worden war. Im ersten Falle hatte die minimale Fettlage einen mittleren Umfang von 91.89 Mm. und eine durchschnittliche Höhe von 14 Mm., in letzterem Falle von 70.69 resp. 9 Mm.

Diese Gläser haben, gegen Staub u. s. w. geschützt, seit 22 Monaten in feuchter Luft gestanden, ohne jemals bei gleicher Temperatur und gleichem Luftdruck eine Gewichtsveränderung zu zeigen. Der gute Luftpumpenverschluss ist mithin dicht gegen Wasserdampf und bleibt es auch lange.

Aachen, 20. Juli 1877.

XVIII. *Ueber die Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasbläsen; von O. Lohse.*

Der hohe Kohlenstoffgehalt derjenigen Leuchtgasarten, welche aus kohlenwasserstoffreichen Rückständen und Abfällen der Theerverarbeitung bereitet werden, macht dieselben zu Beleuchtungszwecken im allgemeinen ganz ge-

eignet, bei ihrer anderweitigen Benutzung jedoch, wie sie im chemischen und physikalischen Laboratorium vorkommt, haben sich nicht unerhebliche Schwierigkeiten gezeigt. So geschieht es z. B. bei Verwendung gewöhnlicher Gasgebläselampen, dass der erzeugte Luftstrom die Flamme auslöscht.

Es ist mir gelungen, diesem Uebelstande auf eine sehr einfache Weise abzuhelfen, indem ich dicht vor der Auströmungsöffnung von Gas und Luft eine kleine Flamme anbringe, die das Gasgemisch immer wieder entzündet. Es entsteht hierdurch eine continuirliche Folge von Explosionen, die jedoch so rasch auf einander folgen, dass die erzeugte Stichflamme sich äusserlich nicht von der gewöhnlichen Gebläseflamme unterscheiden lässt. Was den Hitzegrad der Flamme anbelangt, so ist derselbe, nach den bisher angestellten Versuchen zu urtheilen, höher als bei Verwendung von Steinkohlengas.

Zur Entzündung des Gasgemisches diente mir anfänglich die Flamme einer kleinen messingenen Spirituslampe, neuerdings sind auf meine Veranlassung hin besondere Gasgebläse für Fettgas construirt worden, bei denen die Entzündungsflamme ebenfalls durch Gas gespeist wird. Diese Apparate sind von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin zu beziehen.

Ich habe mich zu dieser kleinen Mittheilung deshalb entschlossen, weil ich glaube, dass sie dem oder jenem Laboranten, der nur Fettgas für seine Arbeiten zur Verfügung hat, gelegen kommen könnte.

Potsdam, im Mai 1877.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Ueber die Gesetze, nach welchen die Gase
sich in flüssigen, festflüssigen und festen
Körpern verbreiten;*
von Sigmund v. Wroblewski.

§. 1.

Denken wir uns, dass in einem cylindrischen oder prismatischen, vertical stehenden, offenen Gefässe eine Flüssigkeit sich befindet, und dass in ihr keine Strömungen, welche durch Temperaturschwankungen entstehen, vorhanden sind. Wird nun ein Gas, welches von dieser Flüssigkeit absorbirbar und in ihr noch nicht enthalten ist, plötzlich in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit gebracht, so wird sich offenbar zuerst die oberste Schicht derselben mit dem Gase sättigen. Ohne auf das Wesen der Absorption eingehen zu wollen, stellen wir uns einfach die Frage: wie verbreitet sich von jetzt ab das Gas in der Flüssigkeit?

Die einfachste Annahme, die man hier machen kann, ist, dass dieser Vorgang der Verbreitung sich durch das Biot-Fourier'sche Differenzgesetz darstellen lässt; dass das Gas sich nur successiv von einer Schicht der Flüssigkeit zur anderen in unmittelbarer Nähe befindlichen verbreitet; dass diese Verbreitung des Gases dem Unterschiede der Sättigung proportional ist, und dass demzufolge unsere Frage analytisch wie ein Problem der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung behandelt werden kann.

Dieses Problem ist von Fourier bereits gelöst worden. Im IX. Capitel seiner „Théorie analytique de la

chaleur“ p. 459—461 betrachtet er als einen speciellen Fall die Fortpflanzung der Wärme in einem nach der einen Seite des Raumes ins Unendliche verlängerten Stabe, dessen Temperatur zu einer anfänglichen Zeit überall gleich Null war und dessen Ende auf die constante Temperatur gleich Eins gebracht und dann beständig auf dieser Temperatur erhalten wird. Man setzt voraus, dass die Wärme durch die Oberfläche des Stabes sich nicht zerstreuen kann oder, was dasselbe ist, dass der Stab unendlich dick ist.

Dem mit einer für Wärme undurchdringlichen Hülle versehenen Stabe entspricht unser mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäss. Macht man dessen Tiefe hinreichend gross und beschränkt man die Dauer des Versuches, so ist auch die Bedingung, dass der Stab nach einer Seite hin (in unserem Versuche nach unten) unendlich lang ist, vollständig erfüllt. Der Temperatur = 0 entspricht die die Sättigung = 0, d. h. die Flüssigkeit darf bei dem Anfang des Versuches noch nichts von dem zu absorbirenden Gase enthalten. Das letztere muss daher bis zu dem Augenblicke, in welchem der Versuch beginnt und von dem an man die Zeit zu zählen hat, von der Flüssigkeit durch eine undurchdringliche Fläche getrennt sein. Tritt das Gas in Berührung mit der Flüssigkeit, so sättigt sich deren Oberfläche sofort vollständig und bleibt während des ganzen Versuches gesättigt. Wir haben hier also dasselbe Verhältniss, wie an dem constant auf die Temperatur = 1 erwärmten Ende des Stabes. Das Gasvolumen Q , welches durch die Oberfläche der Flüssigkeit in der Zeit t in diesem Falle hindurchgeht (d. h. welches von der Flüssigkeit während der Zeit t aufgenommen wird) ist durch die Gleichung:

$$(1) \quad Q = \frac{2 \Omega S}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

gegeben, in welcher Ω den Querschnitt des Gefässes bedeutet und S und D noch zu definirende Grössen sind.

S wollen wir den Sättigungscoefficienten nennen und ihn durch die Gleichung

$$(2) \quad S = A_\theta \cdot \frac{p}{76} \quad .$$

definiren, wo A_θ den Absorptionscoefficienten der betreffenden Flüssigkeit für die Temperatur θ und $\frac{p}{76}$ den Druck, unter welchem die Sättigung stattfindet, bedeuten. Dieser Coefficient S ist also dasjenige auf 0° C. und 76 Ctm. Quecksilberdruck reducirte Gasvolumen, welches in der Volumeneinheit einer Flüssigkeit bei der Temperatur θ und bei dem Drucke $\frac{p}{76}$ enthalten sein kann.¹⁾ Er entspricht der specifischen Wärme der Volumeneinheit einer Substanz. D ist eine Constante, welche von der Natur des Gases und der Flüssigkeit abhängt, der thermometrischen Leitungsfähigkeit eines Körpers entspricht und der Constante der freien Diffusion der Gase und der Constante der Diffusion einer Salzlösung im reinen Lösungsmittel analog ist. Wir wollen sie die Constante der Verbreitung des Gases in einer Flüssigkeit nennen.

Die durch die Gleichung (1) gegebene Relation zwischen Q und t gestattet uns sofort die Hypothese, von welcher wir ausgegangen sind, zu prüfen.

§. 2.

In Taf. VI Fig. 1a sind die wesentlichsten Theile des Apparates, den ich den obenerörterten Bedingungen gemäss construirt habe, schematisch dargestellt. In zwei gleich grossen, 24 Ctm. langen, 14.5 Ctm. breiten und 0.55

1) Das Gasvolumen Q , welches ein Flüssigkeitsvolumen V in gegebenem Augenblicke enthält, ist durch die Gleichung

$$Q = S \cdot V \cdot u$$

gegeben, wo u die bereits eingetretene mittlere Sättigung bedeutet und irgend einen Werth zwischen 0 und +1 hat. Die Verbreitung

des Gases ist $-\frac{du}{dx}$ proportional.

Ctm. dicken an einander angeschliffenen Spiegelglasplatten *a* und *b* ist je eine kreisförmige Oeffnung von 6 Ctm. Durchmesser ausgebohrt. Die Platten werden so aufeinandergelegt, dass ihre Oeffnungen nicht über einander stehen und demzufolge geschlossen sind.

Die untere Platte *a* ist in einen Blechrahmen (in der Figur nicht angegeben) eingesetzt, der auf einem grossen würfelförmigen Gefässe *c*, welches 0.017 Cubm. Wasser fasst, befestigt ist und ihr keine Verschiebung in der Richtung ihrer Länge gestattet. An *a* ist ein unten geschlossener Glas- oder Messingcylinder *d* von dem Durchmesser der Oeffnung so angekittet, dass der ausgebohrte Rand der Oeffnung und die Wand des Cylinders eine ununterbrochene Fläche bilden.

Auf die obere Glasplatte *b* ist über der Oeffnung ein Glastrichter *e* mit einem seitlich angebrachten Hahne *f* angekittet; desgleichen an den Hals des Trichters (etwa bei *g*) eine kleine Ansatzröhre von Messing (in der Figur nicht angegeben), über welche eine zweite, etwas breitere, an die starke Glasröhre *h* angekittete Messingröhre geschoben werden kann.¹⁾ An dem oberen Ende der Röhre *h* ist ein starkes T-förmiges Messingrohr *i* angekittet, ebenso in dem Kniestück *k* eine in Mm. getheilte und calibrirte Glasröhre *l* mit dem Dreiweghahn *m*. Diesen verbindet ein langer dünner Kautschukschlauch *n* mit dem breiten Glasgefässe *o*, welches mit Hülfe des Schraubenarmes *p* an der gezahnten Stange *q* mit Leichtigkeit auf und nieder bewegt werden kann. In das Gefäss *o* wird eine gewisse Menge Quecksilber eingegossen. Steht dieses Gefäss in entsprechender Höhe, so befindet sich das Quecksilber

1) Der luftdichte Verschluss zwischen diesen beiden Ansatzröhren wurde durch einen aus Wachs und venetianischem Terpentin bereiteten Kitt hergestellt, um die Röhre *h* von dem Trichter *e* jederzeit mit Leichtigkeit abnehmen zu können. Dies war erforderlich, um die obere Platte mit Bequemlichkeit reinigen und auf eine und dieselbe Platte Röhrensysteme von verschiedenen Dimensionen aufsetzen zu können.

auch in der Röhre *l*, die wir kurzweg Maassröhre nennen werden, auf demselben Niveau wie im Gefäss, vorausgesetzt, dass der Hahn *m* die beiderseitige Communication gestattet. Ein passend gewähltes Gewicht *r* auf der verschiebbaren Stange *s* dient als Gegengewicht. In der Röhre *h* befindet sich ein kleines, sehr empfindliches Thermometer *t*. Ein Thermometer *u* taucht in das bis zum Rande mit Wasser gefüllte Gefäss *c*.

Der Cylinder *d* wird bis zum oberen Rande der Oeffnung in der Glasplatte *a* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und etwas von der letzteren auch auf die Platte selbst gegossen. Hierauf schiebt man die obere Platte, welche man hierbei etwas fest andrückt, in der Richtung des Pfeiles (siehe Taf. VI Fig. 1a) so weit über die untere, bis die beiden Platten genau übereinanderstehen, d. h. sich decken und die beiden ausgebohrten Oeffnungen durch die abgeschliffenen Flächen der Glasplatten geschlossen sind. Durch die zwischen den Platten zurückbleibende sehr dünne Flüssigkeitsschicht ist die Flüssigkeit im Cylinder von der äusseren Luft vollkommen abgesperrt.

Man lässt den Apparat einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit im Cylinder die Temperatur des Wassers im Gefässe *c* angenommen hat. Durch entsprechende Senkung des Gefässes *o* entfernt man das Quecksilber aus der Maassröhre *l*, welche nun, nach gehöriger Drehung des Hahnes *m* mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Hierauf befestigt man an den Hahn *f* den Leitungsschlauch eines Kohlensäureentwicklungsapparates und lässt die in Wasser gewaschene und also mit Wasserdampf gesättigte Kohlensäure durch den Trichter *e*, durch das Röhrensystem *h i l* und durch das sofort zu beschreibende Olivenölmanometer *v* strömen. Ist alle Luft entfernt, so unterbricht man die Verbindung der Maassröhre *l* mit der äusseren Atmosphäre durch die entsprechende Stellung des Hahnes *m* und dreht den Hahn *f* zu.

Zur Erhaltung der Kohlensäure während des Ver-

suches unter einem constanten Drucke und zur Prüfung der Absperrung dieses Gases von der äusseren Atmosphäre dient das Olivenölmanometer *v*. Es besteht aus einem dünnen Glasröhrchen, dessen oberes Ende in das Messingrohr *i* eingekittet ist, während das untere Ende in ein angehängtes, etwas breiteres, mit Olivenöl gefülltes Röhrchen taucht. Bei *x* ist eine Marke (ein Ring aus dünner schwarzer Seide) angebracht.

Schraubt man das Gefäss *o* etwas in die Höhe, so entweicht die Kohlensäure blasenweise durch das Manometerrohr. Dann bringt man durch die Senkung des Gefässes *o* das Olivenöl im Manometer auf die Marke *x*, so dass es hier um etwa 2 Ctm. höher steht als im äusseren Röhrchen *w*. Da sich das Olivenöl schon beim Durchstreichen der Kohlensäure vollständig mit diesem Gase gesättigt hat und da der Querschnitt der Olivenölsäule im inneren Röhrchen nur 0.03 Quadratcentimeter beträgt, während ihre Länge 2 Ctm. misst, so diffundirt die Kohlensäure durch das Manometer so gut wie gar nicht und das Gas ist für die Dauer des Versuches von der atmosphärischen Luft vollständig abgesperrt.

Der Stand des Olivenöls im Manometer und der des Quecksilbers in der Maassröhre *l* wird mit Fernröhren abgelesen. Das Gefäss *o* steht etwa 1–1.5 Meter von dem ganzen Apparate ab. Der Trichter und das Röhrensystem sind mit Ausnahme eines Stückes des Manometers und des unteren Theiles der Maassröhre mit Pappdeckel umhüllt.

Hat die Kohlensäure eine constante Temperatur angenommen, so wird das Olivenöl im Manometer definitiv eingestellt (also 2 Ctm. höher als in dem äusseren Röhrchen) und der Quecksilberstand in der Maassröhre abgelesen. Dann verschiebt man die obere Platte so weit, dass die Oeffnung mit dem Trichter genau über die Oeffnung in der unteren Platte mit dem Cylinder zu stehen kommt. Die Flüssigkeit im Cylinder kommt in Berührung mit der Kohlensäure und beginnt diese zu absorbiren, was

am Manometer sofort zu erkennen ist. Durch das Emporschrauben des Gefässes *o* hält man die Kohlensäure unter constantem Drucke und das aufsteigende Quecksilber in der Maassröhre gibt in jedem Augenblicke die Gasmenge an, welche seit Beginn des Versuches oder während eines gegebenen Zeitintervalles durch die Flüssigkeit absorbiert wurde. Gleichzeitig mit dem Anfange des Versuches beginnt man die Zeit mit Hülfe einer Secundenuhr zu notiren. Da das Gas im Apparate immer unter einem geringeren Drucke steht als die äussere Atmosphäre, so kann von einem mechanischen Herauspressen der Kohlensäure aus dem Apparate keine Rede sein.

§. 3.

Als Flüssigkeit benutzte ich zuerst reines destillirtes Wasser. Hierbei ergab sich sofort, dass die Kohlensäure sich in reinem Wasser nicht nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze, sondern bei weitem schneller verbreitet, d. h. dass die absorbirten Gasmengen nicht den Quadratwurzeln aus der Zeit proportional sind — wie dies das Biot-Fourier'sche Differenzgesetz fordert — sondern der Zeit fast direct proportional. Zum Beweise führe ich hier drei nachstehende Tabellen an (p. 488—491).

Die ungleiche Tiefe der benutzten Cylinder (12.69 und 28.5 Ctm.) war nach Tab. 1 u. 2 ohne Einfluss auf den Verlauf der Erscheinung. Folglich konnte im vorliegenden Falle bereits ein 12 Ctm. tiefer Cylinder als unendlich tief gelten und es war somit der Forderung der Aufgabe (§. 1) vollkommen entsprochen.

Bei den Versuchen 6 und 7 der Tab. 3 war das Gefäss *c* (Taf. VI Fig. 1a) mit Schnee gefüllt.

Die Zahlen beweisen zur Genüge, dass die Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser sich nicht durch das Biot-Fourier'sche Gesetz darstellen lässt.

Ich entdeckte aber bald, dass das Wasser seine Eigenschaften in Bezug auf die Verbreitung dieses Gases total

Tabelle 1.

Der angekittete Glaszylinder ist 12.69 Ctm. tief. Die Olivenölsäule im Manometer misst 2.1 Ctm. Als Volumeneinheit ist ein 10 Ctm. langes Stück der Maassröhre angenommen, dessen Inhalt 5.3892 Cc. beträgt.

Nr. des Versuches	Es waren erforderlich zur Absorption	Min. u. Sec.		Temperatur		Nicht reducirter Barometerstand
				des Wassers	der Kohlen-säure	
1	der 1. Volumeneinheit	9	10	21.4	23	759
	„ 2. „	10	14			
	„ 3. „	10	19			
	„ 4. „	10	38	21.5	23.6	758.5
2	„ 1. „	9	22	22.35	23	757
	„ 2. „	10	4			
	„ 3. „	10	3			
	„ 4. „	10	28	22.32	23	757.1
3	„ 1. „	9	27	22.2	22.8	757.5
	„ 2. „	10	11			
	„ 3. „	10	14			
	„ 4. „	10	29	22.2	22.8	757.5
4	„ 1. „	9	10	19.6	19.4	757.5
	„ 2. „	10	17			
	„ 3. „	9	51			
	„ 4. „	10	14	19.55	20.3	757
5	„ 1. „	9	18	19.45	20.8	757
	„ 2. „	9	53			
	„ 3. „	10	3			
	„ 4. „	10	15	19.6	21.3	757
6	„ 1. „	9	8	20.6	22.1	754
	„ 2. „	10	11			
	„ 3. „	10	1			
	„ 4. „	10	16	20.75	22.1	754

Tabelle 2.

Der ange kittete Cylinder ist 28.5 Ctm. tief. Sonst alles wie in der Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Es waren erforderlich zur Absorption	Min. u. Sec.		Temperatur		Nicht reducirter Barometerstand
				des Wassers	der Kohlensäure	
1	der 1. Volumeneinheit	9	9	21.8	22	758.5
	„ 2. „	10	15			
	„ 3. „	9	53			
	„ 4. „	9	48	21.8	22.6	758.5
2	„ 1. „	8	58	21.8	23.5	758
	„ 2. „	10	9			
	„ 3. „	10	4			
	„ 4. „	9	48	22	23.8	758.1
3	„ 1. „	9	10	22.5	25.1	758
	„ 2. „	10	8			
	„ 3. „	10	3			
	„ 4. „	9	55	22.6	24.8	758
4	„ 1. „	9	16	22.7	24.4	758
	„ 2. „	10	16			
	„ 3. „	9	57			
	„ 4. „	9	58	22.65	24.4	758 .
5	„ 1. „	9	25	21.8	25.5	758.5
	„ 2. „	10	30			
	„ 3. „	10	14			
	„ 4. „	10	31	22	25	758.5
6	„ 1. „	9	27	21.3	21.2	761.5
	„ 2. „	10	20			
	„ 3. „	9	47			
	„ 4. „	10	1	21.3	22.1	761.5

Tabelle 3.

Cylinder wie bei den Versuchen in der Tabelle 2. Maassröhre breiter. Volumeneinheit: ein Röhrenstück von 2.5 Ctm. Länge und 6.3688 Cc. Inhalt.

Temp. des Wassers 22.4—22.1.

Temp. des Wassers 19.2—19.4.

Temp. der Kohlensäure 21.6.

Temp. der Kohlensäure 19.5—21.5.

Nicht red. Bar.-Stand 761—761.

Nicht red. Bar.-Stand 761—761.

Es waren erforderlich zur Absorption:

1	der 1. Vol.-Einh.	Min. u. Sec.		2	der 1. Vol.-Einh.	Min. u. Sec.	
		Min.	Sec.			Min.	Sec.
		11	20			11	27
	2.	12	23		2.	11	56
	3.	12	35		3.	11	48
	4.	12	12		4.	11	44
	5.	12	45		5.	11	45
	6.	13	1		6.	11	52
	7.	12	49		7.	11	40
	8.	13	13		8.	12	4
	9.	13	24		9.	12	13
	10.	13	59		10.	12	22
	11.	14	14		11.	12	38
	12.	14	29		12.	12	37

Temp. des Wassers 20.4—20.8.

Temp. des Wassers 24.3—24.2.

Temp. der Kohlensäure 23.4—23.

Temp. der Kohlensäure 25.5—24.7.

Nicht red. Bar.-Stand 759—760.5.

Nicht red. Bar.-Stand 757—756.

Es waren erforderlich zur Absorption:

3	der 1. Vol.-Einh.	Min. u. Sec.		4	der 1. Vol.-Einh.	Min. u. Sec.	
		Min.	Sec.			Min.	Sec.
		11	36			11	54
	2.	11	34		2.	12	21
	3.	11	55		3.	12	17
	4.	11	39		4.	12	26
	5.	12	7		5.	13	37
	6.	12	3		6.	13	12
	7.	12	14		7.	13	49
	8.	12	40		8.	13	24
	9.	12	33		9.	14	5
	10.	12	38		10.	13	49
	11.	12	55		11.	14	18
	12.	13	22		12.	14	9

Temp. des Wassers 24.8—24.5.	Temp. des Wassers 0—0.
Temp. der Kohlensäure 23.5—24.3.	Temp. der Kohlensäure 14.1—14.4.
Nicht red. Bar.-Stand 758—758.	Nicht red. Bar.-Stand 745—745.

Es waren erforderlich zur Absorption:

		Min. u. Sec.				Min. u. Sec.	
5	der 1. Vol.-Einh.	12	55	6	der 1. Vol.-Einh.	8	59
	„ 2. „	14	9		„ 2. „	10	7
	„ 3. „	13	42		„ 3. „	10	19
	„ 4. „	13	58		„ 4. „	10	45
	„ 5. „	13	52		„ 5. „	10	23
	„ 6. „	14	26		„ 6. „	10	39
	„ 7. „	14	12		„ 7. „	10	37
					„ 8. „	11	10

Temperatur des Wassers 0—0. — Temperatur der Kohlensäure 15.6. —
Nicht reducirter Barometerstand 749.

Es waren erforderlich zur Absorption:

		Min. u. Sec.				Min. u. Sec.	
7	der 1. Vol.-Einh.	9	41		der 3. Vol.-Einh.	10	31
	„ 2. „	10	44		„ 4. „	10	44

ändert, sobald es durch Auflösung eines indifferenten Körpers, z. B. eines Krystalloids hinreichend dicht gemacht worden ist.

Löst man z. B. Chlornatrium in destillirtem Wasser und macht die Lösung immer concentrirter, so ändert sich die Beziehung zwischen der absorbirten Gasmenge und der Zeit, bis schliesslich, wenn die Flüssigkeit aus 60 Volumen reinen Wassers und 40 Volumen concentrirter Chlornatriumlösung besteht (d. h. wenn die Flüssigkeit mehr als 10 Gewichtstheile wasserfreien Kochsalzes enthält), die Kohlensäure sich streng nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze zu verbreiten beginnt. Die absorbirten Gasmengen werden den Quadratwurzeln aus den Zeiten proportional und die Flüssigkeit verhält sich in Bezug auf die Verbreitung der Kohlensäure genau so wie ein fester Körper in Bezug auf die Fortpflanzung der Wärme.

Dasselbe findet man, wenn man anstatt des Chlornatriums ein anderes Krystalloid, z. B. Rohrzucker nimmt.

In einer Lösung, welche in 100 Cc. 26.98 Grm. Zucker enthält, verbreitet sich die Kohlensäure ebenfalls nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze.¹⁾

Zum Beweise führe ich hier die Versuche mit Chlornatriumlösungen an. Der zu denselben benutzte Cylinder war 28.5 Ctm. tief. Zur Volumeneinheit wählte ich ein 2 Ctm. langes Stück derselben Maassröhre wie bei den Versuchen auf den Tabellen 1 und 2. Sein Inhalt betrug 1.0778 Cc. Die specifischen Gewichte der Lösungen wurden mit einem Geissler'schen Aräometer ermittelt.

Reines Wasser.

Versuch I.		Versuch II.	
Temperatur der Flüssigkeit 10.		Temperatur der Flüssigkeit 10.2.	
Temperatur der Kohlensäure 10.		Temperatur der Kohlensäure 10.9.	
Nicht reduc. Barometerstand 758.		Nicht reduc. Barometerstand 760.	
Es waren erforderlich zur Absorption	Min.u.Sec.	Es waren erforderlich zur Absorption	Min.u.Sec.
der 1. Volumeneinheit	1 19	der 1. Volumeneinheit	1 35
„ 2. „	1 40	„ 2. „	1 44
„ 3. „	1 49	„ 3. „	1 49
„ 4. „	1 46	„ 4. „	1 50
„ 5. „	1 51	„ 5. „	1 46
„ 6. „	1 53	„ 6. „	1 54
„ 7. „	1 50	„ 7. „	1 47
„ 8. „	1 50		
„ 9. „	1 54		
„ 10. „	1 48		

1) Bei welchem Concentrationsgrade der Zuckerlösung dieses Verhalten beginnt, habe ich nicht näher untersucht.

Chlornatriumlösung

95 Vol. Wasser, 5 Vol. conc. Lösung.
 Spec. Gewicht 1.015.
 Temperatur der Flüssigkeit 10.5.
 Temperatur der Kohlensäure 11.4.
 Nicht reduc. Barometerstand 760.

90 Vol. Wasser, 10 Vol. conc. Lös.
 Spec. Gewicht 1.0225.
 Temp. der Flüssigkeit 10.65—10.8.
 Temp. der Kohlensäure 11.5—11.9.
 Nicht reduc. Barometerstand 761.5.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	u.	Sec.		Min.	u.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	2		2	der 1. Vol.-Einh.	2		12
„ 2. „	2		34	„ 2. „	3		40
„ 3. „	2		34	„ 3. „	3		48
„ 4. „	2		27	„ 4. „	3		32
„ 5. „	2		23	„ 5. „	3		32
„ 6. „	2		22	„ 6. „	3		29
„ 7. „	2		22	„ 7. „	3		27
„ 8. „	2		17	„ 8. „	3		27
„ 9. „	2		19	„ 9. „	3		23

85 Vol. Wasser, 15 Vol. conc. Lös.
 Spec. Gewicht 1.033.
 Temp. der Flüssigkeit 9.6—9.7.
 Temp. der Kohlensäure 11.4—12.2.
 Nicht reduc. Barometerstand 760.5.

80 Vol. Wasser, 20 Vol. conc. Lös.
 Spec. Gewicht 1.046.
 Temp. der Flüssigkeit 9.9—9.8.
 Temp. der Kohlensäure 10.4—12.
 Nicht reduc. Barometerstand 759.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	u.	Sec.		Min.	u.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	2		40	der 1. Vol.-Einh.	2		14
„ 2. „	3		22	„ 2. „	4		5
„ 3. „	3		59	„ 3. „	4		32
„ 4. „	4		25	„ 4. „	4		53
„ 5. „	4		43	„ 5. „	5		25
„ 6. „	4		54	„ 6. „	5		58
„ 7. „	5		4	„ 7. „	5		42
„ 8. „	4		55	„ 8. „	5		5
				„ 9. „	5		6
				„ 10. „	4		51

75 Vol. Wasser, 25 Vol. conc. Lös.	70 Vol. Wasser, 30 Vol. conc. Lös.
Spec. Gewicht 1.0575.	Spec. Gewicht 1.0652.
Temp. der Flüssigkeit 10.3—10.6.	Temperatur der Flüssigkeit 11.2.
Temp. der Kohlensäure 13.2—13.7.	Temperatur der Kohlensäure 12.8.
Nicht reduc. Barometerstand 759.5.	Nicht reduc. Barometerstand 759.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min. u. Sec.		Min. u. Sec.
der 1. Vol.-Einh.	2 44	der 1. Vol.-Einh.	2 48
„ 2. „	5 30	„ 2. „	3 44
„ 3. „	6 17	„ 3. „	3 53
„ 4. „	5 52	„ 4. „	3 39
„ 5. „	5 46	„ 5. „	3 40
„ 6. „	5 16		
„ 7. „	4 46		
„ 8. „	4 35		

65 Vol. Wasser und 35 Vol. concentrirte Lösung.
Spec. Gewicht 1.0775.

Temperatur der Flüssigkeit 11.6—11.8. — Temperatur der Kohlensäure 14—14. — Nicht reducirter Barometerstand 755.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min. u. Sec.		Min. u. Sec.
der 1. Vol.-Einh.	3 32	der 5. Vol.-Einh.	5 7
„ 2. „	5 3	„ 6. „	4 57
„ 3. „	5 26	„ 7. „	4 37
„ 4. „	5 28		

Also verbreitet sich bei dieser letzten Concentration die Kohlensäure noch nicht nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze.

Chlornatriumlösung

60 Vol. Wasser und 40 Vol. concentrirte Lösung.
Spec. Gewicht 1.0875.

Versuch I.

Temp. der Flüssigkeit 10.42—11.02.
Temp. der Kohlensäure 12.9—13.
Nicht reduc. Barometerstand 754.5.

Versuch II.

Temp. der Flüssigkeit 9.82—9.82.
Temp. der Kohlensäure 10.2—10.2.
Nicht red. Bar.-Stand 754.5—754.75.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min. u. Sec.		Min. u. Sec.
der 1. Vol.-Einh.	4 28	der 1. Vol.-Einh.	3 31
„ 2. „	12 32	„ 2. „	9 15
„ 3. „	25 23	„ 3. „	14 29
„ 4. „	32 19	„ 4. „	20 14
		„ 5. „	27 2

Das Verhältniss dieser Zahlen entspricht vollständig demjenigen, welches durch das Biot-Fourier'sche Gesetz gefordert wird, denn, wenn die ganze absorbirte Gasmenge der Quadratwurzel aus der Zeit proportional ist, so müssen die Zeiten für die Absorption einer jeden folgenden Volumeneinheit sich verhalten wie 1 zu 3 zu 5 u. s. w. Setzen wir 32 Min. 19 Sec. gleich 7, so erhalten wir für den ersten Versuch folgende Zahlenreihe:

4' 37'', 13' 51'', 23' 5'' und 32' 19''

und setzen wir 27 Min. 2 Sec. gleich 9, so erhalten wir für den zweiten Versuch:

3' 0'', 9' 1'', 15' 1'', 21' 1'' und 27' 2''.

Eine bessere Uebereinstimmung ist bei Versuchen dieser Art nicht zu erwarten. Auf die Beobachtungsfehler wird unten in §. 5 näher hingewiesen werden.

Chlornatriumlösung

55 Vol. Wasser und 45 Vol. concentrirte Lösung.
Spec. Gewicht 1.0955.

Es waren erforderlich zur Absorption	Min. u. Sec.	Temperatur		Nicht reducirter Barometerstand
		der Flüssigkeit	der Kohlensäure	
der 1. Volumeneinheit	6 51	15.3	16.7	747.5
„ 2. „	16 46			
„ 3. „	29 54	15.4	16.8	

Setzt man 29 Min. 54 Sec. gleich 5, so bekommt man:

5' 59'', 17' 16'' und 29' 54''.

Bei einem anderen Versuche mit einer Flüssigkeit von derselben Concentration wurde die Zeit nur in dem Augenblicke notirt, in welchem die Absorption der ersten, zweiten und vierten Volumeneinheit zu Ende war. Diese Zeiten betragen, gerechnet vom Anfang des Versuches:

5' 18'', 23' 38'' und 1^h 22' 53''.

Sie müssen sich zu einander verhalten wie $\sqrt{1}$ zu $\sqrt{4}$ zu $\sqrt{16}$. Setzt man 5 Min. 18 Sec. gleich 1, so hat man folgende Zahlenreihe:

$$5' 18'', 21' 12'' \text{ und } 1^h 21' 30''.$$

Die Temperatur des Wassers war 15.55° , die der Kohlensäure 16.7° , der Barometerstand 747.

Andere Versuche mit Chlornatriumlösungen, welche die Ermittlung des Sättigungscoefficienten und der Constanten der Verbreitung der Kohlensäure zum Zwecke hatten, werde ich in §. 5 beschreiben.

§. 4.

Um den Grund für dieses auffällige ganz verschiedene Verhalten des Wassers, je nachdem es rein ist oder einen indifferenten Körper in genügender Menge aufgelöst enthält, aufzufinden, entschloss ich mich, die Dichtigkeit des reinen Wassers und der verwendeten Chlornatriumlösungen vor und nach der Sättigung mit Kohlensäure zu bestimmen. Der Apparat, den ich dazu benutzte, war nichts anderes als eine den Versuchszwecken angepasste Jolly'sche Federwaage.¹⁾ Er bestand aus einem spiralförmig gewundenen, sehr feinen Messingdrahte *a* (Taf. VI Fig. 1 b), dessen oberes Ende an einem Schraubenarme *b* befestigt war. Dieser Schraubenarm liess sich mit Hülfe eines Triebrades *c*, welches in eine an dem Stative *d* angebrachte Zahnstange eingriff, mit Leichtigkeit und Sicherheit auf und nieder bewegen. Der Stand des Schraubenarmes wurde dadurch bestimmt, dass man die Entfernung seines unteren Randes *e* von einem am Stative bei *f* angebrachten horizontalen Striche maass.

Am unteren Ende des Spiraldrahtes *g* hing in der Flüssigkeit an einem kurzen, sehr feinen Haare ein etwas Quecksilber enthaltendes zugeschmolzenes sehr dünnwandiges

1) Münchn. Ber. 1864. I. p. 162.

Glaskölbchen *h*, dessen Volumen bei 0° C. 90.157 Cc. betrug.¹⁾

Das immer gleiche Niveau, auf welchem ich die Oberfläche der Flüssigkeit im hohen nur zur Hälfte mit ihr gefüllten Becherglase *i* stets zu halten suchte, wurde durch eine mit Blei beschwerte an einem Haare hängende Nähnadel *k* markirt. Ihre Spitze durfte die Oberfläche der Flüssigkeit nur eben berührend nicht von unten gesehen werden. Das Kölbchen immer in gleicher Tiefe zu halten diente ein einfacher Knoten, den ich in die Mitte des Haares, an welchem das Kölbchen hing, machte und den ich in die äusserste Schicht der an dem Haare ein wenig emporgezogenen Flüssigkeit so stellte, dass er weder von oben noch von unten gesehen werden konnte.

Die Dehnungen der Spirale waren der angewandten Belastung vollständig proportional.²⁾

1) Das Volumen des Kölbchens wurde durch Wägung in der Luft und im Wasser gefunden. Es wog in der Luft (bei 16° und 761.5 Mm.) 90.4678 Grm. Dagegen wog es im Wasser:

bei 4°	0.4065 Grm.
„ 15.9°	0.4713 „
„ 26°	0.643 „

Da der Ausdehnungscoefficient des Glases im Vergleich mit dem des Wassers und besonders mit dem von Chlornatriumlösungen klein ist, so genügte es für meine Zwecke, den mittleren Werth, d. h. die Zahl 0.0000255, als den wahren Ausdehnungscoefficienten des Glases zu nehmen. Mit Hülfe dieser Zahl ergab sich das Volumen aus der Wägung in der Luft und

aus der 1. Wägung im Wasser mit	90.160 Cc.
„ „ 2. „ „ „ „	90.158 „
„ „ 3. „ „ „ „	90.153 „

also im Mittel mit 90.157 Cc.

2) Inwieweit es der Fall war, kann man aus Folgendem ersehen. Der Schraubenarm wurde zuerst so gestellt, dass der Knoten des Haares in der oben beschriebenen Lage sich befand. Dann wurden auf das untere Ende des Spiraldrahtes mit Hülfe eines langen und dünnen, am Ende etwas gekrümmten Drahtes 0.2 Grm. gehängt und der Schraubenarm in die Höhe gedreht, bis der Knoten wieder in die ursprüngliche Lage gekommen war. Die Dehnung betrug 40.5 Mm.

Die kleinen elastischen Nachwirkungen, welche jede solche Spirale im Anfang zeigt, werden — wie es von Jolly nachgewiesen hat — von Tag zu Tag geringer und sind für die Dauer einer Messung geradezu gleich Null. Aus diesem Grunde und vermöge ihrer grossen Empfindlichkeit bietet eine gute Spirale — wenn sie mit Umsicht benutzt wird — ein vortreffliches Untersuchungsmittel. Es muss aber während der Dauer des Versuches die Temperatur der Luft, in welcher sich die Spirale befindet (und folglich auch die der Spirale) unverändert bleiben.

Im Becherglase in der Flüssigkeit befanden sich noch ein feines, durch das Fernrohr ablesbares Thermometer und ausserdem zwei, an die innere Wand des Becherglases angekittete Glasröhren. Die eine derselben l endigte 2 Ctm. hoch über dem Niveau der Flüssigkeit. Die andere m verlief innerhalb der letzteren der Gefässwand entlang bis zu dem Boden des Becherglases und von hier horizontal bis zur Mitte, wo sie mit einer nach oben gekehrten offenen Spitze n endigte. Beide Röhren standen durch Kautschukschläuche o mit 2 Waschflaschen in Verbindung, durch welche die in zwei grossen Apparaten entwickelte Kohlensäure streichen musste.

Das Princip der Versuche, welche ich zuerst mit destillirtem Wasser angestellt habe, ist folgendes.

Man versenkt das Kölbchen so tief, dass der Knoten die oben beschriebene Lage in der äussersten Schicht des Wassers einnimmt. Auf das Kölbchen wirken jetzt zwei Kräfte: die Schwere und die Elasticität des Spiraldrahtes. Da dasselbe in Ruhe bleibt, so hat man die Gleichung:

$$(3) \quad F = P - V' D,$$

wo F die Elasticität des Drahtes, P das absolute Gewicht des Kölbchens, V' dessen Volumen und D die

Um dem oben angeführten Elasticitätsgesetze zu entsprechen, musste die Dehnung des Drahtes bei einer Belastung von 0.5 Grm. 101.25 Mm. betragen. Ich beobachtete 101.4 Mm.

Dichtigkeit des Wassers bei der Beobachtungstemperatur θ' bedeuten. Man bestimmt die Stellung des Schraubenarmes und die Temperatur des Wassers θ' . V' kennt man aus der Gleichung:

$$V' = V_0 (1 + \beta\theta') = 90.157 (1 + 0.0000255 \cdot \theta').$$

D' ist aus der Dichtigkeitstabelle des Wassers ¹⁾ zu entnehmen.

Jetzt beschwert man das untere Ende des Spiraldrahtes auf die oben angegebene Weise mit 0.2 Grm. und beobachtet neuerdings den Stand des Schraubenarmes, wodurch die Empfindlichkeit des Drahtes (d. h. die Dehnung der Spirale bei einer Belastung von 0.2 Grm.) für die Dauer des Versuches ermittelt wird. Nach Entfernung des zugelegten Gewichtes wird abermals der Stand des Schraubenarmes und die Temperatur des Wassers bestimmt.

Hierauf leitet man während mehrerer Minuten Kohlensäure durch die Glasröhren l und m . Der Gasstrom, welcher aus der kürzeren Röhre l tritt, vertreibt die Luft aus der oberen Hälfte des Becherglases und bildet über dem Wasser eine Kohlensäure-Atmosphäre, während der durch die längere Röhre mn bis zum Boden des Becherglases geführte Strom im Wasser emporsteigt und dasselbe hierbei vollständig sättigt. Sind mehrere Liter Gas durch das Wasser getreten, so wird der Strom unterbrochen, indem man den Schlauch vorsichtig von der Röhre m abnimmt. Dagegen bleibt die kürzere Röhre l mit dem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung. Jetzt muss man in der Regel ein wenig Wasser vorsichtig mit der Bürette aus dem Becherglase entfernen, um das ursprüngliche Niveau der Flüssigkeit wieder herzustellen. Ist dies geschehen, so liest man die gewöhnlich etwas gestiegene Temperatur des Wassers θ'' ab und notirt den Stand des Schraubenarmes. Man hat jetzt die Gleichung:

$$(3a) \quad F'' = P - V'' \cdot D''.$$

1) Kohlrausch, Pract. Physik, 2. Aufl. p. 202.

Zieht man die Gleichung (3a) von (3) ab und löst nach D' auf, so hat man:

$$(4) \quad D'' = \frac{V' D' + (F' - F'')}{V''}$$

V' und V'' sind bekannt, D' ist aus der Tabelle zu entnehmen, $(F' - F'')$ wird durch die Differenz in der Stellung des Schraubenarmes angegeben. Ist das Volumen des Kölbchens in Cubikcentimetern ausgedrückt worden, so muss $(F' - F'')$ in Grammen angegeben werden, was sehr einfach auszurechnen ist, weil man die Empfindlichkeit des Spiraldrahtes kennt. Man hat somit alle zur Berechnung von D'' erforderlichen Zahlen. Vergleicht man den so erhaltenen Werth von D'' mit der Dichtigkeit des Wassers d , welche sich aus der Dichtigkeitstabelle für die nach der Sättigung beobachtete Temperatur θ'' ergibt, so zeigt sich sofort, ob in der Dichtigkeit des Wassers irgend eine Aenderung infolge der Sättigung mit Kohlensäure eingetreten ist.

Die Versuche ergaben, dass das Wasser durch Sättigung mit Kohlensäure dichter wird, und zwar beträgt die Zunahme der Dichtigkeit bei den Temperaturen von $9-12^{\circ}$ und bei dem mittleren Strassburger Barometerstande durchschnittlich 0.02% . Mit anderen Worten, es nimmt die Dichtigkeit des Wassers etwa um $\frac{1}{5000}$ zu.

Als Beweis dafür möge die folgende Tabelle (p. 501) dienen.

Da die Kohlensäure aus dem doppelkohlensauren Natron mit Hülfe von verdünnter, reiner Schwefelsäure entwickelt wurde, so versäumte ich nicht, nach jedem Versuche das gesättigte Wasser auszukochen und hierauf mit blauem Lackmuspapier zu prüfen. Das Papier röthete sich niemals.

Die Zunahme der Dichtigkeit des mit Kohlensäure gesättigten Wassers¹⁾ genügt, um zu erklären, warum sich

1) Der Absorptionscoefficient des Wassers von 10° für Kohlensäure beträgt nach Bunsen 1.1848. Das spec. Gewicht der Kohlensäure bei 10° ist 0.001906. Fände bei der Absorption keine Aenderung

Versuche mit Wasser:

Nummer des Versuches.	vor der Sättigung		nach der Sättigung		Differenz im Stande des Schraubennarves in Mm.	Empfindlichkeit der Spirale in Mm. für 0.2 Grm. Belastung.	$F' - F''$ in Grammen.	Dichtigkeit des Wassers bei den Temperaturen		D''	$\frac{D''}{d}$
	θ'	Stand des Schraubennarves.	θ''	Stand des Schraubennarves.				θ' (D')	θ'' (d)		
1	10.32	127.8	10.72	124.4	3.4	38.8	0.017525	0.999711	0.999665	0.999896	1.00022
2	11.57	129	11.77	125.3	3.7	38.7	0.019121	0.999593	0.999573	0.999820	1.00024
3	10.77	128.1	11.145	124.3	3.8	38.7	0.019638	0.999670	0.999645	0.999877	1.00023
4	10.82	127.6	10.92	124	3.6	38.8	0.018556	0.999666	0.999657	0.999869	1.00021
5	10.92	127.8	10.97	124	3.8	39.2	0.019387	0.999657	0.999653	0.999871	1.00021
6	9.345	125.5	9.42	122	3.5	39.2	0.017857	0.999792	0.999786	0.999989	1.00020

das Gas im Wasser nicht nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze verbreitet. Die gesättigten Theilchen des Wassers sinken durch die Wirkung der Schwere zu Boden und der Diffusionsvorgang wird dadurch vollständig verdeckt.

Von den Chlornatriumlösungen, die ich untersuchte, wurde zuerst eine Lösung genommen, für welche das Biot-Fourier'sche Gesetz noch nicht gültig ist. Um die Versuche nach den oben aufgestellten Formeln berechnen zu können, musste ich zuerst den Ausdehnungscoefficienten der Lösung bestimmen, was sich ohne besondere Schwierigkeit mit meinem Apparate auf folgende Weise erreichen liess.

Das Kölbchen wurde durch ein, mittelst eines 0.9594 Grm. schweren Platindrahtes daran gebundenes Fünfgrammstück beschwert, wodurch sein Volumen jetzt durch die Gleichung:

$$V = 90.157(1 + 0.0000255.6) + 0.595(1 + 0.000057.6) + 0.0446$$

gegeben war, in welcher 0.595 das Volumen, 0.000057 der cubische Ausdehnungscoefficient des Fünfgrammstückes und 0.0446 das Volumen des Platindrahtes ist.

Die bereitete Flüssigkeit wurde in luftdicht verschlossenen Flaschen auf verschiedene Temperaturen gebracht und der Stand des Schraubenarmes bei der nacheinanderfolgenden Benutzung jeder von diesen Flüssigkeitspartien bestimmt.

im Volumen des Wassers statt, so würde man erwarten können, dass die Dichtigkeit des bei 10° und 760 Mm. gesättigten Wassers

$$0.99974 + 1.1848 \cdot 0.001906 = 1.00200$$

sein wird. Ich habe aber, wie man aus der Tabelle sehen kann, beim Barometerstande von circa 755 Mm. einen viel kleineren Werth gefunden. Daraus ist zu schliessen, dass das mit Kohlensäure gesättigte Wasser, trotzdem es im Vergleich mit dem nicht gesättigten Wasser dichter ist, durch die Absorption in einen ausgedehnteren Zustand übergeht — ein Ergebniss, zu welchem wenigstens qualitativ bereits Bergmann (Gehler's Wörterbuch 2. Aufl. Bd. I, p. 63) gekommen war. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dass ich immer nach der Sättigung ein wenig Wasser mit der Bürette aus dem Becherglase entfernen musste, um die Oberfläche der Flüssigkeit auf das ursprüngliche Niveau zu bringen.

Die beobachteten Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr. der Ablesung.	Temperatur der Flüssigkeit.	Stand des Schraubenarmes.	Die zur Ermittlung der Empfindlichkeit hinzugefügte Belastung in Grammen.	Mittlere Empfindlichkeit in Mm.	Temperatur der Luft.
1	6.82	119	0.0	38.4	7.8
2	6.845	157.6	0.2		
3	6.92	119.4	0.0		
4	13.02	145.4	0.0	39	
5	12.82	184.0	0.2		
6	12.67	144.6	0.0		
7	9.82	131.3	0.0	38.5	
8	9.795	169.8	0.2		
9	9.72	131.3	0.0		
10	9.67	131.15	0.0		

Man erhält durch eine einfache Rechnung für den Ausdehnungscoefficienten der Lösung:

aus den Ablesungen 1 und 6	.	0.0002735
„ „ „ 1 „ 10	.	0.0002666
„ „ „ 3 „ 6	.	0.0002713
„ „ „ 10 „ 4	.	0.0002716
„ „ „ 10 „ 6	.	0.0002800

im Mittel 0.0002726.

Mit Hilfe dieses Coefficienten findet man, dass das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, ermittelt durch die Wägung einer Glaskugel im Wasser und in der Lösung und reducirt auf Wasser von 4°, auf den leeren Raum und auf die Temperatur von 0° C. 1.0539 betrug. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Sättigungsversuche zusammengestellt.

Versuche mit Chloratriumlösung:

1	Nummer des Versuches.		Temperatur der Lösung θ' .	Stand des Schraubenarmes.	Temperatur der Lösung θ'' .	Stand des Schraubenarmes.	Empfindlichkeit der Spirale in Mm. für 0.2 Grm. Belastung.	Differenz im Stande des Schraubenarmes in		Dichtigkeit der Lösung bei den Temperaturen		D'	$\frac{D'}{d}$
	vor der Sättigung	nach der Sättigung						Mm.	Grammen.	θ' (D')	θ'' (d)		
2	9.67	131.15	9.62	128.45	38.5	2.7	0.01402	1.051099	1.051114	1.05126	1.00014		
3	8.22	124.7	8.54	123.7	39.0	1.0	0.005128	1.051534	1.051438	1.05157	1.00013		
4	8.42	125.4	8.64	123.5	38.5	1.9	0.00987	1.051474	1.051408	1.05157	1.00016		
5	8.84	127.55	9.17	126.1	39.07	1.45	0.007422	1.051348	1.051249	1.05142	1.00016		
	8.02	122.6	8.17	121.15	38.8	1.45	0.007475	1.051594	1.051549	1.05166	1.00011		

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die Lösung durch die Sättigung mit Kohlensäure dichter wurde, und dass diese Dichtigkeitszunahme durchschnittlich ein wenig mehr als die Hälfte von der Zunahme betrug, welche bei reinem Wasser beobachtet wurde.

Bei einer anderen, concentrirteren Lösung, welche sich dem Biot-Fourier'schen Gesetze bereits fügte, war die Zunahme der Dichtigkeit in allen Versuchen nachweisbar, durchschnittlich aber noch kleiner als im vorigen Falle. Bei einer noch concentrirteren Lösung liess sich die Aenderung der Dichtigkeit nicht mehr nachweisen. Für diesen Nachweis müsste man die Methode durch Verwendung eines grösseren Kölbchens und die exacte Ermittlung des Ausdehnungscoefficienten des Glases verfeinern, was ich vorläufig nicht für nöthig hielt.

Diese Abnahme der Dichtigkeitsänderung durch Sättigung bei steigender Concentration der Lösung steht in Uebereinstimmung mit der längst bekannten Thatsache, dass mit der Concentration der Lösung ihre Absorptionsfähigkeit abnimmt.¹⁾ Je dichter also die Lösung ist, desto weniger Kohlensäure wird von einer Volumeneinheit der Flüssigkeit absorbirt und desto geringer muss auch die hierbei stattfindende Aenderung der Dichtigkeit sein.

Wenn wir aber berücksichtigen, wie langsam manche Niederschläge aus Flüssigkeiten, in welchen sie blos mechanisch suspendirt sind, sich ausscheiden, so kann es uns nicht wundern, wenn das Niedersinken der mit Kohlensäure gesättigten Partien einer Chlornatriumlösung von dem spec. Gewichte 1.0875 so langsam vor sich geht, dass dadurch die dem Biot-Fourier'schen Gesetze entsprechende Verbreitung des Gases in der Flüssigkeit nicht mehr merklich gestört wird.

Ausserdem ist zu beachten, dass mit der Concentration der Lösung auch der Widerstand wächst, welchen ihre mit Kohlensäure gesättigten Partien beim Niedersinken

1) Näheres darüber in §. 5.

erfahren, da die Zähigkeit oder Viscosität einer Salzlösung in den meisten Fällen mit der Concentration derselben zunimmt. Für eine Chlornatriumlösung ist das Wachsen der Zähigkeitsconstante (Reibungscoefficient) mit der Zunahme der Concentration kürzlich durch Grotrian¹⁾ und Sprung²⁾ bestimmt worden.

§. 5.

Um sich einen Begriff von der Grössenordnung, zu welcher die Constante D gehört, zu verschaffen, ermittelte ich dieselbe vorläufig bei einer Chlornatriumlösung, die aus 13.639 Gewichtstheilen wasserfreies Kochsalz und 86.361 Gewichtstheilen Wasser bestand. Der Absorptionscoefficient dieser Lösung für Kohlensäure, ermittelt nach einer Methode, die ich bei einer anderen Gelegenheit beschreiben werde, liess sich durch folgende Interpolationsformel:

$$A_{\theta} = 0.83115 - 0.03732 \cdot \theta + 0.000906 \cdot \theta^2$$

darstellen, wo θ die Temperatur in Centesimalgraden bedeutet. Die Formel ist nur für Temperaturen zwischen $+2^{\circ}$ und $+16.3^{\circ}$ C. gültig.³⁾

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 243.

2) Pogg. Ann. CIX. p. 143.

3) Ein Vergleich dieser Interpolationsformel mit der von Bunsen für reines Wasser angegebenen Formel (Gas. Meth. p. 162):

$$A_{\theta} = 1.7967 - 0.07761 \cdot \theta + 0.0016424 \cdot \theta^2$$

zeigt, dass eine sehr einfache Beziehung zwischen der Absorption einer Chlornatriumlösung und der Temperatur existirt. Der Quotient aus dem Absorptionscoefficienten der Lösung in den Absorptionscoefficienten des Wassers ist für alle Temperaturen eine nahezu constante Grösse. Dieselbe Beziehung besteht auch für andere Concentrationen, nur der numerische Werth des Quotienten ist für jede Concentration ein anderer und nimmt mit dieser zu.

Weniger einfache Beziehungen existiren zwischen der Absorption und Concentration einer Chlornatriumlösung. Bis zu einem Concentrationsgrade, bei welchem die Flüssigkeit aus etwa 10 Gewichtstheilen wasserfreies Kochsalz und 90 Gewichtstheilen Wasser besteht, nimmt die Absorption nahezu umgekehrt proportional der Zunahme der Con-

Aus der Gleichung (1) in §. 1 folgt:

$$(5) \quad D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \cdot \frac{Q^2}{S^2} \cdot \frac{1}{t}.$$

Da der Radius des Cylinders mit der Flüssigkeit 3 Ctm. betrug, so ist:

$$\frac{\pi}{4\Omega^2} = 0.0009824.$$

Weiter ist:

$$Q = \frac{v}{1 + \alpha \theta'} \cdot \frac{b - o - w}{76}$$

und

$$S = A_{\theta} \cdot \frac{b - o - w}{76},$$

wobei

v das Volumen in Cubikcentimetern des Theiles der Maassröhre, welcher durch das seit dem Beginn des Versuches aufsteigende Quecksilber ausgefüllt wird,

θ' die Temperatur der Kohlensäure in Centesimalgraden,

α den Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure,

A_{θ} den Absorptionscoefficienten der Flüssigkeit für die Temperatur der Flüssigkeit θ ,

b den Barometerstand,

o den Olivenöl- und w den Wasserdampfdruck,

t die Dauer des Versuches

bedeuten.

Bei der Substitution der Werthe von Q und S in die Gleichung (5) fällt der Factor $\frac{b - o - w}{76}$ weg, und demzufolge erhalten wir:

$$(6) \quad D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \cdot \left(\frac{v}{(1 + \alpha \theta') A_{\theta}} \right)^2 \cdot \frac{1}{t}.$$

Eine exacte Ermittlung von D ist infolge kleiner Aende-

centration ab. Von da an verlangsamt sich die Abnahme rasch und der Absorptionscoefficient nähert sich langsam einem Minimum. Versuche, die ich darüber angestellt habe, werde ich bei einer anderen Gelegenheit beschreiben.

rungen, welchen bei längerer Dauer des Versuches der Barometerstand, die Temperatur der Kohlensäure, die Spannkraft des Olivenöl- und Wasserdampfes, die Temperatur der Flüssigkeit und schliesslich auch der Absorptionscoefficient unvermeidlich unterworfen sind, sehr schwierig. Denken wir uns z. B., dass das Barometer während der Dauer des Versuches allmählich steigt, so wird der zunehmende Luftdruck die Kohlensäure im Apparate zusammendrücken und es wird scheinen, als ob die Constante D mit der Dauer des Versuches wachsen würde. Sinkt das Barometer, so wird der umgekehrte Erfolg eintreten und es wird scheinen, als ob die Constante D mit der Dauer des Versuches abnähme. Ausserdem verlangsamt aber auch jede geringe Erhöhung der Temperatur der Kohlensäure und die damit verbundene Steigerung der Spannkraft der Dämpfe im Apparate den Verlauf des Versuches, während das Sinken der Temperatur die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt. Die durch diese Ursachen bedingte Ungenauigkeit der Bestimmungen wird noch durch Beobachtungsfehler vermehrt, welche mit dem langsamen Verlaufe der Versuche, besonders in deren späterem Stadium, zusammenhängen.

Einige Zahlen, die ich hier anführe, mögen nur als annähernd bestimmte Werthe betrachtet werden, welche uns blos in Bezug auf die Grössenordnung der Constante D orientiren sollen.

Versuch I.

v ein 5 Ctm. langes Stück Maassröhre, dessen Inhalt 2.6946 Cbc. beträgt.

v	und t		θ	θ'	Barometerstand
	beide gemessen von Beginn des Versuches an				
	Min.	u. Sec.			
1	22	19	2.02	2.42	757.1
2	84	39			
3	200	7	2.22	4.02	756.2

Der Temperatur $\theta = 2.02$ entspricht $A_\theta = 0.75947$. Setzt man diesen Werth von A_θ in die Gleichung (6) ein und nimmt $v = 1 \times 2.6946$, $\theta' = 2.42$ und $t = 22' 19'' = 1339''$ an, so erhält man:

$$D = 0.00000907 \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sec.}}$$

Um D mit Hilfe von $v = 3 \times 2.6946$ zu berechnen, setzen wir $\theta' = \frac{2.42 + 4.02}{2} = 3.22$, $\theta = \frac{2.02 + 2.22}{2} = 2.12$ und dem entsprechend $A_\theta = 0.7564$. Dann ergibt sich:

$$D = 0.00000913 \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sec.}}$$

Ich will hier noch einen Versuch aus einer anderen Versuchsreihe, welche mit derselben Lösung mehrere Monate später angestellt wurde, anführen. Die Absorptionscoefficienten wurden für diese Versuchsreihe aufs neue bestimmt, weil man nicht wissen konnte, ob die Monate lang in einem Glasballon aufbewahrte Lösung nicht irgend eine Veränderung erfahren habe.

Versuch II.

v ein nur 1 Ctm. langes Stück der Maassröhre, dessen

Inhalt $\frac{2.6946}{5}$ Cc. beträgt.

v	t	θ'	θ	A_θ	Barometerstand.	D
	Min. u. Sec.					
3	13 29	10.8	10.6	0.5659	748.6	0.00000949 $\frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sec.}}$
4	22 37	11			0.00000957 "	
5.04	36 44				0.00000948 "	
5.99	53 0				0.00000928 "	
6.93	72 18	11.1			0.00000910 "	
8.87	125 29		10.7		747.6	0.00000859 "

Hier ist der Einfluss des sinkenden Barometers an den Werthen D deutlich erkennbar.

Ich hoffe bald mit verfeinerten Untersuchungsmitteln exactere Werthe erhalten zu können.

§. 6.

Ausser den concentrirten Krystalloidlösungen gibt es noch andere Flüssigkeiten, in welchen sich die Kohlensäure ebenfalls nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze verbreitet. Hier sind vor allem Glycerin und concentrirtere Lösungen von Glycerin in Wasser zu nennen. Vorläufige Bestimmungen haben gezeigt, dass sowohl der Absorptionscoefficient wie die Constante D bei Glycerin sehr klein sind.

In einer wässerigen Glycerinlösung, deren specifisches Gewicht bei 22.7° C. (reducirt auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum) 1.166 betrug, verbreitete sich die Kohlensäure noch vollständig nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze. In einer Lösung von dem specifischen Gewichte 1.107 (bei 20° C.) war dies aber nicht mehr der Fall: dieselbe verhielt sich wie eine verdünnte Salzlösung.

Was die Oele betrifft, so verbreitete sich die Kohlensäure im Rapsöl, welches wiederholt zu Oelbädern benutzt worden war und sich hierbei verdickt hatte, genau nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze. In frischem Rapsöl dagegen und im Olivenöl liess sich dies nur im ersten Stadium des Versuches beobachten; im weiteren Verlaufe erinnerte das Verhalten dieser Flüssigkeiten an dasjenige des Wassers.

Der Grund hierfür ist meiner Meinung nach in Folgendem zu suchen. Die Oele haben — wie dies schon de Saussure¹⁾ gezeigt hat — grosse Absorptionscoefficienten. Nach ihm beträgt bei 18° C. der Absorptionscoefficient für Kohlensäure:

bei frisch destillirtem Lavendelöl .	1.91
„ Thymianöl	1.88
„ Terpentinöl	1.66
„ Leinöl	1.56
„ Baumöl	1.51.

1) Gehler's phys. Wörterbuch. 2. Aufl. I. p. 71.

Eine vorläufige annähernde Bestimmung des Absorptionscoefficienten von dem von mir benutzten Olivenöl zeigt, dass auch dieser Coefficient von derselben Grössenordnung ist wie die eben angeführten. Andererseits lehrt die auf diese Bestimmung sich stützende Berechnung — wenn man zu derselben nur dasjenige Stadium des Versuches benutzt, in welchem das Biot-Fourier'sche Gesetz noch zum Ausdruck kommt — dass die Constante D beim Olivenöl verhältnissmässig klein ist (kleiner als die oben angegebene Constante bei der untersuchten Chlornatriumlösung). Die Dichtigkeitsänderung des Olivenöls infolge der Sättigung mit Kohlensäure habe ich bis jetzt nicht untersucht. Sollte sich zeigen — was ich für sehr wahrscheinlich halte — dass auch hier eine Dichtigkeitszunahme auftritt, dann genügt schon ein der Zähigkeit der Flüssigkeit entsprechendes, sehr langsames Niedersinken der mit Kohlensäure beladenen Partien, um die im späteren Verlaufe des Versuches auftretende Abweichung von dem Biot-Fourier'schen Gesetze zu erklären. Ich hoffe bald ausgedehnte Versuche in dieser Richtung anstellen zu können.

§. 7.

Es bleiben noch die Versuche mit Colloiden zu besprechen. Wenn man ein Colloid, wie z. B. Gelatine oder gewöhnlichen Tischlerleim in hinreichender Menge in Wasser auflöst, so verbreitet sich die Kohlensäure in der Lösung auch hier genau nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze.

Setzt man der Flüssigkeit noch mehr Colloid zu, so geht sie schliesslich in den sogenannten flüssigfesten oder festflüssigen Zustand über. Ich habe Gelatinelösungen auch in diesem Zustande untersucht und gefunden, dass die Kohlensäure auch hier — wie es nach den vorhergehenden Versuchen zu erwarten war — nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze sich verbreitet. Durch weiteren Zusatz von Gelatine geht der flüssigfeste Zustand der be-

treffenden Lösungen allmählich in den hartesten über. Mit der zunehmenden Verdickung der Lösung verlangsamt sich aber der Verlauf des Versuches derartig, dass die bis jetzt benutzte Untersuchungsmethode unbrauchbar wird.

Um zu erfahren, ob Kohlensäure in harter, vollständig ausgetrockneter Gelatine sich verbreite, benutzte ich das Diffusiometer, welches ich zum Zwecke der Untersuchung der Diffusion der Gase durch Kautschukmembranen construirt und Pogg. Ann. CLVIII. p. 545 beschrieben habe. Es ergab sich, dass Kohlensäure durch eine vollständig trockene, harte Gelatineplatte nicht hindurchdringt. Wohl aber diffundirt sie durch eine weiche Leimplatte, welche aus Gelatine mit Zusatz von Wasser und Glycerin dargestellt werden kann. Bei hinreichender Dünne ist eine solche Leimplatte nicht nur für Kohlensäure, sondern auch für Wasserstoffgas durchdringlich. Exacte Versuche mit diesen Platten sind aber schwierig, weil sich dieselben mit der Zeit verändern.

An dieser Stelle muss ich auf meine Versuche mit Kautschukmembranen, die ich vor zwei Jahren angestellt und an dem obenerwähnten Orte beschrieben habe, zurückkommen. Zu diesen Versuchen benutzte ich den stationären Zustand, indem ich die auf den beiden Seiten der Kautschukmembran vorhandene, beliebig gewählte Druckdifferenz des hindurchdiffundirenden Gases (Kohlensäure oder Wasserstoff) constant erhielt und die Zeit maass, während welcher eine gegebene Gasmenge bei dieser Druckdifferenz durch die Membran diffundirte. Es ergab sich, dass die Geschwindigkeit, mit welcher letzteres stattfand, dem wirksamen Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran oder — was dasselbe ist — der Druckdifferenz dieses Gases auf beiden Seiten der Membran proportional ist. Dieses Gesetz wurde für Druckdifferenzen zwischen 74 und 2 Ctm. Quecksilberdruck geprüft und innerhalb dieser Grenzen nicht nur für einzelne Gase, sondern auch für Gasgemische gültig befunden. Es stellt sich jetzt aber nur als ein specieller Fall der Resultate dar, zu welchen

ich in der vorliegenden Untersuchung gelangt bin. Eine Constante D und ein Sättigungscoefficient existiren auch bei festen Körpern.

Bei den Versuchen mit Kautschuk folgte — wie gesagt — auch der Wasserstoff dem Biot-Fourier'schen Gesetze. Hieraus scheint mir der Schluss erlaubt, dass, wenn man die Verbreitung anderer Gase als Kohlensäure in Flüssigkeiten untersuchte, man finden würde, dass auch dort der Gang der Erscheinung sich durch das Biot-Fourier'sche Gesetz darstellen lässt.

Aus diesem Grunde halte ich mich für berechtigt, folgenden Satz von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen:

Wird ein Gas absorbirt, so verbreitet sich dasselbe im absorbirenden Körper nach denselben Gesetzen, nach welchen sich die Wärme in einem festen Stabe fortpflanzt, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob der absorbirende Körper flüssig oder fest ist, oder in einem der Uebergangszustände sich befindet, welche zwischen diesen beiden Extremen hergestellt werden können.

Ausnahmen von diesem Satze sind nur der störenden Wirkung der Schwere zuzuschreiben. Wie es sich mit denjenigen Körpern verhält, welche mit Gasen entschiedene chemische Verbindungen bilden und dadurch ihre Eigenschaften ändern, will ich bald untersuchen.

Strassburg.

II. *Ueber den galvanischen Leitungswiderstand des Selens; von Dr. L. A. Forssmann in Stockholm.*

Durch die Untersuchungen von Sale, Siemens und Adams¹⁾ ist es ausser Zweifel gestellt, dass der Leitungs-

1) Pogg. Ann. CL. p. 333; CLIX. p. 117 und 621.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

widerstand des Selen mit zunehmender Beleuchtung abnimmt. Ich habe diese sehr merkwürdige Eigenschaft des Selen zum Gegenstande einiger Versuche gemacht, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen werde.

Ich benutzte zuerst Stangen von gegossenem Selen von etwa 2 Mm. Durchmesser. Die Enden dieser Stangen wurden zum Schmelzen erhitzt und noch weich an Kohlen- spitzen angeschweisst, so dass ein sicherer Contact hergestellt wurde. Durch anhaltende Erhitzung im Luftbade wurde das Selen leitend gemacht. Eine so präparirte Selenstange, etwas über 2.5 Ctm. lang, wurde in ein weite- res Messingrohr eingesetzt. Durch eine Oeffnung in dem Rohre konnte die Selenstange von einer Seite beleuchtet oder durch Schliessen der Oeffnung in vollständigem Dunkel erhalten werden. Der galvanische Strom wurde durch mehrere Meidinger'sche Elemente erzeugt. Die Stromstärke wurde in allen folgenden Versuchen durch ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer mit einem astatischen Nadelpaar beobachtet. Ein Theilstrich der Scala entsprach einer Drehung des Magnetes um 39".

Die Herren Siemens und Adams haben behauptet, dass der einen Selenstab durchfliessende Strom der Zahl der Elemente nicht proportional sei, sondern dass die Stromstärke in einer schnelleren Progression wachse, als das Ohm'sche Gesetz fordert. Einige Versuche hierüber, wobei die Selenstange I. im Dunkeln sich befand, II. durch eine Photogenlampe erleuchtet war, ergaben:

I. Elemente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ausschlag	22	44	67	91	114	138	161	184	206	230
Für ein Element	22.0	22.0	22.3	22.7	22.8	23.0	23.0	23.0	22.9	23.0
II. Elemente				2	3	4	6	8		
Ausschlag				59	94	120	183	240		
Für ein Element				29.5	31.3	30.0	30.5	30.0		

Eine Abweichung von dem Ohm'schen Gesetze kann man hier kaum bemerken.

Bei Einschaltung eines Rheostatwiderstandes von

100000 Ohmad in den Stromkreis sank in einem Falle der Ausschlag von 72 auf 68 Scalentheile. Daraus ergibt sich, bei Vernachlässigung der übrigen Widerstände, der Widerstand der Selenstange gleich 1700000 Ohmad.

Dass die Empfindlichkeit des Selens für Licht bedeutend war, ersieht man daraus, dass mit einem Elemente die Stromstärke im Finstern 24 Scalentheile, im diffusen Tageslichte des bewölkten Himmels 43 war. Mit drei Elementen erhielt ich im Finstern 76, im diffusen Tageslichte 128, und bei einer anderen Gelegenheit im Finstern 63, im diffusen Tageslichte 120, bei directer Bestrahlung durch die Sonne 143 Scalentheile.

Die Leitungsfähigkeit des Selens wurde also durch Bestrahlung von einer Seite mit diffusem Lichte beinahe um das doppelte erhöht, und wahrscheinlich wäre sie mehrfach vergrößert worden, wenn das Licht von allen Seiten aufgefallen wäre. Das directe Sonnenlicht übte eine noch kräftigere Wirkung aus. Doch war diese Wirkung eine zweifache, eine instantane, die sofort eintrat, und eine allmähliche, so dass die Nadel erst nach einigen Minuten ihre Gleichgewichtslage erreichte, sowohl wenn man die Selenstange aus der Finsterniss ins Licht versetzte, wie auch umgekehrt. Im Tageslichte konnte nur selten eine permanente Gleichgewichtslage erhalten werden; eine geringe Aenderung der Bewölkung rief sogleich eine Schwankung der Stromstärke hervor. Meistens wurde daher als Lichtquelle eine Photogenlampe gebraucht, besonders wenn es sich um vergleichbare Ablesungen handelte.

Bei Veränderung der Abstände des Selens von der Flamme ergaben sich u. a. folgende Resultate:

Selen im Finstern	70	Scalentheile,
„ „ Lampenlichte, Abstand 49 Ctm.	90	„
„ „ „ „ 31 „	94	„
„ „ „ „ 22 „	97	„

Die Verstärkungen des Stromes sind resp. 20, 24 und 27 Scalentheile, und es scheint hiernach, dass der Strom

in einer sehr langsamen Progression mit der Verminderung des Abstandes wächst.

Um die Einwirkung der dunkeln Wärmestrahlen zu ermitteln, wurden die Flammen einer Photogen- und einer Weingeistlampe verglichen. Die Abstände beider Flammen von der berussten Kugel eines Rumford'schen Thermoskops, bei denen der Index desselben einen Ausschlag von 10 Scalentheilen gab, betragen resp. 41 und 23.5 Ctm. Bei denselben respectiven Abständen von der Selenstange erhöhte dagegen die Photogenflamme die Stromstärke um 15 und die Spiritusflamme um 1 Scalentheil. Man muss daraus schliessen, dass der Effect der nichtleuchtenden Spiritusflamme sehr gering ist. Die Versuche von Adams bestätigen ebenfalls, dass nicht leuchtende Gasflammen beinahe gar nicht einwirken.¹⁾ Man möchte somit schliessen, dass die Aetherschwingungen des leuchtenden Theiles des Spectrums die wirksamsten sind, und dass die Strahlen von grösserer oder kleinerer Brechbarkeit einen geringeren Effect ausüben. Ein solches Verhältniss wäre mit den übrigen Wirkungen der Schwingungen von Wärme, Licht und chemischer Kraft in voller Harmonie, da diese Wirkungen von einem Maximum nach den Seiten hin mit grösserer sowohl, als kleinerer Brechbarkeit der Strahlen abnehmen. Ueberdies behauptet Sale²⁾, dass das Maximum von Effect im Roth oder ausserhalb desselben in einem Punkte liege, der nahe mit dem Maximum der Wärmestrahlen zusammenfällt, aber er bestätigt zugleich, dass die Veränderung der Leitungsfähigkeit keineswegs in einer Temperaturerhöhung begründet ist. Nach Adams sind die grüngelben Strahlen die wirksamsten.

Um in dieser Hinsicht Gewissheit zu erlangen, wurde das Licht durch Gläser von verschiedener Farbe, die freilich nicht monochromatisch waren, auf die Selenstange geworfen. Es ergab sich u. a.:

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 627.

2) Pogg. Ann. CL. p. 336.

Selenstange

	Scalentheile		Scalentheile
dunkel	70	diffuses Tageslicht	116
rothes Glas Nr. I	109	unbedeckt	113
blaues Glas	104	unbedeckt	114
gelbes Glas	110	unbedeckt	113
grünes Glas Nr. I	88	unbedeckt	114
grünes Glas Nr. I	87	unbedeckt	113
grünes Glas Nr. II	88	unbedeckt	111

Mittel 113.4

Die Erhöhung der Stromstärke war also bei directem Tageslichte 43 Scalentheile, bei dem gelben Lichte 40, bei dem rothen 39, blauen 34 und grünen 18. Eine zweite Reihe gab im Mittel folgendes:

	Scalentheile
Die Selenstange im Tageslicht	205
„ „ unter rothem Glase	194
„ „ unter blauem Glase	188
„ „ unter grünem Glase	169

Bei Anwendung von Lampenlicht erhielt ich:

Das Selen direct beleuchtet	175
„ „ unter rothem Glase	176
„ „ unter blauem Glase	169
„ „ unter gelbem Glase	178
„ „ unter grünem Glase	148

Analoge Resultate gaben zwei andere Selenstangen. Aus der letzten Reihe könnte man allerdings schliessen, dass bei Anwendung von Lampenlicht die Stromstärke etwas grösser wäre unter rothen und gelben Gläsern, als bei direct einfallendem Lichte. Wir wollen jedoch dies dahingestellt sein lassen. Dagegen folgt mit grosser Uebereinstimmung aus den drei angeführten Reihen, dass die Vergrösserung des Leitungsvermögens viel geringer ist, wenn das Licht durch grünes Glas, als wenn es durch Glas von anderer Farbe durchgelassen wird. Hiernach dürfte die Wirkung des grünen Theils des Spectrums ein Minimum sein und dieselbe nach beiden Seiten wachsen.

Ein solches Verhältniss, wenn auch etwas unerwartet, wäre doch nicht als etwas Absurdes anzusehen, da hinsichtlich der aktinischen Wirkungen des Lichtes Fälle vorkommen, wo zwei oder mehrere Spectralfarben einen Effect ausüben, der den zwischen- und naheliegenden nicht zukommt.

Zu weiteren Versuchen hierüber liess ich das Licht durch einige grüne Lösungen hindurchgehen, z. B. von Kupferchlorid, Chromchlorid (durch Erwärmen von zweifach chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol) und von Selen in Schwefelsäure u. s. f.

Die Lösungen befanden sich bei den Reihen a—c in einem planparallelen Glastrog von 9 Mm. Dicke. Die Zahlen sind meistens Mittelwerthe mehrerer, nur um wenige Scalentheile verschiedener Ablesungen.

a		b	
Dunkel	130	Dunkel	126
Directes Lampenlicht.	172	Directes Licht	168
Roths Glas Nr. III .	170	Zwei grüne Gläser . .	132
Roths Glas Nr. II .	173	Kupferchlorid	132
Leeres Glas	170	Indigolösung	131
Kupferchlorid	133		
c			
Dunkel	115		
Directes Licht	154		
Selenlösung	159		

In den übrigen Reihen d—f wurde das Selen in ein Reagensglas eingesetzt. Dieses tauchte in eine weitere, die Lösungen enthaltende Röhre.

d		e	
Dunkel	120	Dunkel	108
Lampenlicht	157	Lampenlicht	150
Selenlösung	159	Kupferchlorid	116
Kupferchlorid	118	Selenlösung	154
		„ stärker, bei-	
		nahe undurchsichtig	148
		Chamäleonlösung . .	153
		Nickellösung	143

f

Dunkel	106
Directes Lampenlicht	151
Chromchlorid, ganz undurchsichtig . .	152
Kupferchlorid	116
Grüne Gläser	111

Alle Versuche sind mit derselben Selenstange ausgeführt. Zwei andere Stangen gaben analoge Resultate. Wurde die schön grüne, durchsichtige Kupferchloridlösung vor den Collimatorspalt des Spectroskops gestellt, so bewirkte sie eine sehr erhebliche Schwächung der beiden Enden des Spectrums. Die Selenlösung in Serie e war, auch in dünneren Schichten, beinahe adiaphan, bei geringerer Concentration sehr intensiv gefärbt. Das Chromchlorid war, sogar für das stärkste Sonnenlicht, vollkommen undurchdringlich. Die Chamäleonlösung war stark gefärbt, jedoch durchsichtig. Das Nickelsalz hatte eine hellgrüne, schwache Färbung. Die Indigolösung, Serie b, war vollständig adiaphan.

Hiernach modificiren die durch verschiedene Flüssigkeiten gegangenen Aetherschwingungen in sehr verschiedenem Grade die Leitungsfähigkeit des Selens. Die Kupfersalzlösung bewirkt, wengleich sie den grössten Theil des sichtbaren Spectrums hindurchlässt, eine beinahe ebenso grosse Verminderung der Stromstärke, wie die vollständige Ausschliessung des Lichtes. Die mit Selen gefärbte Schwefelsäure, die für das Licht weit weniger durchdringlich war als das Kupferchlorid, machte sogar die Stromstärke grösser als im direct auffallenden Lichte. Das Chromchlorid, obgleich ganz undurchsichtig, gab ungefähr die nämlichen Werthe wie im directen Lichte, ebenso die Chamäleonlösung. Das Nickelsalz und die Indigolösung verringerten die Intensität des Stromes, und die letztere gab sogar, hinlänglich concentrirt, dieselbe Stromstärke wie im Finstern.

Hieraus schliesse ich, dass überhaupt nicht die Lichtschwingungen oder gewisse Arten derselben die Verän-

derungen des Leitungswiderstandes hervorrufen, sondern Schwingungen anderer Ordnung, wenn nicht anderer Art als die Lichtschwingungen. Das durch Licht, Wärme oder chemische Kraft wahrnehmbare Spectrum umfasst nur zwei Octaven. Indessen ist es gar nicht unmöglich, dass es ausserhalb dieses Spectrums Schwingungen gibt, die nicht leuchtend, wärmend oder chemisch wirksam sind. Könnte man nicht diesen bisher reagenzlosen Strahlen die Veränderungen des Leitungswiderstandes zuschreiben? Auch die mögliche Einwirkung longitudinaler Vibrationen dürfte man nicht übersehen. Zufolge einiger unvollständiger Versuche mit gekreuzten Nicol'schen Prismen, die für die wirkenden Strahlen undurchdringlich waren, muss ich indess diese letzte Erklärungsweise in Abrede stellen. Folglich ist diese Frage über die Natur der wirksamen Strahlen noch eine offene, deren Entscheidung künftigen Untersuchungen vorbehalten bleibt. Ebenso muss dahingestellt bleiben, ob die Veränderung der Leitungsfähigkeit einer oberflächlichen Umwandlung des Leiters zuzuschreiben oder von molecularen Aenderungen der ganzen Masse begleitet ist.

Es bleibt mir noch übrig auf einige, bei meinen Untersuchungen vorgekommene Eigenthümlichkeiten die Aufmerksamkeit zu lenken. Nachdem die Selenstange eine Zeit lang Aetherschwingungen empfangen hatte, die durch Kupfersalz hindurchgegangen waren, stieg die Stromstärke nach Entfernung der Kupferlösung sehr schnell bis über ihren normalen Werth im directen Lichte. Bei Anwendung von Selenlösung trat das Gegentheil ein. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man annehmen, dass die durch Kupferchlorid hindurchgegangenen Schwingungen eine Tendenz haben, neue Gleichgewichtslagen der Moleküle hervorzurufen, wobei sie von den molecularen Kräften einen Widerstand erfahren. Das Gleichgewicht wird dadurch ein gespanntes. Wenn aber die Selenstange aus der Lösung herausgenommen wird, hört die spannende Kraft auf, aber die Gegenwirkung bleibt bestehen und

bewirkt wie durch eine Art Trägheit den Uebergang zu einer neuen Gleichgewichtslage, jenseits derjenigen liegend, die man im directen Lichte erhält und die nach einer gewissen Zeit zuletzt wieder eintritt. Wenn die von einer Lampenflamme erzeugten Schwingungen durch die Selenlösung gingen, entstand ein geringerer Leitungswiderstand als im directen Lichte. Dieses könnte man entweder dadurch erklären, dass es Strahlen gäbe, die eine Verringerung der Leitungsfähigkeit bewirken, und dass dieselben von der Lösung absorbirt würden, oder dass das Hindurchdringen der Strahlen durch die Flüssigkeit eine Umwandlung der indifferenten Strahlen in wirksame hervorbrächte, eine Erscheinung, die also der Fluorescenz ähnlich wäre. Vielleicht wäre es nicht unmöglich eine Flüssigkeit zu finden, die eine solche Modification der Aetherschwingungen herbeiführte, dass die von den durchgegangenen Schwingungen getroffene Selenstange einen grösseren Leitungswiderstand als im Finstern zeigte. Hierdurch würde die Existenz von Aetherschwingungen nachgewiesen sein, die die Leitungsfähigkeit verringern. Unter den von mir geprüften absorbirenden Medien zeigte indess keines eine solche Eigenschaft.

III. *Ueber die Abhängigkeit der electrischen Leitungsfähigkeit des Selens von Wärme und Licht; von W. Siemens.*

(Aus dem Monatsber. der Berl. Akad. 7. Juni 1877, vom Herrn Verf. mitgetheilt.)

Am 17. Februar 1876 theilte ich der Berliner Akademie den ersten Theil dieser Untersuchung (Pogg. Ann. CLIX. p. 117) mit, welcher sich auf die Beschreibung der Veränderungen beschränkte, welche das Selen durch Einwirkung der Wärme und des electrischen Stromes erleidet. Da es mir nicht gelungen war, den von anderen sowie von mir selbst

früher beschriebenen Einfluss der Beleuchtung auf die elektrische Leitungsfähigkeit des Selen auch bei anderen Körpern nachzuweisen, so musste ich diese Erscheinung als eng verknüpft mit den besonderen Eigenschaften des Selen betrachten, und es erschien eine eingehendere Untersuchung derselben der einzige Weg zu sein, um eine Erklärung für diese merkwürdige Lichtwirkung zu finden.

Leider machte es mir meine Thätigkeit auf anderen Gebieten bisher unmöglich, die schon damals grösstentheils angestellten Versuche über die Lichtwirkung auf das Selen zum Abschluss zu bringen.

Inzwischen ist unter dem Titel: „Der Einfluss des Lichtes auf den elektrischen Leitungswiderstand der Metalle“ eine Arbeit von Dr. Richard Börnstein in Heidelberg erschienen, welche die Grundlage meiner Arbeit dadurch in Frage stellt, dass Hr. Börnstein die Führung des Nachweises unternimmt, dass die Vergrösserung der Leitungsfähigkeit der Metalle durch Beleuchtung nicht auf Selen beschränkt sei, sondern auch beim Tellur, Platin, Gold und Silber und wahrscheinlich auch bei allen übrigen Metallen eintrete.

Bei meinen Versuchen über den Einfluss der Beleuchtung auf andere Metalle hatte ich zwar bei der Wahl der Methoden und Instrumente stets die grösstmögliche Empfindlichkeit angestrebt, war auch von demselben Principe ausgegangen, wie Hr. Börnstein: die beleuchtete Fläche im Verhältniss zu der Dicke möglichst gross zu machen; ich war aber doch immer von der Ansicht geleitet worden, dass eine etwaige Vergrösserung der Leitungsfähigkeit in einem gewissen Verhältnisse zur specifischen Leitungsfähigkeit des betreffenden Metalles stehen müsste. Da nun das Selen auch in der bestleitenden und zugleich lichtempfindlichsten, von mir mit Modification II bezeichneten Form noch etwa 240000 Millionen mal schlechter leitet als Silber, so müsste eine Vergrösserung der Leitungsfähigkeit eines dünnen Metallblattes voraussichtlich auch mit wenig empfindlichen Instrumenten noch leicht zu er-

kennen sein, wenn die Zunahme der Leitungsfähigkeit der beleuchteten Oberfläche des Metalles von der specifischen Leitungsfähigkeit desselben abhängig war.

Anders stellt sich die Sache jedoch, wenn man annimmt, dass durch die Lichtwirkung auf der Oberfläche des Metalles eine leitende Schicht hergestellt wird, deren Leitungsfähigkeit in keinem directen Verhältniss zur specifischen Leitungsfähigkeit des beleuchteten Metalles selbst steht, also bei gut leitenden Metallen vielleicht nicht besser leitet, als die auf der Oberfläche des Selen erzeugte. Da wir die Leitungsfähigkeit der hinzugekommenen leitenden Schicht nur als Vergrößerung der Leitungsfähigkeit des beleuchteten Metalles messen können und in der Verminderung der Dicke desselben durch den zu erhaltenden Zusammenhang des Metallblattes beschränkt sind, so erreichen wir bei gutleitenden Metallen bald die Grenze der durch die empfindlichsten Messinstrumente nicht mehr zu erkennenden Unterschiede. Ein Selenplättchen z. B., wie ich sie zu meinen Versuchen und zu Selen-Photometern verwendet habe, besteht aus 11 parallelen, 0.1 Mm. dicken Drähten von 10 Mm. Länge, in 1 Mm. Abstand von einander, und hat dabei einen Leitungswiderstand von circa 1 Million S.-Einh. Man kann sich das Selen daher ersetzt denken durch eine, die parallelen Drähte leitend verbindende, Quecksilberschicht von der Dicke x , welche durch die Gleichung gegeben ist:

$$1000000 = \frac{1}{100} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{1}{x} \text{ oder } x = \frac{1}{100000 \text{ Million}} = \frac{1}{10^{11}} \text{ Mm.}$$

Bei einer Beleuchtung, welche die Leitungsfähigkeit des Selenplättchens verdoppelt, würde die hinzutretende leitende Beleuchtungsschicht durch eine Quecksilberschicht von gleicher Dicke ersetzt werden können.

Das von Hrn. Börnstein zu seinen Versuchen benutzte Goldblatt, an welchem er durch die Brückenmethode eine Zunahme der Leitungsfähigkeit von 0.0001 gefunden hat, hatte einen Widerstand von 3 S.-E., eine Länge von 24 und eine Breite von 9 Mm. Wenn man daher das

Goldblatt durch eine Quecksilberschicht von der Dicke y ersetzt, so hat man für y :

$$3 = \frac{24}{9y} 0.001 \text{ oder es ist: } y = \frac{89}{10^5} \text{ Mm.}$$

Wenn die Leitungsfähigkeit des Goldblattes sich um 0.0001 durch Beleuchtung vergrösserte, wie Hr. Börnstein fand, so musste die hinzugekommene Beleuchtungsschicht einer Quecksilberschicht von 0.0001 dieser Dicke, also von $\frac{89}{10^9}$ Mm., entsprechen, der Beleuchtungseffect war also circa 8900 mal so gross als beim Selen, wenn angenommen wird, dass die von Hrn. Börnstein benutzte Beleuchtung die Leitungsfähigkeit des Selenplättchens verdoppelt hätte. Um die Lichtwirkung auf das Selen durch eine bei allen Metallen gleiche Beleuchtungsschicht zu erklären, braucht die Leitungsfähigkeit des Börnstein'schen Goldblattes nur um $\frac{1}{89}$ Millionstel ihres Werthes vergrössert zu werden, eine Grösse, die sich wohl niemals auf experimentellem Wege wird nachweisen lassen. Am meisten Aussicht dazu gäbe wohl das Tellur, da dessen Leitungsfähigkeit nur 0.00042 von der des Goldes ist, falls es gelingen sollte, das Tellur in so dünnen leitenden Schichten darzustellen, wie das Goldblatt.

Die Gründe, aus welchen ich die Annahme einer auf allen Metallen auftretenden, leitenden Beleuchtungsschicht verwarf, stützen sich daher nicht auf die negativen Resultate meiner Bemühungen, die Lichtempfindlichkeit bei anderen Körpern als Selen nachzuweisen, sondern wesentlich darauf, dass die Lichtempfindlichkeit des Selens in hohem Grade abhängig ist von der Reinheit und molecularen Beschaffenheit desselben. Die geringste Verunreinigung mit anderen Metallen vermindert seine Lichtempfindlichkeit in sehr hohem Grade. Als ich dem zur Anfertigung von Selenplättchen benutztem Selen nur $\frac{1}{2}\%$ Silber zusetzte, war gar keine Lichtempfindlichkeit mehr wahrzunehmen. Durch zu starke Lichtwirkung, durch starke Abkühlung oder Erhitzung wird die Lichtempfind-

lichkeit in hohem Grade beeinträchtigt, selbst wenn keine wesentliche Veränderung der Leitungsfähigkeit des Präparates selbst eintritt. Alles dies wäre nur schwer erklärlich, wenn sich auf der Selenoberfläche eine leitende Schicht durch Einwirkung des Lichtes bildete, die von dem unter ihr liegenden Leiter unabhängig wäre. Es liesse sich die Entstehung einer solchen leitenden Beleuchtungsschicht überhaupt wohl nur so erklären, dass man annähme, es würden die auf der Oberfläche der Metalle condensirten Gase durch Lichtwirkung chemisch so modificirt, dass sie leitend würden und dass nach dem Aufhören der Beleuchtung eine Rückbildung in den nicht leitenden Zustand einträte. Dann müsste aber eine an Glas oder Glimmer durch Schmelzung fest anliegende Selenschicht gar keine oder doch nur eine weit geringere Lichtempfindlichkeit zeigen, als eine der Luft ausgesetzte; dies ist jedoch nicht der Fall, wie schon aus der Construction meiner lichtempfindlichen Selenpräparate sich ergibt, die zwischen Glimmerplatten eingeschmolzen werden.

Wenn ich aber durch diese Betrachtungen auch in der Ansicht bestärkt wurde, dass die Lichtempfindlichkeit eine specifische Eigenschaft bestimmter Selenmodificationen sei und bei anderen Körpern nicht vorkomme, so erschien es mir doch durchaus nicht unmöglich, dass empfindlichere Methoden und Instrumente, als ich sie benutzte, eine Lichtempfindlichkeit auch bei anderen Metallen nachweisen könnten. Das Experiment konnte hier allein entscheiden.

Bei der Arbeit des Hrn. Börnstein waren mir, ausser einigen missverstandenen Anführungen aus meiner Untersuchung, auf die ich später zurückkomme, von vornherein einige seiner Resultate sehr auffallend. Einmal findet er bei Platindrähten von 0.00022 Mm. Dicke eine noch etwas grössere Zunahme der Leitungsfähigkeit wie bei einem Goldblatte von $\frac{19}{\text{Million}}$ Mm. Dicke, obgleich die Verhältnisse der Projection der beleuchteten Fläche zum Querschnitte des Metalles in beiden Fällen sich wie 2348:1

verhält. Wäre dies richtig, so müsste die lichtempfindliche Schicht beim Platin über 2000 mal besser leiten wie beim Golde, was jedenfalls nicht wahrscheinlich erscheint. In gleichem Grade auffällig ist die überraschend grosse Verschiedenheit der Lichtempfindlichkeit, welche sich durch Messung mittelst der Brücken- und der Weber'schen Dämpfungsmethode ergibt. Während die Brückenmessung eine Vermehrung der Leitungsfähigkeit von etwa 0.01 % nachwies, ergab die Dämpfungsmethode unter ähnlichen Verhältnissen eine Vergrösserung der Leitungsfähigkeit von 3 bis 5 %, dieselbe war also in diesem Falle 300 bis 500 mal so gross, als im ersten. Hr. Börnstein vermuthet, dass diese grosse Verschiedenheit seiner Messungsergebnisse davon herrührt, dass die durch den schwingenden Magnetstab in den Drahtwindungen erzeugten Ströme sehr viel schwächer gewesen seien als die des Leclanché'schen Elementes, mit dem er die Brückenmessungen ausführte, und begründet hierauf den Satz, dass die „vom electricischen Strome erzeugte Verminderung der Leitungsfähigkeit, die er als electricische Nachwirkung bezeichnete, begleitet sei von einer Abnahme der Lichtempfindlichkeit“. Wie gross die electromotorischen Kräfte waren, welche von den schwingenden Magnetstäben in den Windungen erzeugt wurden, mag dahingestellt bleiben, da eine Berechnung nicht ausführbar ist, weil die bezüglichen Angaben des Hrn. Börnstein nicht vollständig genug sind. Jedenfalls widerspricht aber eine so grosse Abhängigkeit der Lichtwirkung von der Stromstärke den beim Selen gemachten Erfahrungen.

War die Ansicht des Hrn. Börnstein richtig, dass die directe Widerstandsvergleichung aus dem Grunde ein so bedeutend geringeres Resultat ergab, als die Widerstandsmessung mittelst der Dämpfungsmethode, weil die Lichtwirkung durch Erwärmung der beleuchteten dünnen Metallplatten durch den Strom und die gleichzeitig eintretende Verminderung der Lichtempfindlichkeit durch denselben verdeckt, resp. vermindert wurde, so mussten

jedenfalls directe Widerstandsmessungen mit sehr geringen electromotorischen Kräften ähnliche Resultate ergeben, wie er sie durch die Dämpfungsmethode erhielt. Ich ersetzte daher mein Galvanometer mit aperiodisch schwingendem Glockenmagnete und 8 Meter Scalenabstand, mit dem die früheren Versuche angestellt waren, durch ein Galvanometer mit einem astatischen Paare von zwei kleinen Glockenmagneten, die an einem Aluminiumdraht in einem Abstände von circa 100 Mm. befestigt waren. Jeder Magnet befand sich im Centrum einer Drahtspirale mit durchschnittlich 445 Windungen 1 Mm. dicken Drahtes von 1.84 S.-E. Widerstand. Am oberen Ende des Aluminiumdrahtes war ein Steinheil'scher leichter Spiegel von 9 Mm. Durchmesser befestigt, der durch ein Gehäuse mit Spiegelscheibe gegen Luftströmungen geschützt war. Durch einen in beliebiger Entfernung unter dem Magnetpaare anzubringenden, drehbaren Magnetstab liess sich dem Magnet-systeme eine beliebige Richtkraft geben und die Einstellung auf die Mitte der, wie früher, 8 M. entfernten Scala, von 1 M. Länge mit Millimetertheilung, bewirken. Dies äusserst empfindliche Galvanometer combinirte ich mit einer Brückenverzweigung, deren vier Zweige, von denen das zu untersuchende Metallblatt den einen bildete, möglichst gleich gross und wenig verschieden von dem Widerstande des Galvanometers gemacht wurden. Zwischen die beiden veränderlichen Brückenzeige aus Neusilberdraht war ein um die Peripherie einer runden, mit Theilkreis versehenen Schieferscheibe ausgespannter Neusilberdraht von 300 Mm. Länge und 3 S.-E. Widerstand eingeschaltet, auf welchem sich eine Platinrolle mit Index und Nonius verschieben liess. Die Platinrolle war mit dem einen Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden, dessen Widerstand durch Einschaltung eines Drahtwiderstandes auf 10 S.-E. gebracht wurde. Vermittelst einer Widerstandscala konnte dies Element durch eine beliebig grosse Nebenschliessung geschlossen werden. Die in den, nahe gleich grossen, Brückenzeigen wirksame electromotorische

Kraft E' war dann $E \cdot \frac{w'}{w + w'}$, wenn w der Widerstand, E die electromotorische Kraft des Elementes und w' der Widerstand der Zweigleitung war. Um die Empfindlichkeit der Messung genau controliren zu können, wurde in den das zu untersuchende Metallblatt enthaltenden Brückenweig ein Kupferdraht von 0.001 S.-E. Widerstand eingeschaltet, der durch einen kurzen, dicken, amalgamirten Kupferbügel mit Hülfe zweier Quecksilbernäpfchen ausgeschlossen werden konnte. War durch wiederholte kurze Schliessungen der erst schwächeren, dann bis auf die Stärke von 1 Daniell verstärkten, wirksamen Kette vollständiges Gleichgewicht hergestellt, so ergab die Ein- oder Ausschaltung des Widerstandes von 0.001 S.-E. eine Ablenkung der Nadel von circa 20 Scalentheilen; es mussten also Veränderungen der Leitungsfähigkeit eines Brückenweiges von 0.0001 S.-E. noch mit grösster Deutlichkeit erkannt werden.

Die Objecte, welche ich prüfte, waren auf Glasplatten ausgebreitete, dünne Goldhäutchen, welche an den Enden durch aufgetropftes, geschmolzenes Rose'sches Metall mit Stanniolbelegungen und den Zuleitungsdrähten metallisch verlöthet waren, ferner sehr dünne, noch hell durchscheinende, auf verschiedenen Wegen hergestellte, Niederschläge von Gold, Platin und Silber, die auf ähnliche Weise mit den Zuleitungsdrähten verlöthet waren, endlich möglichst dünne Plättchen von Aluminium und Tellur. Diese Präparate wurden in den betreffenden Brückenweig eingeschaltet, während sie durch einen übergedeckten Pappkasten vor Lichtwirkung geschützt waren. Nachdem das Gleichgewicht eingetreten und einige Zeit verstrichen war, wurde der Batteriecontact hergestellt, und nachdem die gewöhnlich eintretende, geringe Ablenkung des Spiegels abgelesen war, der Pappkasten abgenommen. Das Metallblatt war dann der Beleuchtung durch eine in einer Laterne mit weitem Spalt aufgestellte Petroleumlampe ausgesetzt, deren Strahlen durch ein 12 Ctm. im Durchmesser haltendes,

cyllindrisches und mit concentrirter Alaunlösung gefülltes Glasgefäss gingen und dadurch auf dem Metallplatte concentrirt wurden, während die Wärmestrahlen durch die Alaunlösung absorbirt wurden. Der Pappkasten würde dann wiederholt aufgesetzt und abgenommen, während die Kette dauernd geschlossen blieb. In fast allen Fällen ergaben sich die Wirkungen einer langsam eintretenden, schwachen Erwärmung des Metallblattes durch den Strom und die Beleuchtung, aber niemals sichere Anzeichen einer Verminderung des Leitungswiderstandes durch Lichtwirkung.

Leider zeigte sich, dass das Galvanometer nicht ruhig genug zu erhalten war, um bei dieser Empfindlichkeit zuverlässige Messungen ausführen zu können, welche die Frage entscheiden konnten, ob überhaupt eine messbare Lichtwirkung auf andere Metalle, als Selen stattfindet. Weder das Galvanometer selbst war vor äusseren Strömungen ausreichend zu schützen, noch waren die Thermoströme, die bei so geringen Widerständen und electromotorischen Kräften ohne besondere Vorkehrungen sehr störend auftreten, hinlänglich auszuschliessen.

Ein gleiches negatives Resultat erhielt ich bei einer anderen Anordnung meiner Versuche. Es wurde das zu untersuchende Metallblatt direct in den Galvanometerkreis eingeschaltet. Wurde der Kreislauf mit einer wirkamen electromotorischen Kraft (E') von 0.01 Daniell geschlossen, so ging der Spiegel über die Scala weg. Durch einen in geeigneter Weise dem Galvanometer genäherten Magnetstab wurde er darauf wieder auf die Mitte der Scala zurückgeführt. War dies einmal eingestellt, so stellte sich auch nach längerer Ruhe beim Schliessen der Kette das Fadenkreuz meines Fernrohres bei der vollkommenen Aperiodicität des Galvanometers ohne Schwankungen auf einen Theilstrich der Scala ein. In diesem Momente wurde durch einen Gehülfen der Pappkasten abgenommen und dadurch die Metallplatte beleuchtet. Auch hierbei

war bei allen obenerwähnten Metallblättern keine unzweifelhafte Lichtwirkung zu erkennen, obgleich eine Verminderung des Widerstandes um 0.0001 noch mit grösster Deutlichkeit hätte hervortreten müssen. Wäre Hr. Börnstein's Annahme richtig, dass durch Verminderung der electromotorischen Kraft eine so bedeutende Vergrösserung der Lichtwirkung eintritt, als er sie bei Anwendung der Dämpfungsmethode gefunden hat, so hätte dieselbe bei Anwendung von 0.01 Daniell doch schon in einem beträchtlich höheren Grade hervortreten müssen, als bei Anwendung von 1 Leclanché Element, welches er bei der Brückenmessung benutzte.

Ich musste aus den schon erwähnten Gründen darauf verzichten, die Empfindlichkeit der benutzten Galvanometer noch weiter zu steigern, und konnte nur noch versuchen, die etwa vorhandene Lichtwirkung durch Herstellung möglichst dünner und dabei sicher leitender Metallblätter noch zu verstärken. Es gelang in der That mit Hülfe bekannter Methoden, äusserst dünne noch leitende Metallbeläge auf Glasplatten herzustellen und mit sicheren Zuleitungen zu versehen. Letzteres gelang nur auf die Weise vollständig, dass der mit dem dünnen Metallbelage versehene Glasstreifen in einer Lösung von unterschwefligsaurem Silber oder Gold galvanisch versilbert oder vergoldet wurde, wobei ein Querstreifen durch eine Lackschicht, die man später durch Alkohol oder Aether entfernte, vor der Versilberung geschützt wurde. Es gelang auf diese Weise, eine noch gut leitende Goldschicht herzustellen, die im reflectirten Lichte als schöner Goldspiegel erschien, das Tageslicht aber nicht mehr in grüner, sondern in hellblauer Farbe durchscheinen liess. Der Widerstand dieses 15 Mm. langen und 10 Mm. breiten Goldspiegels betrug nach wiederholten und constant bleibenden Messungen 7000 S.-E. Danach würde die Dicke der Goldschicht, wenn man die Leitungsfähigkeit des Goldes = 34 setzt — die des reinen Quecksilbers = 1 angenommen — 0.0000000063 Mm. betragen haben, falls eine so dünne Schicht ebenso

leitet wie eine dickere Metallmasse.¹⁾ Auch mit diesem Präparate konnte ich keine Lichtwirkung wahrnehmen, obschon ich des grossen Widerstandes wegen mein Galvanometer mit 40000 Drahtwindungen aus dünnem Drahte von 7613 S.-E. Widerstand versehen und dadurch seine Empfindlichkeit sehr bedeutend gesteigert hatte. Bemerkenswerth ist aber, dass der Widerstand dieser so äusserst dünnen Goldschicht bei Anwendung einer electromotorischen Kraft von 0.01 Daniell noch durchaus constant war und die von Hrn. Börnstein gefundene Nachwirkung des Stromes nicht zeigte.

Da mir daran lag, meine negativen Versuchsergebnisse einer Controle durch andere Experimentatoren zu unterwerfen, und es mir auch von Wichtigkeit schien, durch Anwendung weit empfindlicherer Methoden, als Hr. Börnstein und ich selbst sie anwenden konnten, zu untersuchen, ob überhaupt eine Lichtwirkung bei anderen Metallen als Selen nachzuweisen ist, so veranlasste ich Herrn Gustav Hansemann in seinem zur Untersuchung von schwachen Thermostromen eingerichteten Laboratorium eine Untersuchung der Sache vorzunehmen. Im Hansemann'schen Laboratorium ist durch eine Wand aus dicken Spiegelglasscheiben, die den Beobachter von den Instrumenten trennt, ein relativ dunkler Raum abgeschieden, in welchem die Instrumente aufgestellt sind, so dass alle Luftströmungen und sonstige Ursachen localer Temperaturänderungen vermieden werden. Die nöthigen Bewegungen werden durch Schnüre, die durch die Glaswand gehen, ausgeführt. Dies und die grosse Empfindlichkeit seines Spiegelgalvanometers mit Drahtwindungen von 0.5 S.-E. Widerstand machte es ihm möglich, als Electromotor ein Eisen-Kupfer-Thermoelement anzuwenden, welches eine constante electromotorische Kraft von nahe 0.001 Daniell gab, wenn die eine Löthstelle durch kochendes

1) Letzteres ist in Wirklichkeit schon deshalb nicht anzunehmen, weil die Oberfläche nicht spiegelnd, also rauh ist.

Wasser, die andere durch einen Strom von Wasserleitungswasser auf constanter Temperatur erhalten wurde. Bei dieser geringen electromotorischen Kraft konnte von einer Verdeckung der Lichtwirkung durch Erwärmung des Metallblattes und durch Nachwirkung des Stromes gar nicht mehr die Rede sein und es war anzunehmen, dass die von Hrn. Börnstein mit Anwendung der Dämpfungsmethode gefundenen 3- bis 500 mal grösseren Beleuchtungswerthe jetzt sicher hervortreten würden, wenn sie nicht auf Selbsttäuschung beruhten. Da Hr. Hansemann seine Versuche in einem dieser Abhandlung angeschlossenen Aufsätze selbst beschrieben hat, so will ich hier nur hervorheben, dass derselbe ebenso wenig als ich einen Einfluss des Lichtes zu finden vermochte. Auch die Dämpfungsmethode, mit welcher Hr. Hansemann die Börnstein'schen auffallenden Versuchsergebnisse mit Hülfe eines passend scheinenden Spiegelgalvanometers, welches ich ihm hierzu zur Verfügung gestellt hatte, zu reproduciren suchte, halten bei Anwendung der nöthigen Vorsicht gegen Auftreten von Thermoströmen und anderen Störungen kein positives Ergebniss.

Welches die Ursachen der abweichenden Versuchsergebnisse des Hrn. Börnstein sind, lässt sich nicht beurtheilen, da die Versuche desselben hierzu nicht eingehend genug beschrieben sind. Bei derartigen Messungen, welche die höchste Empfindlichkeit der Instrumente beanspruchen, treten leicht Störungen mit einer gewissen Constanz auf, und es ist immer etwas gewagt, neue Fundamentalerscheinungen ausschliesslich auf Mittelwerthe zu basiren, namentlich dann, wenn das Ergebniss noch weit innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Versuche liegt, wie es bei den Börnstein'schen Versuchen der Fall ist.

Nach Obigem kann ich die Schlussfolgerungen, die Hr. Börnstein aus seinen Versuchen zieht, nicht anerkennen, muss im Gegentheil bei meiner Ansicht stehen bleiben, dass eine Lichtwirkung bei anderen Metallen als

beim Selen mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht nachzuweisen ist.

Ich will damit nicht die Möglichkeit in Abrede stellen, dass dies künftig mit sehr verfeinerten Messmethoden noch geschehen kann, und dass dann auch die Lichtwirkung auf das Selen durch diese verallgemeinerte Wirkung des Lichtes zu erklären wäre, glaube aber nicht, dass wir berechtigt sind, dieselbe als bestehend anzunehmen, bevor sie nicht durch unzweifelhafte Versuche nachgewiesen ist. Bis dahin müssen wir die Lichtwirkung auf das Selen als dem Selen ausschliesslich zukommend ansehen und versuchen, in den besonderen Eigenschaften desselben eine Erklärung für diese Lichtwirkung zu finden.

Bevor ich hierzu übergehe, muss ich noch kurz auf einige Anführungen des Herrn Börnstein aus meiner obenerwähnten Untersuchung über das Verhalten des Selens gegen Wärme und den electricen Strom zurückgehen.

Hr. Börnstein hat wiederholt Angaben, die sich nur auf den gerade besprochenen Versuch bezogen, als allgemein gültige Versuchsergebnisse angeführt. So ist der mir zugeschriebene Satz, dass mit der Dauer der Erhitzung des amorphen Selens die Leitungsfähigkeit, aber nicht die Lichtempfindlichkeit wachse, in dieser Allgemeinheit nicht richtig. Ebenso ist es nicht richtig, dass sich stets ein Polarisationsstrom zeigt, als Folge anhaltender Ströme durch das Selen. Ich habe im Gegentheil bestimmt ausgesprochen, dass dieser nur in exceptionellen Fällen, bei starken Strömen und frisch hergestellten Selenplättchen der gut leitenden Modification II nachweisbar sei, und dass in den meisten Fällen auch mit den empfindlichsten Hilfsmitteln keine Polarisation zu finden sei. Ich erklärte diese Polarisation als eine Electrolyse der Berührungsfläche zwischen dem Selen und den dasselbe begrenzenden Leitern. Die Lichtempfindlichkeit des Tellurs nimmt Hr. Börnstein als Thatsache an, ohne sie selbst untersucht zu haben, obgleich ich sie bestimmt in Abrede gestellt

habe. Er stützt sich dabei ausschliesslich auf den gelegentlichen Versuch des Hrn. Adams, der an einem 1 Zoll längen Tellurstabe eine Lichtwirkung zu erkennen glaubte.

Da das Tellur nach Matthiessen ca. 2400 mal so grossen specifischen Leitungswiderstand hat, als Gold, und ausserdem viele physikalische Eigenschaften mit dem Selen gemein hat, so ist es gar nicht unwahrscheinlich, dass das Tellur unter Umständen lichtempfindlich ist. Sein specifischer Leitungswiderstand ist aber immer erst ca. 1 Millionstel von dem des Selens, und da es seiner Sprödigkeit wegen bisher nicht in die Form so dünner Blätter gebracht werden kann, als die ductilen Metalle, so wird seine Lichtempfindlichkeit unter gewöhnlichen Umständen schwerlich nachweisbar sein. Mir ist dieser Nachweis auch mit ca. 0.01 Mm. dicken Platten, die zwischen erwärmten Glasplatten aus geschmolzenem Tellur durch starken Druck ausgepresst waren, nicht gelungen.

Bereits in meiner vorläufigen Mittheilung Pogg. Ann. CLVI. p. 334 habe ich angegeben, dass die Zunahme der Leitungsfähigkeit des Selens durch Beleuchtung im annähernden Verhältnisse der Quadratwurzel aus den Lichtstärken stehe. Bevor ich zur näheren Untersuchung dieser Frage überging, suchte ich mich erst zu vergewissern, dass gleiche Lichtstärken gleichfarbigen Lichtes bei demselben Selenpräparate unter sonst gleichen Verhältnissen auch sicher die gleiche Lichtwirkung zeigten. Es sollten diese Versuche zugleich die Frage entscheiden, ob das Selen sich zur Herstellung eines brauchbaren Photometers eignete, das dann vor den bisher benutzten den grossen Vorzug haben würde, dass es frei von den bei photometrischen Messungen so störenden persönlichen Fehlern des Beobachters sein und auch für den Vergleich verschiedenfarbigen Lichtes bestimmte Zahlenwerthe geben würde.

Die zu diesen Versuchen benutzten Selenpräparate waren dieselben, wie ich sie in dem ersten Theile dieser Unter-

suchung beschrieben habe. Sie bestanden aus zwei 0.05 bis 0.10 Mm. dicken Platin-, Stahl- oder Kupferdrähten, die von einander isolirt auf einem Glimmerblättchen so befestigt waren, dass ein Zwischenraum von 0.5 bis 1 Mm. zwischen den Drähten frei blieb. Die Befestigung geschah auf die Weise, dass das Glimmerblatt mit zwei Reihen feiner Löcher im Abstände von ca. 10 Mm. von einander versehen wurde. Durch diese Löcher wurden die Drähte gezogen und die Enden so verbunden, dass ein Drahtgitter auf der Oberfläche des Glimmerblattes entstand, dessen Drähte abwechselnd mit dem einen oder anderen der beiden Zuleitungsdrähte verbunden waren. Auf dieses Gitter wurde nun eine etwa $\frac{1}{2}$ Mm. dicke Platte amorphen Selen gebracht, darauf eine zweite Glimmerplatte auf dieselbe gelegt und diese mit der ersten Glimmerplatte fest verbunden. Dann wurde das Ganze zwischen zwei kleine Metallplatten mit elastischem Drucke eingesperret und mit diesen in ein Paraffinbad getaucht, welches auf eine Temperatur von 200 bis 210° C. gebracht war, und in dieser Temperatur mehrere Stunden lang durch einen passenden Wärmeregulator erhalten wurde. Nach eingetretener Abkühlung hatte das Plättchen dann in der Regel einen Leitungswiderstand von 500000 bis 1500000 S.-E. und eine Lichtempfindlichkeit, die einer Vergrößerung der Leitungsfähigkeit durch diffuses Tageslicht um 0.2 bis 0.5 entsprach; Lichtempfindlichkeit und Leitungsfähigkeit pflegten nach etlichen Tagen etwa auf die Hälfte zurückzugehen. Ein solches Selenplättchen wurde nun auf den Boden eines etwa 30 Mm. weiten und 60 Mm. langen Metallrohres befestigt, und die Zuleitungsdrähte mit ausserhalb desselben angebrachten isolirten Klemmen verbunden. Das Rohr selbst war um eine verticale Axe drehbar, so dass man das Selenplättchen durch Drehung des Rohres schnell und sicher von einer Lichtquelle auf die andere richten konnte. An dem Gestelle, welches die Axe trug, war ein 1 M. langer Holzstab mit Millimetertheilung so befestigt, dass die Axe mit dem Beginn der Theilung zu-

sammenfiel. Auf dem Holzstabe war ein Lichthalter mit Index verschiebbar, der zur Aufnahme der Normkerze bestimmt war, die zum Vergleiche der gemessenen Lichtquelle diente.

Zur Ausführung der Messung wurde der Apparat so aufgestellt, dass der Maasstab mit der Normkerze einen rechten Winkel mit der zu messenden Lichtquelle bildete, so dass man durch schnelle Drehung des Rohres von einem Anschläge zum anderen das Selen ohne wesentlichen Zeitverlust der Einwirkung der einen oder der anderen Lichtquelle aussetzen konnte. Die Contactklemmen des Rohres wurden dann in Verbindung mit den Zuleitungsdrähten eines empfindlichen Galvanometers gebracht, in welche durch einen Contactgeber eine passende galvanische Kette eingeschaltet werden konnte. Je nach der Lichtempfindlichkeit des Selenplättchens und der Empfindlichkeit des Galvanometers wurden 1 bis 10 Daniell'sche Elemente, unter Umständen auch noch stärkere Batterien eingeschaltet. Es wurden zuerst vier Normkerzen in einer Entfernung von 100 Ctm. vom Selenplättchen neben einander aufgestellt und die auf dem Schieber befindliche Normkerze so lange genähert, bis beim schnellen Wechsel des Selenrohres von einer Lichtquelle zur anderen keine dauernde Aenderung der Ablenkung des Spiegels mehr eintrat, wenn auch der kurze Moment der Dunkelheit während des Ueberganges des Rohres aus einer Stellung in die andere stets ein kurzes Zurückzucken des Spiegels bemerkbar machte. Die Stellung des Index ergab eine Entfernung der Normkerze von 49.1 Ctm. anstatt 50, die er nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung hätte zeigen müssen. Der Grund dieser Verschiedenheit lag ersichtlich in der verstärkten Flamme der vier nebeneinanderstehenden Kerzen durch gegenseitige Erwärmung.

Bei einem weiteren Versuche wurde eine sehr gleichmässig brennende Petroleumlampe, welche in einem geschlossenen, inwendig geschwärzten Gehäuse mit Blendung aufgestellt wurde, in verschiedenen Entfernungen mit der

Normalkerze verglichen, deren Flammenhöhe durch häufiges Putzen des Doctes auf 24 Mm. Höhe erhalten wurde.

Entfernung der Lampe in Ctm.	100.	150	200	250	300
Entfernung der Normalkerze bei gleicher Ablenkung des Spiegels	33.7	51.4	69.3	81.0	92.6
Berechnete Lichtstärke der Lampe in Normalkerzen	8.8	8.5	8.3	9.5	10.5

Die Abweichungen der berechneten Lichtstärken sind durch die unvermeidlichen Schwankungen der Helligkeit der Normalkerze erklärlich. Bei den grösseren Entfernungen macht sich die Beleuchtung der Zimmerwände durch die offen brennende Normalkerze, durch welche der Beleuchtungswerth der letzteren erhöht wurde, sehr bemerklich.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wurden zwei mit Gehäusen versehene Petroleumlampen in verschiedenen Entfernungen aufgestellt, und die Entfernung der einen so lange geändert, bis Gleichgewicht eintrat.

Entfernung in Metern der		Verhältniss der Quadrate der Entfernungen.	Differenz.
englischen Petroleumlampe mit Doppelflamme im Gehäuse.	Petroleumlampe im Gehäuse.		
6	1.890	10.07	+0.09
5.5	1.775	9.58	-0.40
5	1.615	9.60	-0.38
4.5	1.495	10.10	+0.12
4	1.290	9.60	-0.38
3.5	1.090	10.50	+0.52
3	0.930	10.40	+0.42

Mittel 9.98.

Unzweifelhaft würde die Anwendung grösserer Sorgfalt auf diese Versuche zu weit übereinstimmenderen Resultaten führen.

taten führen. Es genügte mir hier durch die Versuche den Nachweis zu führen, dass das Selen-Photometer auch ohne Anwendung besonderer Sorgfalt hinreichend genaue Vergleichsresultate gibt, um in der Technik als praktisch brauchbares Photometer verwendet werden zu können.

Bei Beginn meiner Versuche mit dem Selen hoffte ich, dass sich mit Hülfe desselben ein Photometer construiren lassen würde, welches directe Angaben der Lichtstärke geben könne, und bemühte mich zu dem Ende bestimmte Relationen zwischen der Lichtstärke und der Zunahme der Leitungsfähigkeit des Selens zu finden. Es zeigte sich jedoch, dass die Leitungsfähigkeit desselben von zu vielen, nicht controlirbaren Factoren abhängt, um direct als Maass der Beleuchtung benutzt werden zu können. Namentlich tritt die Dauer der Beleuchtung, ebenso wie die Lichtstärke, als ein wirksamer Factor auf. Bei Modification I bewirkt andauernde Beleuchtung eine fortschreitende Vergrößerung der Leitungsfähigkeit, während bei Modification II die Leitungsfähigkeit schon nach kurzer Zeit, oft schon nach 5 bis 10 Secunden ihr Maximum erreicht und dann erst schneller, dann langsamer, wieder abnimmt.

Diese Eigenschaft der Vergrößerung oder Verminderung der Leitungsfähigkeit durch die Dauer der Beleuchtung tritt bei verschiedenen Selenpräparaten in sehr verschiedener Stärke auf. Je sorgfältiger man verhindert hat, dass das Selen sich bei seiner Umwandlung aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über 100° C. erhitzt, desto geringer ist seine Leitungsfähigkeit, und desto langsamer steigt dieselbe durch die Dauer der Beleuchtung. Das in der ersten der folgenden Versuchsreihen, die mit A bezeichnet ist, benutzte Selenplättchen war durch Eintauchen in ein auf 100° C. erhitztes Petroleumbad umgewandelt, während das zu der mit B bezeichneten Versuchsreihe benutzte Plättchen langsam mit seinem Petroleumbade bis 100° C. erhitzt und dann mehrere Stunden in dieser Temperatur erhalten wurde. Die Ver-

suche wurden in der Weise ausgeführt, dass durch eine, vor der Diaphragma-Oeffnung einer hellbrennenden Petroleumlampe aufgestellte Linse ein circa 14 Mm. grosses, scharfes Lichtbild auf das Selenplättchen geworfen wurde. Durch einen mit Alaunlösung gefüllten, 3.5 Ctm. dicken Glastrog wurden dunkle Wärmestrahlen möglichst absorbirt. Der electriche Strom ging nur während der Messung und nur so lange durch das Selenpräparat, bis der Spiegel des aperiodisch schwingenden Galvanometers seine Ruhelage erreicht hatte!

Tabelle A. (Mod. I.)

Die Messungen sind mit 12 Daniell'schen Elementen ausgeführt, welche vor Eintritt der Beleuchtung eine Ablenkung von 92 Scalentheilen hervorbrachten.

Nach Minuten	0	2.5	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Ablenkung	92	112	132	152	162	167	173	177	180	183	185	187	189	190
Lichtwirkung		20	40	60	70	75	81	85	88	91	93	95	97	98
Differenzen			40	20	10	5	6	4	3	3	2	2	2	1

Tabelle B. (Mod. I.)

Die Messungen sind mit 50 Daniell'schen Elementen ausgeführt.

Zeit	0	5'	10'	15'	30'	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	7h 30'
Ablenkung	160	162	167	173	191	196	200	212	228	235	244	235	229
Lichtwirkung		2	7	13	31	36	40	52	68	75	84	75	69
Differenzen						36	4	12	17	6	9	-9	-7

Am folgenden Tage hatten beide Plättchen im Dunkeln nahe dieselbe Leitungsfähigkeit wie vor dem Versuche. Wie ersichtlich, tritt die Lichtwirkung bei dem viel schlechter im Dunkeln leitenden Selenplättchen der zweiten Versuchsreihe viel langsamer ein, so dass sie erst nach Verlauf von 6 Stunden ihr Maximum erreichte. Die grossen Unregelmässigkeiten sind wahrscheinlich Folge

verschiedener Temperatur. Die Zimmertemperatur war während des Versuches von 21 auf 25° C. gestiegen.

Ein ganz verschiedenes Verhalten zeigt bei dauernder Beleuchtung das Selen, welches bei einer Temperatur von 200 bis 210° in krystallinisches umgewandelt und dabei längere Zeit in dieser Temperatur erhalten ist. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Messungen sind in oben beschriebener Weise mit einem Plättchen der Mod. II ausgeführt. Es wurde 1 Daniell dazu verwendet und dasselbe jedesmal so lange eingeschaltet, bis die Ablenkung ihr Maximum erreicht hatte, was nach etwa 10 Secunden der Fall war. Das unbeleuchtete Selenplättchen gab eine Ablenkung von 35 Scalentheilen.

Tabelle C. (Mod. II.)

Dauer der Beleuchtung	10''	0h 5'	0h 10'	0h 15'	0h 20'	0h 25'	0h 30'	0h 35'
Ablenkung durch Beleuchtung	148	117	104	96	90	86	82	78
Differenzen	148	-31	-13	-8	-6	-4	-4	-4
Dauer der Beleuchtung	0h 40'	0h 45'	0h 50'	0h 55'	1h	1h 5'	1h 10'	1h 15'
Ablenkung durch Beleuchtung	76	74	72	70	69	68	66	65
Differenzen	-2	-2	-2	-2	-1	-2	-1	-1

Nach mehrstündiger Dunkelheit ging die Ablenkung auf 32 Scalentheile zurück.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass die beiden Modificationen des Selens sich einmal durch sehr verschiedene Leitungsfähigkeit, hauptsächlich aber dadurch unterscheiden, dass die Mod. II schon nach Verlauf weniger Secunden, das bei niedriger Temperatur umgewandelte Selen aber erst nach längerer Zeit das Maximum seiner Leitungsfähigkeit erreicht. Ist dies Maximum erreicht, so beginnt die Lichtwirkung sich wieder zu vermindern — ein Vorgang, den man als Ermüdung des Selens bezeichnen kann — und nähert sich asymptotisch bei Mod. II

einem Minimum. Inwieweit dieser Rückgang auch bei Mod. I eintritt, ist nicht untersucht worden; es scheint aber die Abnahme der Lichtwirkung nach Ueberschreitung des Maximums einen ebenso langsamen Verlauf zu haben, als das Ansteigen bis zum Maximum.

Dieser bei jedem Selenpräparate verschiedene Einfluss der Beleuchtungsdauer auf die Grösse der Lichtwirkung macht es, wie schon gesagt, schwierig, bestimmte Relationen zwischen der Lichtstärke und der Lichtwirkung festzustellen. Die zahlreichen und vielseitigen Versuche, welche ich hierüber angestellt habe, gaben keine hinreichend übereinstimmenden Resultate. Sie ergaben nur, dass die Lichtwirkung in noch geringerem Maasse als die Quadratwurzel aus der Lichtstärke zunimmt. Die Versuche wurden einmal in der Weise angestellt, dass zwei constante Lichtquellen in verschiedenen Entfernungen in auf- und absteigender Reihe verglichen wurden. Ferner wurde vor die grosse helle Flamme einer englischen Lampe mit doppeltem flachem Dochte ein verschiebbares, dünnes Blech mit Löchern, die möglichst genau 1, 2, 3 bis 6 Mm. Durchmesser hatten, gesetzt, und das Selenpräparat wiederholt in auf- und absteigender Reihe nach einander der Bestrahlung durch diese Löcher ausgesetzt. War das quadratische Gesetz richtig, so musste die Lichtwirkung dann den Durchmessern der Löcher proportional sein. Die übereinstimmendsten und zuverlässigsten Resultate gab eine dritte Methode, die darin bestand, dass ein Lichtbündel durch ein Doppelprisma in zwei Lichtbündel zerlegt und das Selenplättchen abwechselnd dem einen oder anderen Strahlenbündel allein oder beiden zugleich ausgesetzt wurde. Es wurde zu diesen Versuchen die erwähnte Petroleumlampe mit doppeltem Flachbrenner mit einem Diaphragma von 2 Mm. Durchmesser benutzt. Im Dunkeln gab das Selen mit 4 Daniell'schen Elementen eine Ablenkung von 50 Scalentheilen.

	Ablenkung bei Beleuchtung			Lichtwirkung			Mittel der Licht- wirkung
Linker Strahl	103.5	102.5	100.0	53.5	52.5	50.0	52.0
Rechter Strahl	103.0	101.5	99.5	53.0	51.5	49.5	51.3
Beide Strahlen	112.5	114.0	114.0	62.5	64.0	64.0	63.5

Also Mittel der Ablenkung durch einen Strahl = 51.7
 Mittel der Ablenkung durch den Gesamtstrahl = 63.5,

was nahe dem Verhältnisse der Cubikwurzeln aus den Lichtstärken entspricht. Wie schon bei der Besprechung der Arbeit des Hrn. Börnstein hervorgehoben wurde, lässt sich die auffallende Erscheinung, dass das Licht die electriche Leitungsfähigkeit des Selens vergrößert, bisher nur bei diesem nachweisen; und erscheint es daher nicht zulässig, zur Erklärung desselben dem Lichte eine neue Eigenschaft beizulegen, welche mit den bisher beobachteten in keiner Verbindung steht. Jedenfalls würde dies erst dann zulässig sein, wenn die besonderen Eigenschaften des Selens gar keine Handhabe dafür darböten, diese Erscheinung auf die bekannten Eigenschaften des Lichtes zurückzuführen. Das in meinem früheren Aufsätze beschriebene besondere Verhalten des Selens gegen Wärme und den electriche Strom und das oben auseinandergesetzte Verhalten desselben bei eintretender Beleuchtung seiner Oberfläche gestatten jedoch, die Lichtwirkung auf das Selen als eine der bekannten chemischen Wirkung der Lichtstrahlen ganz analoge Erscheinung aufzufassen.

Wie schon gesagt, kann man das krystallinische Selen, welches durch Erwärmung des amorphen Selens auf 100° C. unter Abgabe latenter Wärme sich bildet, ebenso wie das amorphe als eine allotrope Modification des hypothetischen metallischen, d. h. von latenter Wärme freien Selens betrachten. Erhitzt man amorphes Selen auf 200° anstatt auf 100° C., und erhält es längere Zeit, auf dieser Temperatur, so gibt es mehr latente Wärme ab, als bei Er-

hitzung auf 100° , und leitet dann im abgekühlten Zustande die Electricität so wie die wirklichen Metalle, d. i. in der Weise, dass die Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, während sie bei dem bei 100° C. umgewandelten krystallinischen Selen, wie bei der Kohle, mit steigender Temperatur zunimmt. Dabei leitet die erstere, von mir mit II bezeichnete Modification sehr viel besser als die letztere, von mir I genannte Modification.¹⁾

Man kann sich nun die Modification II als eine Mischung oder Verbindung von krystallinischem und metallischem Selen vorstellen. Eine vollständige Umwandlung in metallisches Selen ist nicht möglich, da das letztere im reinen Zustande bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht stabil ist und sich bei eintretender Abkühlung bis auf einen durch Mischung oder Verbindung mit krystallinischem Selen vor Rückbildung geschützten Rest wieder in krystallinisches Selen, unter Aufnahme latenter Wärme, zurückbildet. Ein ganz analoges Verhalten finden wir beim Ozon. Wenn man reinen Sauerstoff der Gaselectrolyse durch den von mir beschriebenen Ozonapparat²⁾ unterwirft, so wird ein Theil des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt. Entzieht man das gebildete Ozon durch eine eingelegte Silberplatte oder auf andere Weise fortwährend der entstandenen Mischung von Sauerstoff und Ozon, so kann man nach und nach die ganze Sauerstoffmenge umwandeln. Beseitigt man das gebildete Ozon dagegen nicht, so tritt bald die Grenze auf, wo keine

1) Um diese rein zu erhalten, muss man das amorphe Selen in dünnen Platten in Steinöl oder einer anderen Wärme leitenden Flüssigkeit auf circa 100° C. erhitzen und längere Zeit in dieser Temperatur erhalten. Braucht man diese Vorsicht nicht, so erhitzt sich das in dickeren Stücken umgewandelte Selen durch Abgabe latenter Wärme dermaassen, dass schon eine weitere Abgabe von latenter Wärme, also eine theilweise Umwandlung in Modification II eintritt. Es lassen sich hieraus viele scheinbare Widersprüche in den Angaben verschiedener Experimentatoren erklären.

2) Pogg. Ann. CII. p. 120.

weitere Ozonbildung mehr stattfindet, da nur eine bestimmte Menge Ozon durch Mischung mit unactivem Sauerstoff vor Rückbildung in diesen geschützt wird. Wahrscheinlich ist das Ozon eine „von latenter Wärme freie“, allotrope Modification des Sauerstoffs und könnte als metallischer Sauerstoff bezeichnet werden ebenso wie das hypothetische metallische Selen. In diesem „von latenter Wärme freien“ oder „metallischen“ Zustande haben die Körper das grösste Betreiben, in chemische Verbindung mit einander zu treten, und er ist wahrscheinlich allgemein als der sogenannte active, Zustand der Körper, wie er im status nascendi auftritt, zu betrachten. Da die Wärme die Stabilität der latente Wärme haltigen allotropen Zustände der Körper vermindert, so erklärt diese Anschauung auch die ziemlich allgemein beobachtete Begünstigung chemischer Umbildungen durch Erwärmung. Ebenso erklärt sie die allgemein beobachtete Thatsache, dass die electrolytische Leitung durch Erwärmung begünstigt wird, da man annehmen muss, dass auch die chemischen Verbindungen verschiedener Körper allotrope, latente Wärme haltige, Molecularzustände annehmen, die erst in den „metallischen“ Zustand zurückgeführt werden müssen, bevor sie neue Verbindungen eingehen können. Die Thatsache, dass auch einfache Körper wie Kohle, Tellur, Selen nach Art der Electrolyten leiten, indem ihre Leitungsfähigkeit bei erhöhter Temperatur grösser wird, würde dann beweisen, dass bei dieser Leitung wirklich ein electrolytischer Vorgang stattfindet, dass sich also an der einen Anode z. B. metallisches Selen, an der anderen eine höhere oder mehr latente Wärme enthaltende, allotrope Modification desselben abschiede, von denen wenigstens die erstere bei gewöhnlicher Temperatur im reinen Zustande nicht stabil ist, sich also nach Aufhören des Stromes, oder vielleicht noch während seiner Dauer, durch Wiederaufnahme latenter Wärme zurückbildet. In ähnlicher Weise hätte man sich die chemische Wirkung des Lichtes so vorzustellen, dass die Aetherschwingungen der

chemischen Lichtstrahlen die Stabilität der „latente Wärme haltigen“ allotropen Molecularzustände aufheben und dadurch den activen oder metallischen Zustand der bestrahlten Körpermolecüle herstellen.

An der Hand dieser Theorie ist die Wirkung des Lichtes auf das Selen in der Weise zu erklären, dass den Lichtstrahlen, welche die Oberfläche des Selens treffen und bis zu einer gewissen, sehr geringen Tiefe in dasselbe eindringen, eine ähnliche Wirkung zugeschrieben wird, wie die höhere Temperatur sie ausübt. Sie reduciren das krystallinische Selen zu metallischem, sehr viel besser leitendem, und machen die latente Wärme des ersteren frei. Nach Aufhören der Beleuchtung bildet sich die metallische Selenoberfläche wieder in krystallinisches Selen zurück, da der metallische Zustand nur bei Beleuchtung oder bei hoher Temperatur stabil ist. Dass diese Wirkung wesentlich nur durch die dem Auge sichtbaren Strahlen des Spectrums und nicht auch durch die ausserhalb des sichtbaren Spectrums liegenden, chemischen und dunkeln Wärmestrahlen ausgeübt wird, ist zwar bisher nicht zu erklären. Vielleicht werden aber später eingehendere Untersuchungen den Nachweis führen, dass jedem Körper eine bestimmte Schwingungsdauer der Aetherwellen entspricht, welche bei ihm das Maximum der chemischen Lichtwirkung ausübt, oder auch, dass die Verminderung der Stabilität der allotropen Modificationen der einfachen Körper am stärksten durch Aetherschwingungen mittlerer, die der zusammengesetzten Körper mehr durch Aetherschwingungen kleiner Wellenlänge bewirkt wird.

Dass die Lichtwirkung auf die besser leitende, schon metallisches Selen gelöst haltende Mod. II weit schneller von statten geht und weit grösser ist, als auf das ungemischte krystallinische Selen, erklärt sich zum Theil dadurch, dass bei ihr eine geringere Menge krystallinischen Selens zu reduciren ist, um eine leitende metallische Oberfläche herzustellen, zum Theil aber auch dadurch, dass

die gutleitende Oberfläche wohl nur an wenigen Punkten mit den Zuleitungsdrähten in directer leitender Verbindung steht. Es wird fast überall vom Ströme noch eine nicht in den metallischen Zustand übergeführte Selenschicht zu durchlaufen sein, von deren Leitungswiderstande die Stärke des Stromes abhängig ist.

Zur Erklärung der merkwürdigen Erscheinung der Ermüdung des Selen bei andauernder Lichtwirkung muss man annehmen, dass das krystallinische Selen in höherem Grade durchscheinend ist als das metallische. In diesem Falle wird sich die Lichtwirkung anfangs auf grössere Tiefen erstrecken und schlechtleitendes krystallinisches Selen in gutleitendes metallisches umwandeln. Sobald aber die Selenoberfläche eine zusammenhängende metallische Schicht geworden ist, so wirkt diese als ein Schirm, welcher das Licht von den anfänglich in grösserer Tiefe umgewandelten metallischen Molecülen abhält und diesen dadurch gestattet, sich in krystallinisches Selen zurückzubilden. Bei einfach krystallinischem Selen tritt diese Ermüdung scheinbar nicht ein, im Gegentheil nimmt die Leitungsfähigkeit desselben durch Bestrahlung, wie früher nachgewiesen ist, mehrere Stunden lang zu. In Wirklichkeit tritt die vollständige Lichtwirkung aber nur sehr viel langsamer ein, da nach mehrstündiger Beleuchtung das Maximum der Lichtwirkung erreicht ist und dann ebenfalls ein Rückgang der Leitungsfähigkeit constatirt ist.

Dass die Lichtwirkung sich auf die Oberfläche und die der Oberfläche zunächst liegenden Selenschichten beschränkt, davon kann man sich leicht durch Vergleich der Lichtwirkung auf die beiden Seiten eines Selenplättchens überzeugen. Die Herstellung derselben bedingt, dass das Drahtgitter auf der einen Seite die Oberfläche des Plättchens berührt, während die andere Seite des Gitters von einer dünnen Selenschicht bedeckt ist. Wird die erstere Seite beleuchtet, so ist die Lichtwirkung 2 bis 3 mal so gross, als bei Beleuchtung der letzteren.

Es bleibt noch die verschiedene Lichtwirkung der

farbigen Lichtstrahlen und der störende Einfluss derselben auf die Vergleichung verschiedenfarbigen Lichtes durch das Selen-Photometer zu erörtern.

Ich habe die Angaben Sale's bestätigt gefunden, dass die Lichtwirkung erst mit den sichtbaren violetten Strahlen des Spectrums beginnt, von da ziemlich gleichmässig bis zum Roth steigt, im Ultraroth noch vorhanden ist und durch die darüber hinaus liegenden Strahlen nicht mehr stattfindet. Die nachstehende Versuchsreihe wurde mit einem schmalen, nur aus 2 parallelen Platindrähten in 1 Mm. Abstand bestehenden Selenplättchen bei Anwendung von 4 Daniell'schen Elementen ausgeführt. Das Spectrum wurde durch ein Glasprisma und eine hellbrennende Petroleumlampe mit Spalt hervorgebracht.

	Dunkel	Violett	Blau	Grün	Gelb	Roth	Ultra- roth	Dunkel
Ablenkung	139	148	158	165	170	188	180	150
Lichtwirkung	0	9	19	26	39	49	41	11
Differenzen		9	10	7	13	10	—8	—30

Diese ohne besondere Sorgfalt und nur zur Orientirung ausgeführte Versuchsreihe zeigt doch schon hinlänglich, dass das Selen-Photometer nicht ohne Weiteres zur Vergleichung verschiedenfarbigen Lichtes benutzt werden kann.

Es führt dies auf die Frage, was man sich bei der photometrischen Vergleichung verschiedenfarbigen Lichtes eigentlich zu denken hat. Eine Vergleichung der durch unsere Sehorgane hervorgerufenen Helligkeitsempfindung ist unausführbar und ganz individuell. Das Licht dient uns aber auch nicht dazu, eine mehr oder weniger grosse Helligkeit zu empfinden, sondern dazu, entfernte Gegenstände deutlich unterscheiden oder erkennen zu können, und ein richtiges Photometer sollte verschiedenfarbiges Licht als gleich angeben, wenn es uns in gleicher Weise

entfernte Objecte erkennbar machte. Mit der Empfindung gleicher Helligkeit fällt diese Eigenschaft durchaus nicht zusammen. Betrachtet man eine Landschaft abwechselnd durch ein blaues und ein gelbes Glas, so erscheint sie uns im letzteren Falle viel heller; aber es ist darum, wenn das gelbe Glas viel Licht absorbirte, doch nicht ausgeschlossen, dass man durch das blaue Glas die Gegenstände der Landschaft viel deutlicher erkennt.

Das blaue Licht, welches in unser Auge gelangt, hat in diesem Falle für uns einen höheren Beleuchtungswerth, wenn es auch eine geringere Helligkeitsempfindung hervorruft. Den so definirten Beleuchtungswerth des farbigen Lichtes sollte ein für praktische Zwecke dienendes Photometer angeben.

Die bisherigen Photometer, welche auf Hervorbringung gleicher Helligkeitsempfindung beruhen, sind hierfür durchaus ungeeignet. Selbst abgesehen von dem verschiedenen Beleuchtungswerthe des farbigen Lichtes, ist es nicht möglich, sich ein bestimmtes Urtheil darüber zu bilden, wann zwei verschiedenfarbige Beleuchtungen gleich hell sind. Jedenfalls ist ein solches Urtheil ein durchaus subjectives. Das Selen-Photometer hat vor diesen Photometern nun allerdings den grossen Vorzug, dass es unzweifelhafte Angaben der Lichtwirkung des Lichtes aller Farben macht; diese Angaben sind aber nicht direct verwendbar, da das Selen von verschiedenfarbigem Lichte in verschiedenem Grade beeinflusst wird. Auch die Ermittlung und Benutzung einer Scala für die Lichtwirkung der verschiedenen Farben des Spectrums zur Correctur der Angaben des Selen-Photometers reicht nicht aus, da es durchaus nicht feststeht, welchen Beleuchtungswerth die farbigen Strahlen des Sonnenspectrums haben. Wäre aber auch eine Scala dafür ermittelt, so hätte sie doch nur einen ganz beschränkten Werth, da sie zur Vergleichung des Beleuchtungswerthes farbigen Lichtes terrestrischer Lichtquellen nicht anwendbar wäre.

Ich habe versucht, auf empirischem Wege eine Scala des Beleuchtungswerthes verschiedenfarbigen Lichtes, welches auf das Selen die gleiche Lichtwirkung ausübt, herzustellen.

Es wurde eine feine Druckschrift auf weissem Papier in einer Entfernung von ca. 5 Meter durch ein Fernrohr betrachtet. Eine gleichmässig und mit ziemlich weisser Flamme brennende Petroleumlampe konnte vom Beobachter durch einen Schnurlauf der Druckschrift so lange genähert werden, bis dieselbe in dem sonst dunklen Raume eben lesbar war. Dieselbe Procedur wurde wiederholt, nachdem eine farbige Glasscheibe vor die Lampe gesetzt worden. War die Lampe so weit genähert, dass die Druckschrift wieder eben lesbar war, so hatten beide Beleuchtungen den gleichen Beleuchtungswerth. Wurde nun die Lichtwirkung auf ein in der Ebene des Papiers angebrachtes Selenplättchen jedesmal bestimmt, so hatte man in dem Verhältnisse dieser Lichtwirkungen einen Factor, mit welchem die Angaben des Selen-Photometers für gleichen Beleuchtungswerth dieses farbigen Lichtes zu multipliciren waren. Es sollten in dieser Weise die Coëfficienten für alle Farben des Spectrums ermittelt und so eine Correcturtabelle für die Vergleichung verschiedenfarbigen Lichtes gebildet werden. Leider ergab sich aber, dass die Augen der Beobachter durch die Anstrengung des Erkennens der Druckschrift bei schwacher Beleuchtung und namentlich auch durch den schroffen Wechsel der Lichtfarbe in solchem Maasse und bei verschiedenen Personen so ungleich angegriffen wurden, dass keine übereinstimmenden Resultate zu erreichen waren und die Versuche aufgegeben werden mussten. Es ist zu hoffen, dass es anderen Beobachtern mit besseren Hilfsmitteln gelingen wird, eine solche Correcturtabelle für gleichen Beleuchtungswerth farbigen Lichtes herzustellen. Die Lichtempfindlichkeit des Selens würde uns dann zu einem Photometer verholfen haben, welches nicht, wie alle bisherigen, nur farbloses oder gleichfarbiges, sondern Licht aller Farben vergleichen könnte

und dabei frei vom persönlichen Fehler des Beobachters wäre.

Doch selbst ohne eine solche Correctionstabelle hat das Selen-Photometer den wesentlichen Vorzug vor andern, dass es nicht, wie diese, bei geringen Differenzen der Lichtfarbe zu falschen Schätzungen verleitet, sondern bestimmte Angaben macht, über deren Bedeutung man sich verständigen kann.

IV. Ueber den Einfluss des Lichtes auf den electricen Leitungswiderstand von Metallen; von G. Hansemann.

(Aus den Monatsber. der Berl. Akad. 7. Juni 1877.)

Die hier beschriebene Untersuchung nahm ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Werner Siemens vor. Sie sollte die Folgerungen prüfen, welche Herr Dr. Richard Börnstein¹⁾ aus seinen Versuchen über den Einfluss des Lichtes auf den electricen Leitungswiderstand gezogen hat. — Dr. Börnstein hat seine Versuche nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, und dabei ausserordentlich weit von einander abweichende Resultate erhalten. Die eine Methode, Messung der Leitungsfähigkeit der Metalle im beleuchteten und nicht beleuchteten Zustande vermittelt der Wheatstone'schen Brücke, ergab, im Mittel aller Versuche, eine Zunahme der Leitungsfähigkeit durch die Beleuchtung von nur etwa $\frac{14}{100}$ Procent; wogegen die andere Methode, welche auf der Veränderung des loga-

1) Der Einfluss des Lichtes auf den electricen Leitungswiderstand von Metallen. Habilitationsschrift von Dr. R. Börnstein.

rhythmischen Decrements bei einem geschlossenen Multipliator, durch Veränderung des im Stromkreise befindlichen Widerstandes, beruht, Zunahmen der Leitungsfähigkeit bei der Beleuchtung der Metalle bis zu 3, 4 und 5 Procent ergab. Bei der ersten Methode wurde eine relativ ziemlich starke electromotorische Kraft, ein Leclanché-Element, angewandt; bei der zweiten dagegen liefen durch die untersuchten Metallstreifen nur die sehr schwachen Ströme, welche der schwingende Magnet durch Induction in der geschlossenen Multiplicatorrolle erzeugte. Diesen Unterschied in den angewandten electromotorischen Kräften benutzte Dr. Börnstein, um die grossen Unterschiede in den nach den beiden Methoden erhaltenen Resultaten zu erklären, indem er annahm, dass der electriche Strom die Lichtempfindlichkeit der Metalle schwäche.

Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, müsste also eine übrigens gleich genaue Methode, bei welcher eine zwischen den von Dr. Börnstein angewandten Stromstärken liegende electromotorische Kraft benutzt wird, auch Resultate ergeben, welche sich zwischen den von Dr. Börnstein erhaltenen Grenzen bewegen. — Die Wahl einer anderen electromotorischen Kraft kann daher zu gleicher Zeit einen Prüfstein bilden, sowohl für die Folgerung Dr. Börnstein's in Bezug auf die Lichtempfindlichkeit der Metalle, wie auch für die Annahme über die Einwirkung des electriche Stromes auf die Lichtempfindlichkeit. Von Dr. Siemens und mir wurde eine Methode gewählt, die im wesentlichen darin besteht, einen sehr schwachen Strom möglichst constant zu erhalten, in dessen Kreis sich der zu untersuchende Metallstreifen und ein Galvanometer befinden; und alsdann die Veränderungen im Stande des Galvanometers zu beobachten, während der Metallstreifen abwechselnd beleuchtet und nicht beleuchtet wird.

Die electromotorische Kraft wurde durch ein Thermo-element Eisen-Kupfer erzeugt, dessen Enden durch kochendes destillirtes Wasser einerseits und durch fliessendes

Wasser der städtischen Wasserleitung andererseits in einer Temperaturdifferenz erhalten wurden, welche während der kurzen Dauer jedes einzelnen Versuches äusserst constant blieb. Die electromotorische Kraft des Thermoelementes bei der angewandten Temperatur-Differenz wurde gleich 0.0009 Daniell gefunden.

Das benutzte Galvanometer ist ein sogenanntes Thomson'sches mit concavem Spiegel, welcher das Bild eines beleuchteten feinen Spaltes auf die Scala projecirt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers variierte je nach der Einstellung der benutzten Richtmagnete. Sie ist deshalb bei jedem einzelnen Versuche besonders bestimmt worden. Die Beleuchtung des Galvanometer-Spaltes geschah durch eine verdeckte Petroleumlampe; ebenso die schwache Beleuchtung der Scala. Zur Beleuchtung des Metallstreifens benutzte ich eine Laterne für elektrisches Licht, in welcher nur in einigen Fällen eine Natriumflamme, in den meisten Fällen Petroleumlicht sich befand. Die Lichtstrahlen gingen zuerst durch eine Glaslinse, welche dieselben parallel richtete, dann durch einen Spalt, hierauf wieder durch eine Linse, welche das Bild des Spaltes auf den Metallstreifen projecirte, und zuletzt noch durch eine etwa einen Zoll dicke Schicht von Alaunlösung.

Die zur Untersuchung gelangten Metallstreifen: Silber, Gold, Platin und Aluminium, waren an der Rückwand eines Holzkastens befestigt, dessen Vorderwand eine spaltförmige Oeffnung hatte; dicht davor stand ein Schirm, welcher in einer runden Oeffnung das Gefäss mit der Alaunlösung trug, und vor diesem war ein zweiter Schirm angebracht, welcher mit Hülfe einer Schnur gehoben und gesenkt werden konnte, um so aus einiger Entfernung die Beleuchtung oder Nichtbeleuchtung des Metallstreifens bewerkstelligen zu können. Bei dem Heben und Senken dieses Schirmes entstand jedesmal ein Contact zweier Messingdrähte, und dadurch wurde ein electricer Strom geschlossen, in dessen Kreise sich ein Chronograph befand,

welcher die Zeiten der Beleuchtung und Nichtbeleuchtung registrierte.

Der hier erwähnte Chronograph ist ein etwas veränderter Schreibtelegraph, auf dessen Papierstreifen, ausser den Zeichen, welche das Secundenpendel einer Uhr und die soeben angeführten Bewegungen des Schirmes in der Mitte des Streifens erzeugten, noch zwei unterscheidbare Zeichen, an den beiden Seiten desselben, durch Niederdrücken zweier Knöpfe gemacht werden können. Diese Knöpfe, welche bequem mit zwei Fingern derselben Hand zu regieren sind, benutzte ich, um die Galvanometer-Beobachtungen der Zeit nach zu registriren.

Zwischen dem Galvanometer und dem Metallstreifen, welcher untersucht werden sollte, war ein Commutator angebracht, der es ermöglichte, den Metallstreifen in den Stromkreis einzuschalten, während eine Rolle Kupferdraht von nahezu gleichem Widerstande ausgeschaltet wurde, oder umgekehrt. Dieses Ein- und Ausschalten durch den Commutator konnte mit Hilfe einer Schnur aus der Entfernung geschehen.

Was die Anordnung der beschriebenen Apparate betrifft, so bemerke ich, dass das Thermoelement, das Galvanometer mit Scala, der Apparat zur Beleuchtung der Metallstreifen, der Holzkasten zur Aufnahme der letzteren, die Rolle Kupferdraht und die Leitungsdrähte, bis auf ein etwa zwei Meter grosses Stück, in einem Raume sich befanden, welcher durch eine Thüre mit Spiegelglasscheiben mit dem Nebenzimmer verbunden ist. Diese Thüre blieb während der Versuche und lange vorher geschlossen. Beide Räume konnten auch bei Tage vollkommen verdunkelt werden. In dem Nebenzimmer, vor der Glasscheibe der Thüre, stand ein Tisch, auf dem sich die Laterne zur Beleuchtung der Galvanometer-Scala, ein Fernrohr zur Beobachtung derselben und der beschriebene Chronograph befanden. Ausserdem waren die Schnüre daran befestigt, welche zur Bewegung des Beleuchtungsschirmes und zur Veränderung des Commutators dienten,

so dass alle Beobachtungen gemacht und alle nothwendigen Veränderungen bewerkstelligt werden konnten, ohne den eigentlichen Versuchsraum zu betreten.

Das Stück der Drahtleitung, welches, wie ich soeben erwähnte, in das Nebenzimmer geleitet war, diente dazu, um durch Ausschaltung eines bestimmten Widerstandes aus dem Stromkreise die Empfindlichkeit des Galvanometers prüfen zu können, ohne die den Experimentirraum verschliessende Glasthüre zu öffnen. Die Ausschaltung geschah in der Weise, dass zwei von der Guttaperchaumhüllung des Drahtes befreite Stellen desselben mittelst eines Gewichtes gegeneinandergedrückt wurden.

Die Vorbereitung zu den eigentlichen Beleuchtungsversuchen fand stets an dem einen, und der Versuch selbst erst an dem folgenden Tage statt, so dass die Metallstreifen sich jedesmal längere Zeit vorher in der Dunkelheit und ausserhalb des Stromkreises befanden.

Der Strom des benutzten Thermoelementes erzeugte am Galvanometer einen Ausschlag, welcher weit hinter der Grenze der Beobachtung lag. Mit Hülfe eines Magnetstabes unter dem Galvanometer wurde deshalb, bei geschlossenem Stromkreise, die Magnetnadel zuerst in das Gebiet der Beobachtung zurückgeführt und alsdann die, durch Combination des Erdmagnetismus und des eben erwähnten Stabes, entstandene Richtkraft, mit Hülfe eines, über dem Galvanometer befindlichen, verstellbaren Magnetes, so weit geschwächt, bis die Empfindlichkeit des Instrumentes den gewünschten Grad erreicht hatte.

Nachdem der Stromkreis geschlossen, die Beleuchtungslampen angezündet, beide Zimmer verdunkelt und die Zwischenthüre zugezogen war, wartete ich, bis der Stand des Galvanometers möglichst constant wurde, bevor ich zu den Versuchen überging.

Bei diesen wurde alsdann in folgender Weise verfahren: Ich stand am Fernrohr und beobachtete die Scala, die rechte Hand am Chronographen, die linke an der Schnur

des Commutators. Ein Gehülfe hielt die Schnur des Beleuchtungsschirmes. Die Papierrolle des Chronographen wurde in Bewegung gesetzt und durch ein Zeichen mit den beiden Knöpfen der Anfang des Versuches notirt. Jedesmal, wenn nun das Bild des Spaltes auf der Scala, und zwar dessen rechte Grenze, einen Scalentheil nach rechts hin überschritt, machte ich ein Zeichen mit dem rechts gelegenen Knopfe; und jedesmal, wenn dasselbe nach links hin einen Scalentheil überschritt, ein Zeichen mit dem links gelegenen Knopfe; so dass jedes dieser Zeichen, je nach seiner Lage auf der Papierrolle, die negative oder positive Ablenkung des Galvanometers um einen Scalentheil anzeigte. Ausserdem hatte ich noch besondere Zeichen für grössere Ablenkungen gewählt, für den Fall, dass die Ablenkungen zu rasch geschehen würden, um bei jeder einzelnen Veränderung um einen Scalentheil das Zeichen zu geben. Der Stand des Galvanometers bei dem Anfange der Beobachtungen, welchen ich als Nullpunkt betrachtete, wurde notirt. Nach einigen Secunden brachte ich alsdann durch den Commutator die Drahtrolle aus dem Stromkreise und den Metallstreifen in denselben.

Eine Zeit lang bewegte sich hierauf der Lichtspalt auf der Scala ziemlich stark, weil die Widerstände der Drahtrolle und des Metallstreifens immer etwas verschieden waren. Sobald derselbe sich beruhigt hatte, gab ich dem Gehülfen ein Zeichen und nun bewerkstelligte dieser abwechselnd die Beleuchtung und Verdunkelung des Metallstreifens, während ich, ohne zu wissen, ob Beleuchtung oder Nichtbeleuchtung stattfand, die Bewegung des Lichtspaltes beobachtete und in der beschriebenen Weise auf dem Papierstreifen des Chronographen notirte.

So erhielt ich bei jedem Versuche eine Reihe von Zeichen auf dem Papierstreifen des Chronographen, mit deren Hülfe die Bewegung der Magnetnadel des Galvanometers während des Versuches durch eine Curve dargestellt wurde.

Bei allen Versuchen befand sich in der Multiplicatorrolle ein Widerstand von	0.60 S.-E.
Das Thermoelement hatte einen Widerstand von	0.12 „ „
und die Leitungsdrähte einen Widerstand von	0.11 „ „
Zusammen befand sich daher im Stromkreise ein unverändert bleibender Widerstand von	0.83 „ „

Vers. I. Widerstand in der Drahtrolle 1.84 S.-E. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 S.-E. Widerstand gaben $+270$ Sc. Ausschlag; daraus berechneter Gesamtausschlag des Thermostromes: 26000 Sc. Die Bewegungen der Magnetonadel wurden beobachtet, ohne dass Veränderungen des Beleuchtungsapparates stattfanden. Hierzu Taf. VI, Fig. 2, Curve I.

Vers. II. Widerstand der Drahtrolle und Empfindlichkeit des Galvanometers wie bei I. Der Beleuchtungsapparat¹⁾ wurde abwechselnd in die Stellung der Beleuchtung und Nichtbeleuchtung gebracht, ohne dass aber Beleuchtung des überhaupt noch nicht im Stromkreise befindlichen Metallstreifens stattfand. Curve II.

Vers. III. Wiederholung des Versuches I. Curve III.

Vers. IV. Wiederholung des Versuches II. Curve IV.

Vers. V. Wiederholung des Versuches II mit Einschaltung eines zwischen Glimmerplättchen liegenden Goldstreifens von 38 Mm. Höhe, 4 Mm. Breite und einem Widerstande von 1.84 S.-E. Curve V.

Vers. VI. Empfindlichkeit des Galvanometers wie vorher. Der Goldstreifen wurde abwechselnd beleuchtet und nicht beleuchtet und zwar mit Natriumlicht. Curve VI.

Vers. VII. Wiederholung des Versuches VI; jedoch war die Empfindlichkeit des Galvanometers noch gesteigert

1) Bei den ersten Versuchen wurde die abwechselnde Beleuchtung und Nichtbeleuchtung durch kleine Drehungen des Beleuchtungsapparates bewerkstelligt und erst später benutzte ich den beschriebenen beweglichen Schirm.

worden: -0.03 Widerstand gaben $+328$ Sc. Ausschlag, woraus sich ein Gesamtausschlag von 30000 Sc. berechnet. Eine Veränderung um $\frac{5}{1000}$ Procent im Widerstande des Goldstreifens entspricht einem Scalentheil. Curve VII.

Vers. VIII. Beleuchtung des Goldstreifens mit Petroleumlicht, welches auch bei allen folgenden Beleuchtungsversuchen angewandt wurde. Empfindlichkeit des Galvanometers wie bei VII. Curve VIII.

Vers. IX. Wiederholung des Versuches VIII, jedoch war die Empfindlichkeit des Galvanometers etwas verringert worden: -0.03 S.-E. Widerstand gaben $+295$ Sc. Ausschlag. Curve IX.

Vers. X. Beleuchtung eines auf Glas frei liegenden Silberstreifens von 30 Mm. Höhe, 3 Mm. Breite und 5.3 S.-E. Widerstand. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 Widerstand gaben $+112$ Sc. Ausschlag, woraus ein Gesamtausschlag von 22700 Sc. sich ergibt. 1 Sc. entspricht, wie bei dem Goldstreifen, etwa $\frac{5}{1000}$ Procent des Widerstandes des Silberstreifens. Curve X.

Vers. XI. Beleuchtung eines anderen, ebenfalls auf Glas frei liegenden Silberstreifens von denselben Dimensionen, der Höhe und Breite nach, wie bei X, aber mit einem Widerstande von 5.16 S.-E. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 S.-E. Widerstand gaben $+104$ Sc. Ausschlag. Gesamtausschlag hiernach 20600 Sc. $\frac{5}{1000}$ Procent des Widerstandes des Silberstreifens entsprechen einem Scalentheil. Curve XI.

Vers. XII. An Stelle des Silberstreifens wurde eine sehr empfindliche Thermosäule (Antimon-Wismuth) mit berusster Fläche angebracht und die Thermosäule mit einem Galvanometer verbunden. Die Strahlen des Petroleumlichtes, welches zur Beleuchtung der Metallstreifen diente, gaben eine Erwärmung der berussten Fläche von $+44$ Sc. Die directe Bestrahlung seitens eines hohlen Messingwürfels, in welchem Wasser kochend erhalten wurde, ergab, nach Wegnahme der die dunkeln Strahlen fast

ganz absorbirenden Alaunlösung, einen Ausschlag von +80 Sc. Die Wärmewirkung des Messingwürfels ist also jedenfalls grösser als diejenige der hellen Strahlen des Petroleumlichtes. Nachdem dies constatirt war, wurde an Stelle der Thermosäule wieder der Silberstreifen des vorigen Versuches gebracht, und dieser in derselben Weise den Wärmestrahlen des Messingwürfels ausgesetzt, wie bei den Beleuchtungsversuchen den Lichtstrahlen. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 S.-E. Widerstand ergaben +108 Sc. Ausschlag. Also Gesamtausschlag: +22000 Sc. und 1 Sc. gleich $\frac{1}{1000}$ Procent vom Widerstande des Silberstreifens. Curve XII.

Vers. XIII. Wiederholung des Versuches XII. Curve XIII.

Vers. XIV. Beleuchtung eines auf Glas frei liegenden Aluminiumstreifens von 27 Mm. Höhe, $4\frac{1}{2}$ Mm. Breite und einem Widerstande von 4.2 S.-E. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 S.-E. Widerstand gaben +107 Sc. Ausschlag. Daraus folgt Gesamtausschlag gleich 18200 Sc. und 1 Sc. gleich $\frac{7}{1000}$ Procent des Widerstandes des Aluminiumstreifens. Curve XIV.

Vers. XV. Wiederholung des vorigen Versuches. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 S.-E. Widerstand gaben +97 Sc. Ausschlag. Daher Gesamtausschlag 16500 Sc. und 1 Sc. gleich $\frac{7}{1000}$ Procent des Widerstandes des Aluminiums. Curve XV.

Vers. XVI. Alles geschah wie bei dem Beleuchtungsversuche XV; die Beleuchtung wurde aber durch einen zweiten feststehenden Schirm verhindert. Empfindlichkeit des Galvanometers wie bei XV. Curve XVI.

Vers. XVII. Wiederholung des Versuches XVI. Curve XVII.

Vers. XVIII. Beleuchtung eines frei auf Glas liegenden Platinstreifens von nur 3 Mm. Höhe und 10 Mm. Breite und mit einem Widerstande von 3.32 S.-E. Empfindlichkeit des Galvanometers: -0.03 S.-E. Widerstand

gaben +210 Sc. Ausschlag. Daher Gesamtausschlag: 28700 Sc. und 1 Sc. gleich $\frac{1}{1000}$ Procent des Widerstandes des Platinstreifens. Curve XVIII.

Vers. XIX. Wiederholung des Versuches XVIII. Curve XIX.

Eine Betrachtung und Untersuchung der die Beleuchtungsversuche darstellenden Curven lässt einen Einfluss der Beleuchtung auf die electriche Leitungsfähigkeit der untersuchten Metalle nicht erkennen, obgleich eine Veränderung des Widerstandes der Metallstreifen um $\frac{1}{200}$ Procent schon deutlich hätte hervortreten müssen. Dass dies nicht etwa durch die bei der Beleuchtung stattfindende, entgegengesetzt wirkende Erwärmung der Metallstreifen verhindert wurde, beweisen die Curven XII und XIII, welche ergeben, dass diese Erwärmung keinen bemerkbaren Einfluss ausübte. Die Folgerungen, welche Dr. Börnstein aus seinen Versuchen über die Lichtempfindlichkeit der Metalle gezogen hat, sind daher durch meine Versuche in keiner Weise bestätigt worden.

Obgleich ich die, nach der von mir angewandten Methode erhaltenen Resultate als ungleich sicherer und schlagender betrachte, als die Resultate, welche die Dämpfungsmethode ergeben kann — bei dieser zeigt sich eine Widerstandsveränderung um 1 Procent durch $\frac{1}{2}$ bis 1 Scalentheil am Galvanometer an, wogegen die gleiche Veränderung, bei jener, 140—250 Scalentheilen entspricht — so habe ich dennoch einige Versuche nach der Dämpfungsmethode angestellt.

Ich benutzte dazu ein Galvanometer, bei welchem, in bekannter Weise, die Ablesung der Scala durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz geschah. Die Schwingungszeiten des Magnetes waren zu kurz, um genau so verfahren zu können, wie Dr. Börnstein; denn bei einem ersten Ausschlage von ungefähr 400 Sc. konnte ich erst die vierte Elongation mit einiger Sicherheit bis auf etwa $\frac{1}{10}$ Scalentheil bestimmen.

Die Multiplicatorrolle des Galvanometers war von einem Drahte zweimal umwickelt, welcher mit einem Daniell, einem Rheostaten und einem Schlüssel zu einem Kreise verbunden wurde. Durch diese Einrichtung war es leicht möglich, am Galvanometer immer einen ganz bestimmten Ausschlag zu erzielen. Derselbe betrug bei allen Versuchen 420.0 Sc. Nach dem Loslassen des Schlüssels wurde alsdann die vierte Elongation bestimmt.

Indem ich abwechselnd den Widerstand W und $\left(W - \frac{W}{100}\right)$ in den Kreis der Multiplicatorrolle brachte, was durch Ein- und Ausschaltung eines Stückes des Leitungsdrahtes in der früher beschriebenen Weise geschah, erhielt ich bei den Widerständen:

W	$W - \frac{W}{100}$	W	$W - \frac{W}{100}$	W	$W - \frac{W}{100}$	W	$W - \frac{W}{100}$
335.0	335.3	334.9	335.3	335.0	335.3	334.9	335.4
335.0	335.4	335.0	335.6	334.9	335.3	335.0	335.3

Scalentheile Differenz zwischen dem ersten Ausschlage und der vierten Elongation.

In diesen Zahlenreihen tritt die Veränderung des Widerstandes um 1 Procent in jedem einzelnen Falle deutlich hervor. Im Mittel beträgt der Unterschied zwischen dem ersten Ausschlag und der vierten Elongation, bei den Widerständen:

$$W: 334.96 \text{ Sc.}, \quad W - \frac{W}{100}: 335.36 \text{ Sc.}$$

mithin die Zunahme, durch Verminderung des Widerstandes um 1 Procent, 0.4 Sc.

Die folgenden Zahlen geben die Unterschiede des ersten und vierten Ausschlages an, welche sich ergaben bei der abwechselnden Beleuchtung und Nichtbeleuchtung des in den Stromkreis eingeschalteten Platinstreifens der früheren Versuche XVIII und XIX.

Unbel.	Bel.	Unbel.	Bel.	Unbel.	Bel.	Unbel.	Bel.
333.8	333.9	333.9	333.9	333.9	333.9	333.9	332.8
334.0	333.9	333.8	333.9	333.8	333.7	333.8	333.9

Im Mittel, bei der Beleuchtung, wie bei der Nichtbeleuchtung: 333.86. Also auch hier: keinerlei Einwirkung der Beleuchtung auf den electricischen Leitungswiderstand.

V. Ueber Dr. R. Börnstein's Photoelectricität; von Gustav Hansemann.

Dr. R. Börnstein hat in seiner Habilitationsschrift: „Der Einfluss des Lichtes auf den electricischen Leitungswiderstand von Metallen“ Untersuchungen veröffentlicht, nach denen die Lichtstrahlen bei den Metallen denselben Einfluss auf die Leitungsfähigkeit zeigen sollen, wie bei dem Selen. Die vorstehenden Versuche von Dr. Werner Siemens und von mir haben jedoch dieses Resultat in keiner Weise bestätigt.

Inzwischen hat Dr. Börnstein seine Belichtungsversuche¹⁾ fortgesetzt, und er glaubt dabei gefunden zu haben, dass Lichtstrahlen, die auf eine Verbindungsstelle zweier verschiedener, zu einem Kreise geschlossener Metallstreifen fallen, in diesem Kreise einen, dem Thermostrome analogen, aber entgegengesetzt gerichteten electricischen Strom erzeugen; diesen Strom nennt Dr. Börnstein einen photoelectricischen.

Die Ablenkungen am Galvanometer, welche die photoelectromotorische Kraft verursacht haben soll, waren so

1) Verh. d. Naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. II. 1. Heft. Beibl. I. p. 577.

gering, — sie betrug nur 1 bis 4 Scalentheile (Millimeter) — dass es mir in keiner Weise gerechtfertigt erschien, darauf hin eine neue und höchst wunderbare Thätigkeit des Lichtes anzunehmen; sie waren aber immerhin auffällig genug, um mich zu veranlassen, die Versuche Dr. Börnstein's in veränderter Weise zu wiederholen.

Meine Versuche, über die ich nur das Hauptsächlichste hier mittheilen will, haben nun, wie ich von vornherein bemerke, keine Spur einer photoelectromotorischen Kraft gezeigt, obschon sie mit einem ungleich empfindlicheren Galvanometer und auch, wie ich glaube, nach einer besseren Methode angestellt worden sind.

Es wurde dabei in ganz ähnlicher Weise verfahren, wie bei den Beleuchtungsversuchen einfacher Metallstreifen. Statt der einfachen, waren die aus zwei verschiedenen Metallen bestehenden Streifen mit einem Galvanometer verbunden, und die Veränderungen im Stande desselben wurden beobachtet und mittelst eines Chronographen, von Scalenthail zu Scalenthail, der Zeit nach notirt, während die Verbindungsstelle der beiden Metalle abwechselnd beleuchtet und nicht beleuchtet war.

Die Beleuchtung geschah mit Drummond'schem Kalklicht, dessen Strahlen durch drei Glaslinsen, durch eine Spiegelglasplatte, durch eine 250 Mm. dicke Wasserschicht und durch eine 30 Mm. dicke Alaunschicht gingen, ehe sie, möglichst concentrirt, auf die Metallstreifen fielen. Diese waren durch einen Pappdeckel mit spaltförmiger Oeffnung so bedeckt, dass nur die Verbindungsstelle der beiden Metalle beleuchtet wurde.

Ich benutzte bei den Beleuchtungsversuchen ein Thomson'sches Galvanometer von grosser Empfindlichkeit. Bei einem Meter Scalentfernung ergab sich, aus Versuchen mit grösseren Widerständen und grösserer Temperaturdifferenz, als Wirkung eines einfachen Thermoelementes Eisen-Kupfer, eine Ablenkung von 800 Scalentheilen (Milli-

meter) für den Widerstand einer Siemens'schen Einheit und für die Temperaturdifferenz eines Grades Celsius.

Dr. Börnstein sagt über die Empfindlichkeit des von ihm gebrauchten Multipliers nur, „dass mit einem einfachen thermoelectrischen Elemente aus Eisen- und Neusilberdraht eine Ablenkung bis zu 300 Mm. erzielt wurde, wenn man die Löthstelle mit der Hand erwärmte. Die Entfernung zwischen Spiegel und Scala habe $2\frac{1}{4}$ Meter betragen.“ Unter der Voraussetzung, dass sich dabei im Stromkreise ungefähr dieselben Widerstände befanden, wie bei seinen Belichtungsversuchen, ergibt sich, ohne Berücksichtigung der Scalenentfernung, für das von mir benutzte Galvanometer, je nach den Widerständen der untersuchten Metallstreifen, eine 3- bis 20 mal so grosse Empfindlichkeit, als die von Dr. Börnstein angegebene.¹⁾

Was die specielle Anordnung und Handhabung der Apparate betrifft, so verweise ich auf die ausführliche Beschreibung der ganz analogen Untersuchung über den Einfluss des Lichtes auf den electricen Leitungswiderstand von Metallen in der vorhergehenden Abhandlung.

Zunächst musste die thermische Wirkung des Drummond'schen Kalklichtes festgestellt werden. Zu dem Zwecke wurde eine unberusste Fläche einer empfindlichen Thermosäule von 56 Elementen Antimon-Wismuth, welche mit einem Siemens'schen Glockengalvanometer verbunden war, den Strahlen des Drummond'schen Lichtes ausgesetzt. Die dadurch erzeugte Ablenkung am Galvanometer betrug im Maximum ungefähr +200 Sc. Ein Messingwürfel mit kochendem Wasser wurde nun so aufgestellt, dass die Bestrahlung der Thermosäulenfläche durch denselben eine Ablenkung von ungefähr +300 Sc. im Maximum ergab.

1) Dabei ist die thermoelectromotorische Kraft eines Elementes Eisen-Neusilber doppelt so gross, wie diejenige eines Elementes Eisen-Kupfer und die durch Erwärmung mit der Hand hervorgerufene Temperaturdifferenz gleich 15° C. angenommen.

Die thermische Wirkung der dunkeln Strahlen des Messingwürfels war mithin wesentlich grösser als die des Lichtes.

Nachdem ich dies constatirt hatte, wurde an die Stelle der Thermosäulenfläche ein Metallstreifen Gold-Silber von 30 Mm. Länge, 7 Mm. Breite und einem electricen Leitungswiderstande von 3.16 S.-E. angebracht und mit dem eingangs erwähnten Thomson'schen Galvanometer zu einem Kreise verbunden.

Die Erwärmung der Verbindungsstelle von Gold und Silber durch die Hand bewirkte eine Ablenkung von +90 Sc. Die Bestrahlung derselben durch den mit kochendem Wasser gefüllten Messingwürfel ergab, bei zwei Versuchen, Folgendes:

Erster Versuch. Die Verbindungsstelle war während einer Zeit von 560 Sec. 5 mal nicht bestrahlt und 5 mal bestrahlt, in ungefähr gleichen Zwischenräumen wechselnd. Währenddessen fanden nur ganz allmähliche Veränderungen am Galvanometer statt. Die Ablenkung¹⁾ in Scalentheilen betrug:

Zeit	0"	370.8"	384.2"	412.2"	493.2"
Ablenkung	0	-6	-5	-6	-5

Zweiter Versuch. Die Verbindungsstelle war während der Zeit von 439 Sec. 4 mal nicht bestrahlt und 4 mal bestrahlt. Die Veränderungen am Galvanometer erfolgten allmählich wie bei dem ersten Versuche. Die Ablenkung betrug:

Zeit	0"	16.8"	46.0"	303.6"	347.4"	432.8"
Ablenkung	0	-1	0	+5	+4	+5

Diese Versuche zeigten keine Spur einer thermo-electrischen Wirkung; der Bestrahlung des Metallstreifens Gold-Silber durch den mit kochendem Wasser gefüllten Messingwürfel; es konnte daher angenommen werden, dass

1) Der Stand bei dem Anfange der Beobachtungen wurde jedesmal als Nullpunkt angenommen.

die thermoelectrische Wirkung der thermisch schwächer wirkenden Strahlen des Drummond'schen Lichtes eine etwaige photoelectrische Wirkung desselben in keinem Falle verdecken würde.

Der hierauf vorgenommene Beleuchtungsversuch des Streifens Gold-Silber ergab Folgendes:

Die Verbindungsstelle war während einer Zeit von 1797 Sec. 12 mal nicht beleuchtet und 12 mal beleuchtet. Die Veränderungen am Galvanometer gingen, wie bei den Bestrahlungsversuchen, ganz langsam von statten. Die Ablenkung betrug zur Zeit:

0"	363.4"	374.4"	696.6"	833.6"	839.0"	1063.8"	1195.6"	1293.2"	1772.4"
0	+3	+2	+6	+5	+6	+3	+6	+5	+13

Die photoelectromotorische Kraft Dr. Börnstein's hätte sich, gleiche Lichtintensität vorausgesetzt, bei dem vorstehenden Versuche, wo der Gesamtwiderstand des Stromkreises 4.1 S.-E. betrug, durch Ablenkungen von -20 bis -80 Scalentheilen während jeder einzelnen Beleuchtungszeit zeigen müssen. In Wirklichkeit war aber nicht die geringste Einwirkung des Lichtes zu bemerken.

In derselben Weise wurde mit Gold-Aluminium, mit Gold-Platin und mit Silber-Platin verfahren, von denen die beiden letzteren Paare aus so dünnen Streifen bestanden, dass ihr electricer Leitungswiderstand 28.1 und 12.3 S.-E. betrug, ihre Empfindlichkeit gegen Lichtstrahlen also relativ gross hätte sein müssen. Bei allen zeigte sich aber ebenso wenig eine Einwirkung des Lichtes, wie bei dem Streifen Gold-Silber.

Versuche, die ich noch anstellte, um die Ursache aufzufinden, welche bei der Untersuchung Dr. Börnstein's die auffallende, der thermischen Wirkung entgegengesetzt gerichtete Ablenkung hervorrief, waren resultatlos. Vielleicht entstanden bei seinen Beleuchtungsversuchen durch irgendwelche mit der Beleuchtung der Metallstreifen zusammenfallende, regelmässige Bewegungen des Experimen-

tators, kleine Wärmedifferenzen, welche entsprechende regelmässige Ablenkungen am Galvanometer zur Folge hatten. Um hierüber ein bestimmtes Urtheil zu erlangen, ist indess eine genauere Kenntniss der Versuche Dr. Börnstein's nothwendig, als die, welche aus seiner kurzen Mittheilung gewonnen werden kann.

VI. *Ueber die Bedeutung der Polarisation für das electriche Verhalten der Flüssigkeiten; von Hermann Herwig.*

§. 1.

Wie ich vor einiger Zeit zeigte¹⁾, gehen einzelne starke Inductionsstösse durch Flüssigkeiten nicht in der durch das Ohm'sche Gesetz geregelten Weise hindurch, vielmehr findet dabei zunächst eine Verzögerung der Electricitäten an den Electroden statt und geht schliesslich die überhaupt erfolgende Ausgleichung mehr nach Art einer Entladung vor sich. Der ganze Vorgang, bei dem etwa auftretende Polarisationen eine bedeutende Rolle spielen, deutet auf eine Analogie der zwischen polarisirbaren Metall-electroden eingeschlossenen Flüssigkeit mit einem grossen Condensator hin, welche Analogie schon von Hrn. Varley²⁾ und Hrn. Helmholtz³⁾ hervorgehoben worden ist. Im Folgenden sollen nun die condensatorischen Eigenschaften der Flüssigkeitszellen eingehender untersucht und in Zusammenhang mit den an den Inductionsströmen gemachten Erfahrungen gebracht werden.

Um die Verhältnisse in einfachster Weise vorliegend zu haben, liess ich die Electricität in die Zelle hineintreiben durch verschiedene, jedesmal constante electro-

1) Pogg. Ann. CLIX. p. 61.

2) Philos. Trans. CLXI. p. 129.

3) Pogg. Ann. CL. p. 483.

motorische Kräfte, die beträchtlich unterhalb der zur definitiven Zersetzung erforderlichen Potentialdifferenz lagen, und untersuchte die Grösse und den Gang der entstehenden Ladung. Eine zweite Versuchsreihe erstreckte sich dann jedesmal auf die nachfolgende Entladung, wenn mit Ausschluss der primären electromotorischen Kraft die Electroden unter sich verbunden waren. Zur Erreichung dieser Zwecke leitete ich die Pole einer Batterie von einem oder einigen möglichst constanten Grove'schen Elementen über eine Tangentenbussole und eine Siemens'sche Widerstandsscala weg an einen Um- und Ausschalter, der andererseits durch einen Draht von bekanntem kleinen Widerstande (0.1 S.-E.) geschlossen war. Von den Enden des letzteren Drahtes aus führte dann weiter ein Nebenweg über ein Spiegelgalvanometer und eine zweite Siemens'sche Widerstandsscala an die Flüssigkeitszelle. Da der Drahtwiderstand des letzteren Weges immer über 100 S.-E. betrug, also mehr als 1000 mal grösser war, als der Widerstand des Verzweigungsdrahtes am Ausschalter, so war die Potentialdifferenz an den Enden dieses Verzweigungsdrahtes in merklicher Weise nur abhängig von der Kraft der angewandten Batterie und dem an der zuerst genannten Siemens'schen Scala regulirbaren Widerstande des Hauptkreises. Mit dieser zu einer beliebigen Kleinheit herabdrückbaren Potentialdifferenz wurde dann die Ladung der Flüssigkeitszelle durch einfaches Schliessen des Ausschalters vorgenommen, während ein blosses Oeffnen desselben danach den Entladungsstrom verlaufen liess.

§. 2.

Die Theorie liefert zunächst für den Ladungsstrom der als Condensator aufgefassten Flüssigkeitszelle die folgenden Beziehungen.

Die für den Nebenkreis wirksame primäre Potentialdifferenz sei E , der Drahtwiderstand des Nebenkreises R , die am Spiegelgalvanometer gemessene Intensität des Ladungsstromes zur Zeit t sei i , endlich die zur Zeit t aus bereits

erfolgter Ladung resultirende Potentialdifferenz an den Platten der Flüssigkeitszelle Q , dann ist:

$$(1) \quad i = \frac{E - Q}{R}.$$

Für eine zweite Beziehung, worin die Capacität des Condensators einzugehen hat, muss darauf Rücksicht genommen werden, dass wohl niemals alle dem Condensator zuströmende Electricität daselbst angehäuft bleibt, sondern auch ein Theil durch den Process der electrolytischen Convection, wie Hr. Helmholtz näher nachgewiesen hat, in der Flüssigkeitszelle zum Ausgleich kommt. Um letzteren Theil in Rechnung ziehen zu können, führe ich einen Widerstand w der Flüssigkeit für die Convection ein, der natürlich durchaus nicht mit dem Widerstande zu verwechseln ist, den dieselbe Flüssigkeit einem stärkeren, wirklich zersetzenden Strome darbieten würde. Ist dann c die Capacität des Condensators, so ist:

$$(2) \quad i - \frac{Q}{w} = c \frac{dQ}{dt}.$$

Beide Gleichungen liefern:

$$\frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right) = \frac{E}{cR}.$$

Die Integration gibt:

$$Q = \text{const. } e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} + \frac{Ew}{R+w}$$

und weiter, wenn für $t = 0$ auch $Q = 0$ gesetzt wird,

$$(3) \quad Q = \frac{Ew}{R+w} \left\{ 1 - e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} \right\}.$$

Daraus folgt dann:

$$(4) \quad i = \frac{E}{R+w} \left\{ 1 + \frac{w}{R} \cdot e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} \right\}.$$

Wenn diese Stromstärke zur Zeit t nun auf das Spiegelgalvanometer einwirkt, so stellt sich die Bewegungs-

gleichung für den Magnet desselben folgendermaassen heraus. Es sei:

α die kleine Ablenkung des Magnetes aus der Ruhelage zur Zeit t ,

λ das logarithmische Decrement der Schwingungen,

T die unter dem Einflusse dieser Dämpfung herrschende Schwingungsdauer, und endlich

k ein Factor, der mit i multiplicirt, Drehungsmoment dividirt durch Trägheitsmoment für die Einwirkung des Stromes auf den Magnet liefert,

dann ist:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -\frac{\lambda^2 + \pi^2}{T^2} \cdot \alpha - \frac{2\lambda}{T} \frac{d\alpha}{dt} + \frac{kE}{R+w} \left\{ 1 + \frac{w}{R} e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} \right\}.$$

Man setze:

$$\frac{kEc^2Rw^3}{(R+w) \left\{ (R+w)^2 - \frac{2\lambda cRw}{T} (R+w) + \frac{c^2R^2w^2}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2) \right\}} = A,$$

so ergibt die Integration:

$$\alpha = \frac{kE}{\frac{R+w}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2)} + Ae^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} + \left(B_1 \cos \frac{\pi t}{T} + B_2 \sin \frac{\pi t}{T} \right) e^{-\frac{\lambda t}{T}}.$$

Für $t=0$ auch $\alpha=0$ und $\frac{d\alpha}{dt}=0$ gesetzt, gibt für die beiden Integrationsconstanten:

$$B_1 = -\frac{kE}{\frac{R+w}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2)} - A,$$

$$B_2 = -\frac{\lambda kE}{\frac{\pi}{T^2} (R+w) (\lambda^2 + \pi^2)} + A \left\{ \frac{T}{\pi c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right) - \frac{\lambda}{\pi} \right\}.$$

Also wird:

$$(5) \quad \alpha = \frac{kEe^{-\frac{\lambda t}{T}}}{\frac{R+w}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2)} \left\{ e^{\frac{\lambda t}{T}} - \cos \frac{\pi t}{T} - \frac{\lambda}{\pi} \sin \frac{\pi t}{T} \right\} + Ae^{-\frac{\lambda t}{T}} \left\{ e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} + \frac{\lambda t}{T} - \cos \frac{\pi t}{T} + \left(\frac{T}{\pi c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right) - \frac{\lambda}{\pi} \right) \sin \frac{\pi t}{T} \right\}.$$

Aus der Form dieses Ausdruckes ersieht man leicht, dass die zur Vollendung aufeinanderfolgender Schwingungsbogen welche also unter dem Einfluss des veränderlichen Stromes zurückgelegt werden, erforderlichen Zeiten durchaus nicht einander gleich sind: vielmehr sind sie nach der einen Schwingungsrichtung stets grösser, als nach der andern. Dagegen ist mit viel mehr Annäherung die Summe der zu je zwei aufeinanderfolgenden Bogen erforderlichen Zeiten gleich $2T$. In erster Annäherung wird man deshalb zweckmässigerweise die folgende Verwerthung der Formel (5) für die Beobachtungen machen.

Es seien α , und α'' , zwei Elongationen von der Ruhelage aus gerechnet, die um $2T$ auseinanderliegen und also nach derselben Seite gerichtet aufeinander folgen, so findet sich leicht, dass mit Wegfall der periodischen Glieder die Differenz:

$$\alpha, e^{-2\lambda} - \alpha'' = \frac{k E e^{-2\lambda} (1 - e^{-2\lambda})}{\frac{R+w}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2)} + A e^{-2\lambda - \frac{t}{c} (\frac{1}{R} + \frac{1}{w})} \cdot \left\{ 1 - e^{-\frac{2T}{c} (\frac{1}{R} + \frac{1}{w}) + 2\lambda} \right\}$$

ist. Nimmt man noch eine dritte Elongation α''' , die nochmals um $2T$ später liegt, hinzu, so ergibt sich leicht:

$$\frac{\alpha, e^{-2\lambda} - \alpha'' + \frac{k E (1 - e^{-2\lambda})}{\frac{R+w}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2)} \cdot \frac{2T}{c} (\frac{1}{R} + \frac{1}{w})}{\alpha'' e^{-2\lambda} - \alpha''' + \frac{k E (1 - e^{-2\lambda})}{\frac{R+w}{T^2} (\lambda^2 + \pi^2)}} = e$$

Nun leitet sich aus der Bewegungsgleichung des Magnetes für die zur Zeit $t = \infty$ noch bestehende (allein der Convection zu verdankende) Ablenkung α_z das folgende ab:

$$0 = - \frac{\lambda^2 + \pi^2}{T^2} \alpha_z + \frac{k E}{R+w}$$

oder:

$$\alpha_x = \frac{kE}{\frac{R+w}{T^2}(\lambda^2 + \pi^2)}.$$

Dies in die letzte Gleichung eingesetzt gibt:

$$(6) \quad \frac{(\alpha, - \alpha_x) e^{-2\lambda} - (\alpha,, - \alpha_x)}{(\alpha,, - \alpha_x) e^{-2\lambda} - (\alpha,,, - \alpha_x)} = e^{\frac{2T}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)}.$$

Man kann also, wenn die Dämpfung bekannt ist, aus einigen wenigen Schwingungsbeobachtungen den Werth des Ausdrucks $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ ableiten und zwar erhält man den-

selben in Secunden ausgedrückt, wenn T in Secunden gemessen wird. Nun ist in jedem absoluten electricischen System die Dimension für das Product aus Capacität und Widerstand einfach die erste Potenz der Zeit. Wenn man folglich, an ein bestimmtes absolutes System sich haltend, in dem gefundenen Werthe für $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ die Widerstände durch

Ohmads' ausdrückt, so hat man zugleich die Capacität in Farads ausgedrückt (wovon der millionte Theil das übliche Mikrofarad ist).

In dem Bisherigen wurde nur das Problem der Ladungsströme behandelt. Für die Entladungsströme ist eine analoge Ableitung zu geben, nur fällt dort E aus und erhält i das umgekehrte Zeichen, während R ungeändert bleibt. Die Ausgangsgleichungen sind also die folgenden:

$$(7) \quad -i = -\frac{Q}{R},$$

$$(8) \quad -i - \frac{Q}{w} = c \frac{dQ}{dt}.$$

Wenn man bedenkt, dass der anfängliche Werth von Q hier der Endwerth für den Ladungsstrom ist, also gleich $\frac{Ew}{R+w}$, so erhält man durch Integration:

$$(9) \quad Q = \frac{Ew}{R+w} e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} \quad \text{und:}$$

$$(10) \quad i = \frac{E}{R+w} \cdot \frac{w}{R} e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)}$$

Setzt man diesen Werth für i in die Bewegungsgleichung des Magnetes ein und beachtet, dass für $t=0$ $\alpha = \alpha_0$ und $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ ist, so erhält man leicht der Gleichung (6) entsprechend die folgende:

$$(11) \quad \frac{\alpha_0 e^{-\frac{2\lambda}{c}} - \alpha_{00}}{\alpha_{00} e^{-\frac{2\lambda}{c}} - \alpha_{000}} = e^{\frac{2T}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)}$$

§. 3.

Das Beobachtungsverfahren und die Berechnung, wie sie hier geschildert wurden, wandte ich auf eine Flüssigkeitszelle an, in welcher mit etwas Schwefelsäure angesäuertes Wasser sich zwischen platinirten Platinblechen befand. Die platinirten Bleche wählte ich, um die Capacität des Condensators durch Oberflächenvergrößerung zu steigern und den Verlauf der Ströme zu verlangsamen. Bei allen anzuführenden Versuchen waren die Bleche auf der abgewandten Seite mit einer Wachsschicht überzogen. Vor Herstellung dieses Ueberzuges hatte ich übrigens bereits einige Versuche in ähnlicher Weise durchgeführt und nahezu doppelt so starke Ströme gefunden, als sie demnächst unter sonst gleichen Umständen mit einseitig bewachsenen Blechen erfolgten. Dieses Verhalten scheint sehr für die Condensatorauffassung zu sprechen. In einem stärkeren, wirklich zersetzenden galvanischen Strome findet man natürlich den gleichen Widerstand der Flüssigkeit zwischen den rückwärts bewachsenen Blechen, wie zwischen beiderseits metallischen Blechen, wenn, wie immer vorausgesetzt wird, die Bleche ziemlich ganz den Querschnitt des Flüssigkeitstrogos ausfüllen.

Das Resultat, welches sich bei einer Anzahl von Versuchen an der so beschaffenen Flüssigkeitszelle sofort als das bedeutungsvollste und überall gültige herausstellte, war, dass man es weder bei den Ladungsströmen noch bei den

Entladungsströmen mit einer irgendwie constant bleibenden Condensatorcapacität zu thun hat. Die Capacität wächst vielmehr für beide Ströme bei jedem Versuche ganz erheblich mit der Zeit. Aus diesem Grunde erschien nunmehr die Berechnung der Capacität aus den Formeln (6) und (11) unzweckmässig, weil bei der Herleitung derselben die für verschiedene Zeitpunkte geltenden Capacitäten als gleichwerthig wiederholt eliminirt sind.

Ich schlug deshalb ein anderes Beobachtungsverfahren ein, wobei direct auf die Formeln (4) und (10) recurrirt werden sollte. Dabei mussten also nicht die durch gemeinsames Wirken von Directionskraft, Dämpfung und Strom erzielten Schwingungen des Magnetes, sondern nach Ablauf des periodischen Theiles der Bewegung die durch den Strom bewirkten festen Ablenkungen des Magnetes Gegenstand der Messung werden. Ich wählte zu diesem Zwecke jetzt ein anderes Spiegelgalvanometer nach Wiedemann's Construction, welches kleine Schwingungsdauer mit starker Dämpfung verband und im constanten Strome schon nach 10 Secunden eine feste Stellung einnahm. Mit diesem sollten dann einfach Ladungs- und Entladungsströme von 10 zu 10 Secunden in ihrer Stärke bestimmt werden.

Setzt man zunächst für die Ladungsströme die an der Fernrohrscala abgelesene Ablenkung zur Zeit t :

$$\varphi = \text{const. } i,$$

und nimmt für $t = \infty$: $\varphi_z = \text{const. } \frac{E}{R+w}$ hinzu, so ist nach Gleichung (4):

$$\varphi - \varphi_z = \text{const. } \frac{E}{R+w} \cdot \frac{w}{R} \cdot e^{-\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)}$$

Wird eine zweite Ablenkung φ , um die Zeit t , später beobachtet, so erhält man unmittelbar:

$$\frac{\varphi - \varphi_z}{\varphi_1 - \varphi_z} = e^{\frac{t}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)}, \text{ oder:}$$

$$(12) \quad \frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}} = \frac{t, \log e}{\log(\varphi - \varphi_z) - \log(\varphi_1 - \varphi_z)}$$

Für Entladungsströme findet sich ebenso nach der Gleichung (10):

$$(13) \quad \frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}} = \frac{t, \log e}{\log \varphi - \log \varphi_1}$$

Auch die Gleichungen (12) und (13) liefern natürlich ebenso, wie die (6) und (11), c in Farads, wenn die Zeiten in Secunden und die Widerstände in Ohms gezählt werden. Die Gleichungen (12) und (13) besitzen aber den Vorzug vor (6) und (11), dass sie ohne weitere Complication Durchschnittswerthe der Capacität für das jedesmalige Zeitintervall t , geben.

Zuvörderst theile ich nun eine einzige Versuchsreihe mit, um vor allem die Veränderlichkeit von c etwas näher besprechen zu können.

Tabelle 1.

$E = 0.0295$ Grove. $R = 206$ Ohms. $w = 1031$ Ohms.
Grösse der eintauchenden Platinbleche $798 \square$ Mm., Distanz derselben 3 Mm. $\varphi_1 = 88.8$.

t in Sec.	Ladungsstrom.			Entladungsstrom.		
	$\varphi - \varphi_1$	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	445.2	7	0.0407	445.2	7.1	0.0413
10	106.2	18.7	0.1098	109	19.7	0.1146
20	62.2	29.3	0.1705	65.5	29.2	0.1699
30	44.2	38.1	0.2217	46.5	39.1	0.2276
40	34	47.2	0.2747	36	46.2	0.2689
50	27.5	53.3	0.3102	29	51.7	0.3009
60	22.8	62	0.3608	23.9	56.1	0.3265
70	19.4	66.8	0.3888	20	63.9	0.3719
80	16.7	74.4	0.4330	17.1	76.2	0.4635
90	14.6			15		

In Bezug auf die Angaben dieser Tabelle ist noch Folgendes zu bemerken. Für den Ladungsstrom ist für $t = 0$ nach Gleichung (4) $i = \frac{E}{R}$, also das zugehörige:

$$\varphi_0 - \varphi_s = \text{const.} \left(\frac{E}{R} - \frac{E}{R+w} \right) = \text{const.} \frac{E}{R+w} \cdot \frac{w}{R}.$$

Für den Entladungsstrom ist für $t = 0$ nach Gleichung (10) $i = \frac{E}{R+w} \cdot \frac{w}{R}$, also das zugehörige:

$$\varphi_0 = \text{const.} \frac{E}{R+w} \cdot \frac{w}{R}.$$

Die Anfangswerthe der Tabellencolumnen 2 und 5 für beide Ströme sind also gleich und man kann sie bei bekanntem φ_s bestimmen, wenn man für gleiche E und R mit Ausschaltung der Flüssigkeitszelle die feste Ablenkung des Galvanometers misst. Auf diese Weise sind die Anfangswerthe gewonnen, indem für φ_s diejenige Ablenkung am Ende des Ladungsstromes eingesetzt wurde, die sich im Verlaufe von 3 Minuten nicht mehr um einen Scalenthail änderte. Alle Werthe φ sind, da es auf ihren Maasstab nicht ankommt, einfach in Scalenthailen angegeben.

Was ferner die Bestimmung von w betrifft, so findet sich aus $\varphi_s = \text{const.} \frac{E}{R+w}$ und $\varphi_0 = \text{const.} \frac{E}{R}$ einfach:

$$w = \left(\frac{\varphi_0}{\varphi_s} - 1 \right) R. ^1)$$

Aus später anzuführenden Gründen habe ich diesen, zunächst nur für das Ende des Ladungsstromes geltenden Werth von w für die ganze Dauer des Ladungs- und Entladungsstromes constant vorausgesetzt und danach c aus

$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ berechnet. Die Werthe für $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ und c gelten

1) Es möge noch erwähnt werden, dass in einem stärkeren, wirklich zersetzenden Strome der Widerstand der Flüssigkeit ungefähr 6 Ohms betragen haben würde, wie besondere, mit der gleichen Flüssigkeit angestellte Versuche zeigten, so dass das 1031 Ohms betragende w der Tabelle gar nichts mit diesem Widerstande zu thun hat.

als Durchschnittswerthe für dasjenige Zeitintervall, zwischen dessen Grenzen sie in der Tabelle verzeichnet stehen.

Nach Erledigung dieser Bemerkungen ist aus der Tabelle zu schliessen, dass c (die fortdauernde Constanz von w vorausgesetzt) ein unausgesetztes, äusserst starkes Wachsthum mit der Zeit erfährt und dass ferner die Werthe von c im Ladungsstrome dieselben sind, wie zu entsprechenden Zeiten im Entladungsstrome. Letzterer Umstand besagt mit anderen Worten, dass, abgesehen von dem secundären Prozesse der Convection, alle im Ladungsstrome an die Flüssigkeitszelle herangeströmte Electricität in demselben Quantum und in derselben Weise während des Entladungsstromes wieder rückwärts fliesst. Dieses Verhalten gibt den Hauptgrund ab für die oben gemachte Annahme, dass w constant während des ganzen Processes sei. Denn nennt man zu irgend einer Zeit t die Stromstärke des Ladungsstromes i_I und zu der entsprechenden Zeit die Stärke des Entladungsstromes i_{II} , so ergibt sich aus den Gleichungen (4) und (10):

$$i_I = i_{II} + \frac{E}{R + w}$$

Hieraus folgt, dass nach der Theorie der Ladungsstrom sich von dem Entladungsstrom, welcher letzterer bloss von Kräften an den Electroden der Flüssigkeitszelle herührt, nur unterscheidet um ein dauernd constantes Stromquantum, welches der einfachen Wirkung der Kraft E in dem Schliessungskreise mit dem Widerstande $(R + w)$ entspricht. Stellt sich nun aber thatsächlich ein solcher constanter Unterschied zwischen Ladungs- und Entladungsstrom heraus, so ist der Theil der Theorie, welcher die Constanz von $\frac{E}{R + w}$, d. h. von w behauptet, also wirklich zutreffend.

Uebrigens werden in dem Folgenden noch weitere Gründe sich finden, welche dafür sprechen, dass im allgemeinen der Werth von w während einer Versuchsreihe wenigstens annähernd constant zu denken ist.

Jedenfalls ergibt sich also das zunächst wichtigste Resultat, dass die grossen Veränderungen, welche nach der Tabelle die Werthe von $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ durchmachen, wesentlich auf entsprechenden Aenderungen der Werthe von c beruhen. Da diese Aenderungen nun im Ladungs- und Entladungsstrom in derselben Weise verlaufen, so können sie nicht einem Einflusse der für beide Ströme gerade entgegengesetzt angeordneten Potentialdifferenzen Q zugeschrieben werden, sondern müssen wohl naheliegender Weise auf einem Einflusse der Veränderungen in der Zu- resp. Abströmung beruhen (gemessen etwa durch die für beide Ströme stets gleichwerthige Function $\frac{di}{dt}$). Demnach hinge die Capacität weniger von der Grösse der electromotorischen Kraft, vielmehr wesentlich von der Schnelligkeit des Ladens und Entladens ab, in dem Sinne, dass grössere Schnelligkeit eine kleinere Capacität bedingt.

Hiernach glaube ich nun, dass die folgende Auffassung des ganzen Vorganges eine sachgemässe Erklärung abgibt. Die aus entgegengesetzt geladenen Ionen zusammengesetzten Flüssigkeitsmolecüle werden beim Einwirken electricer Kräfte in ähnlicher Weise gedreht wie die Molecüle weichen Eisens von magnetischen Kräften gedreht werden. Der Sättigungszustand eines Magnetes entspricht der vollständig ausgeführten Drehung aller Flüssigkeitsmolecüle in eine Richtung und diese ist durch diejenige dauernd wirkende electriche Potentialdifferenz zu erreichen, welche zum definitiven Zersetzen erforderlich ist. Der Drehung der Flüssigkeitsmolecüle setzen sich also, wie der Drehung der Eisenmolecüle, innere Widerstände bestimmter Grösse entgegen. Endlich wird, da hier alles auf schliessliche chemische Actionen hinzielt, die Drehung der Flüssigkeitsmolecüle in der unmittelbaren Nähe der Electroden unter andern und zwar bevorzugten Bedingungen erfolgen, als im Innern der Flüssigkeit.

Diese Constitution der Electrolyte vorausgesetzt, wird

die Capacität der als Condensator aufgefassten Flüssigkeitszelle wesentlich bedingt sein durch die sich herstellende Drehung der Flüssigkeitsmolecüle. Ganz ohne derartige Drehung würde die Capacität so gut wie Null sein, da dann die den Platten zugeführte Electricität auf Seiten der Flüssigkeit ganz gleichwerthig positiv und negativ geladene Theilchen vorfinden würde. Wenn nun bei dieser Sachlage die Capacität wesentlich von der Schnelligkeit der Ladung oder Entladung abhängt, so wird eben die in jedem Augenblicke erreichte Drehung der Flüssigkeitsmolecüle von dieser Schnelligkeit abhängen. Und so wird man einfach zu der an sich höchst wahrscheinlichen Annahme geführt, dass die Drehung nicht instantan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit beansprucht.

Vom Standpunkte der hier vorgetragenen Hypothese aus werde ich im nächsten Paragraphen die Bedeutung all der Umstände, die auf die Grösse der Capacität von Einfluss sind, besprechen. Gegenwärtig will ich nur noch hervorheben, eine wie wesentliche Rolle für die Ladungs- und Entladungsströme die ganze zwischen den Electroden befindliche Flüssigkeit spielt, eine Rolle, welche früher, als man noch nicht genügend das Princip von der Erhaltung der Energie¹⁾ bei diesen Vorgängen im Auge behielt, geradezu die Auffassung veranlasste, dass wirkliche Zersetzungen, die dem primären Wirken der schwachen Potentialdifferenzen und nicht etwa dem secundären Prozesse der Convection zu verdanken seien, den ganzen Vorgang bedingten. Zunächst also erhält man bekanntlich gar keinen Ladungsstrom, wenn man die Flüssigkeitszelle inmitten der Flüssigkeit durch eine völlig isolirende Wand in zwei getrennte Hälften spaltet. Zweitens, wenn man (bei der oben beschriebenen Anordnung meines Apparates) den Ladungsstrom in der gewöhnlichen Weise zu Ende fließen lässt und jetzt die Platten aus der Flüssigkeit hebt, so erhält man keine weitere electricische Bewegung am

1) Vgl. Helmholtz l. c. p. 484.

Galvanometer, als dem Aufhören des Convectionsstromes entspricht. Oeffnet man dann aber den Ausschalter und setzt jetzt rasch die Platten wieder ein, so erhält man einen nur wenig schwächeren Entladungsstrom, als er bei dem gewöhnlichen Verfahren sich herausgestellt haben würde. Das Abfliessen des Ladungsstromes sowohl wie des Entladungsstromes setzt also continuirliche Flüssigkeitsmasse zwischen den beiden Platten der Zelle voraus. Diese nach der älteren Auffassung ganz selbstverständlichen Versuche dürfen auch, wenn man die Flüssigkeitszelle unter dem Einflusse schwacher Kräfte als Condensator ansieht, durchaus nicht unbeachtet bleiben, um die Rolle der Flüssigkeit bei diesen Vorgängen richtig zu verstehen. Es ist danach Drehung, resp. Rückdrehung der Molecüle in der ganzen continuirlichen Flüssigkeitsmasse nöthig, um Veränderungen am Condensator zu erhalten.

§. 4.

Ich gehe jetzt dazu über, die einzelnen Umstände, welche für die Grösse der Capacität und ferner auch für die Grösse des Convectionswiderstandes w maassgebend sind, an wenigen Beispielen zu zeigen.

1) Ungleicher Verlauf des Ladungs- und Entladungsstromes. Der in der Tabelle 1 ausgeprägte gleiche Verlauf beider Ströme muss nur als der eigentliche Normalfall angesehen werden, von dem es jedoch häufig mässige und in einigen Fällen sogar sehr erhebliche Abweichungen gibt. Meistens, aber nicht immer, geht eine stattfindende Differenz dahin, dass im Ladungsstrom die Capacität anfänglich grösser ist, als im Entladungsstrom, und dass dieses Verhältniss im weiteren Verlauf der Ströme dem umgekehrten Platz macht, so dass die Gesamtintensität noch recht wohl in beiden Strömen dieselbe sein kann. Ist dagegen eine erhebliche Differenz stets in einem Sinne gelegen, so bedeutet derselbe durchweg eine grössere Gesamtintensität für den

Ladungsstrom. Man wird dieses ganze Verhalten im wesentlichen auf zwei Gesichtspunkte reduciren können: leichtere anfängliche Drehbarkeit der Flüssigkeitsmolecile aus der neutralen Lage heraus im Ladungsstrom und remanente Drehung.

Die hauptsächlichsten Bedingungen für das Auftreten dieser Unregelmässigkeiten werden in den folgenden Nummern noch genügend zur Sprache kommen, weshalb es hier unnöthig erscheint, nähere Beispiele anzuführen. Uebrigens werden begreiflicher Weise die im Anschlusse an die Tabelle 1 aus dem gleichmässigen Verlaufe beider Ströme gezogenen Folgerungen durch solche Unregelmässigkeiten nicht in Frage gestellt.

2) Unterschied zwischen einem ersten und darauffolgenden Strömen unter sonst gleichen Umständen. Die folgenden beiden Tabellen mögen mit einander verglichen werden.

Tabelle 2.

$E = 0.07$ Grove. $R = 962$ Ohms. $w = 12885$ Ohms. Grösse der eintauchenden Platinbleche $684 \square$ Mm., Distanz derselben 4 Mm. $\varphi_s = 18$.

t in Sec.	Ladungsstrom.			Entladungsstrom.		
	$\varphi - \varphi_s$	$\frac{c}{R + w}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + w}$ in Sec.	c in Farads.
0	241.5			241.5		
10	128.7	15.9	0.0178	118.5	14.1	0.0158
20	100.7	40.8	0.0457	92	39.5	0.0442
30	85.7	62	0.0694	76.7	55	0.0616
40	76	83.2	0.0932	66.1	67.2	0.0753
50	68.8	100.5	0.1126	58	76.5	0.0857
60	63.1	115.5	0.1294	51.5	84.2	0.0943
70	58.4	129.3	0.1448	46.3	94	0.1053
250	23.7	199.4	0.2233	13.7	147.8	0.1655

Tabelle 3.

$E = 0.07$ Grove. $R = 962$ Ohms. $w = 12115$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 19$.

t in Sec.	Ladungsstrom.			Entladungsstrom.		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	240.5			240.5		
10	139.5	18.4	0.0206	117.5	14	0.0157
20	110.5	43	0.0482	90.5	38.3	0.0429
30	93	57.9	0.0648	75.5	55.2	0.0618
40	81	72	0.0806	65	66.8	0.0748
50	71.5	80.1	0.0897	57	76.2	0.0853
60	64	90.3	0.1011	50.5	82.6	0.0925
70	57.5	93.4	0.1046	45.4	94	0.1053
250	14.6	131.3	0.1471	12.6	140.4	0.1572

In diesen beiden unmittelbar nach einander ausgeführten Versuchsreihen an einer Flüssigkeit, die an demselben Tage noch keinem Strome ausgesetzt gewesen war, verlaufen die beiden Entladungsströme merklich gleich. Dagegen ist der Ladungsstrom in dem nachfolgenden Versuche anfangs entschieden stärker und zuletzt schwächer, als in dem vorangehenden Versuche. Zu beachten ist, dass die Capacität im Ladungsstrom während des ganzen ersten Versuches stärker war, als im Entladungsstrom, so dass hier wohl an remanente Drehung gedacht werden muss.

Es mögen noch die folgenden beiden Versuchsreihen zum Vergleiche angeführt werden, in denen einmal sicherlich keine remanente Drehung sich zeigt und die zweitens einen erheblich kleineren Betrag von w aufweisen, also noch mit kräftiger Convection behaftet sind.

In der ersten dieser beiden (umstehenden) Versuchsreihen ist keinenfalls remanente Drehung wahrzunehmen. Es sind sogar umgekehrt alle verzeichneten Capacitäten im Entladungsstrom ein wenig grösser, als im Ladungsstrom,

Tabelle 4.

$E = 0.184$ Grove. $R = 1929$ Ohmads. $w = 2401$ Ohmads.
Grösse der eintauchenden Bleche 798 \square Mm., Distanz
derselben 4 Mm. $\varphi_z = 154.8$.

t in Sec.	Ladungsstrom.			Entladungsstrom.		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	193.2			193.2		
10	134.2	27.4	0.0256	134.5	27.6	0.0258
20	114.2	61.95	0.0579	116	67.5	0.0631
30	103.2	98.7	0.0923	106	110.8	0.1036
40	94.2	109.7	0.1026	97.7	122.7	0.1147
50	86.7	120.6	0.1128	91.2	145.2	0.1358
60	80.2	128.5	0.1202	85.5	155.1	0.1450
70	74.7	140.2	0.1311	80	150.3	0.1405
250	27.2	178.1	0.1665	30.7	187.9	0.1757

Tabelle 5.

$E = 0.184$ Grove. $R = 1929$ Ohmads. $w = 2478$ Ohmads.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 152$.

t in Sec.	Ladungsstrom.			Entladungsstrom.		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	195.5			195.5		
10	145	33.5	0.0309	137	28.1	0.0259
20	126	71.2	0.0656	118.5	69	0.0636
30	115	109.4	0.1009	108.5	113.4	0.1046
40	106.5	130	0.1199	100.5	130.8	0.1206
50	99.2	141	0.1300	94	149.7	0.1380
60	92.9	152.4	0.1405	88	151.4	0.1396
70	87	152.4	0.1405	82.5	155.1	0.1430
250	29	163.9	0.1501	32	190	0.1752

was indessen nicht unbedingt ein reichlicheres Zurückfliessen, als Hinfliessen der Electricität zu bedeuten braucht; vielmehr kann im Anfange der Ströme innerhalb eines engeren Intervalles, als es die Beobachtungen berühren, das umgekehrte Verhältniss stattgefunden haben. Trotz dieses Unterschiedes gegen die Fälle der Tabellen 2 und 3 ist jedoch auch hier bei gleichem Verlaufe der beiden Entladungsströme die Capacität für den Ladungsstrom in dem nachfolgenden Versuche wenigstens auf der ganzen vorderen Strecke ausgesprochen stärker, als in dem vorangehenden Versuche.

Dieses Verhalten, mit dem natürlich zugleich auch Unterschiede im Verlaufe von Ladungs- und Entladungsströmen verbunden sind, ist wiederholt beobachtet worden und zwar namentlich für grössere Werthe von E , während ganz kleine E derartiges nicht zeigen. Man wird in demselben eine gesteigerte Beweglichkeit der Flüssigkeitsmolecüle aus der neutralen Lage heraus nach vollführter erster Bewegung angedeutet finden. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass der Unterschied zwischen geringerer und grösserer Beweglichkeit im Ladungsstrom sich wesentlich nur für einen ersten und zweiten Versuch herausgestellt hat, während ein darauffolgender dritter Versuch ziemlich die Verhältnisse des zweiten wieder darbietet.

Von einigem Interesse dürfte noch die Bemerkung sein, dass nach kürzlich veröffentlichten Versuchen des Herrn Wüllner¹⁾ eine ähnliche Erhöhung der Beweglichkeit der Electricität der Molecüle bei wiederholter Bewegung auch für die dielectrische Polarisation in festen Isolatoren zu bestehen scheint.

3) Remanente Drehungen sind in dem Vorangehenden schon angedeutet. Klarer wird dieser Punkt jedoch durch die Mittheilung der folgenden Versuchsreihen werden.

1) Münchn. Ber. 3. März 1877. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. I. p. 247 u. 361.

Tabelle 6.

$E = 0.128$ Grove. $R = 963$ Ohms. $w = 28876$ Ohms.
Grösse der eintauchenden Bleche $456 \square$ Mm., Distanz
derselben 4 Mm. $\varphi_z = 15.9$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	476.6			476.6		
10	190.6	10.9	0.0118	115.5	7.05	0.0076
20	130.6	26.4	0.0285	89.5	39.2	0.0423
30	93.6	30	0.0324	74.9	56.2	0.0607
40	69.6	33.7	0.0364	64.7	68.3	0.0738
50	55.1	42.8	0.0462	56.6	74.8	0.0808
60	45.8	54.1	0.0584	50.5	87.7	0.0947
70	39.1	63.2	0.0683	45.4	94	0.1015
250	11.6	149.3	0.1612	12.2	136.9	0.1478

Tabelle 7.

$E = 0.128$ Grove. $R = 963$ Ohms. $w = 22548$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 20.2$. Der La-
dungsstrom wurde in entgegengesetzter Richtung
zugeführt.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	472.3			472.3		
10	241.6	14.9	0.0161	133.2	7.9	0.0085
20	197.8	50	0.0540	108.2	48.1	0.0519
30	167.8	60.8	0.0657	94	71.1	0.0768
40	143.8	64.9	0.0701	83	80.3	0.0867
50	123.8	66.8	0.0721	87	87	0.0940
60	107.8	72.3	0.0781	74	100.5	0.1085
70	94.6	76.6	0.0827	67	98.3	0.1062
250	23.6	129.6	0.1400	15.7	133.4	0.1441

Tabelle 8.

$E = 0.128$ Grove. $R = 963$ Ohms. $w = 41427$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 11.2$. Der Ladungs-
strom wieder in ursprünglicher Richtung zugeführt.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	481.3	14.4	0.0153	481.3	6.6	0.0070
10	240.3	36.2	0.0384	105.5	37.8	0.0401
20	182.3	33.5	0.0355	81	59.7	0.0633
30	135.3	34.2	0.0362	68.5	71	0.0753
40	100.3	38.4	0.0407	59.5	86.5	0.0917
50	77.3	44.8	0.0475	53	94.9	0.1006
60	61.8	53.7	0.0569	47.7	108.6	0.1151
70	51.3	119.7	0.1269	43.5	174.4	0.1849
250	11.4			15.5		

Für einige andere in derselben Art durchgeführte
Versuchsreihen will ich der Kürze halber nur die ersten
zwischen $t = 0$ und $t = 10''$ geltenden Werthe von $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$
unter gleichzeitiger Angabe der Werthe von w anführen.
Dabei war $E = 0.140$ Grove, $R = 981$ Ohms.

Tabelle 9.

Ladungsstrom.	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ im		w in Ohms.
	Ladungs- strom.	Entladungs- strom.	
im gewöhnlichen Sinne	16	8	16376
„ „ „	16.8	7.7	16769
„ entgegengesetzt. „	25.1	12.1	7443
„ „ „	21.6	11.8	9287
„ ursprünglichen „	27.9	7.6	31580

Die späteren Werthe von $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ verlaufen in diesen

Reihen ganz analog, wie in den Tabellen 6 bis 8. Namentlich tritt in der letzten Reihe wiederum und zwar noch viel stärker, als in der Tabelle 8, für den Ladungsstrom im ursprünglichen Sinne nach vorausgegangener entgegengesetzter Ladung eine zeitweilige ausgeprägte Abnahme von c hervor. Diese beachtenswerthe Abnormität hat sich bei all meinen zahlreichen Versuchen nur dann gezeigt, wenn die Flüssigkeitszelle einmal ausnahmsweise in einer dem gewöhnlichen Sinne entgegengesetzten Richtung geladen wurde und darauf wieder in gewöhnlicher Richtung. Bei letzterer Ladung trat alsdann das abweichende Verhalten ein.

Die mitgetheilten Versuchsreihen lassen die remanente Drehung ausserordentlich deutlich erkennen. In der gewöhnlichen Ladungsrichtung ist hier ein Rest von Drehung der Flüssigkeitsmolecüle bestehen geblieben. Für die entgegengesetzte Richtung resultirt deshalb namentlich ein bedeutend stärkerer Ladungsstrom, aber auch der zugehörige Entladungsstrom ist kräftiger, als für den Anfangsversuch. Letzteres weisen z. B. die Versuche der Tabelle 9 in ihren späteren nicht mitgetheilten Momenten noch sehr viel stärker auf, als die Tabellen 6 und 7. Ein nochmaliger Ladungsstrom in der entgegengesetzten Richtung ist dann nach Tabelle 9 nicht mehr ganz so stark (auch in seinen späteren Momenten nicht), während eine darauf wieder im ursprünglichen Sinne vollführte, also der vorangehenden wiederum entgegengesetzte Ladung gleichfalls, namentlich im Anfange, sehr stark ist.

Der Einfluss endlich, den das Umkehren der Ladungsrichtung auf den Convectionswiderstand w in hohem Grade besitzt, ist wohl selbstverständlich. Zugleich ist in diesem Verhalten des Convectionswiderstandes ein weiterer Grund dafür gelegen, die grossen überall auftretenden Verän-

derungen des Werthes $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ auf Veränderungen von c und nicht von w zu schieben. (Man vergl. den vorigen §.)

4) Einfluss der Grösse der Kraft E . Ueber diesen Punkt hat bereits Hr. Varley Versuche angestellt¹⁾ (mit blanken Platinplatten und deshalb viel kleineren Capacitäten), welche ergaben, dass für Kräfte, die über 0.08 Volts = etwa 0.041 Groves lagen, die Capacität mit der Kraft wächst.²⁾ Bei meinen Versuchen ist im allgemeinen schon für kleinere E , mit Sicherheit aber von etwa $E = 0.03$ Grove an gleichfalls ein Wachsthum der Capacität mit wachsender Kraft zu beobachten gewesen. In Bezug auf diese Zahlenangabe muss indessen, wie im Folgenden noch weiter hervorgehoben werden wird, für diejenigen meiner Versuche, in denen w gegenüber R nicht gross ist, statt des Werthes von E der Grenzwert von Q hier angerechnet werden.

Ich gebe als Beispiel für den Einfluss von E eine einzige zusammengehörige Partie von Versuchsreihen in den folgenden Tabellen.

Tabelle 10.

$E = 0.009$ Grove. $R = 207$ Ohmads. $w = 1985$ Ohmads.
Grösse der eintauchenden Bleche $760 \square$ Mm., Distanz derselben $2\frac{1}{2}$ Mm. $\varphi_z = 15.8$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	151.2			151.2		
10	29.7	6.15	0.0328	30.8	6.3	0.0336
20	16.2	16.5	0.0879	16.5	16	0.0853
30	11.2	27.1	0.1444	12	31.4	0.1674
40	8.8	41.5	0.2212	9.5	42.8	0.2281
50	7.2	49.9	0.2660	7.9	54.3	0.2894
60	6.1	60.3	0.3214	6.8	66.8	0.3560

1) Philos. Trans. CLXI. p. 132.

2) Die Messung der Entladungsströme durch einfache Ausschläge

Tabelle 11.

$E = 0.014$ Grove. $R = 207$ Ohms. $w = 1882$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_2 = 24.2$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_2$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	219.8	6.1	0.0327	219.8	6.2	0.0332
10	42.8	17	0.0911	44	16	0.0858
20	23.8	24.4	0.1308	23.5	26.5	0.1420
30	15.8	40	0.2144	16.1	39.4	0.2112
40	12.3	46	0.2466	12.5	44.8	0.2401
50	9.9	60.9	0.3264	10	57.4	0.3077
60	8.4			8.4		

Tabelle 12.

$E = 0.025$ Grove. $R = 207$ Ohms. $w = 1888$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_2 = 44.3$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_2$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	404.7	6.4	0.0343	404.7	6.8	0.0364
10	85.7	18	0.0965	94	17.4	0.0933
20	49.2	28.9	0.1549	53	27.9	0.1495
30	34.8	40.6	0.2176	37	38.3	0.2053
40	27.2	55.3	0.2964	28.5	50.7	0.2717
50	22.7	59.7	0.3200	23.4	59.8	0.3205
60	19.2	71.7	0.3843	19.8	65.7	0.3521
70	16.7			17		

eines Galvanometers, wie sie Hr. Varley vornimmt, möchte ich übrigens nach meinen Versuchen, die einen relativ langsamen Verlauf der Ströme auch für (gelegentlich angewandte) blanke Platinbleche ergaben, für wenig empfehlenswerth halten.

In den folgenden Tabellen ist die Empfindlichkeit des Galvanometers durch grössere Entfernung der Drahtrolle vom Magnete 3.64 mal kleiner gemacht.

Tabelle 13.

$E = 0.044$ Grove. $R = 207$ Ohms. $w = 1876$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 21.2$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	192			192		
10	49.3	7.4	0.0397	56.5	8.2	0.0439
20	31	21.5	0.1152	35.9	22	0.1179
30	23.3	35	0.1876	26.1	31.4	0.1683
40	18.9	47.7	0.2557	20.7	43.1	0.2305
50	16.1	62.4	0.3345	17	50.8	0.2723
60	14.1	75.4	0.4041	14.3	57.9	0.3103
70	12.5	83	0.4449	12.5	74.4	0.3988

Tabelle 14.

$E = 0.080$ Grove. $R = 207$ Ohms. $w = 1835$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 38.4$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	341			341		
10	115.6	9.3	0.0500	134	10.7	0.0576
20	80.1	27.3	0.1469	93	27.4	0.1474
30	62.6	40.6	0.2184	71	37.1	0.1996
40	52.1	54.5	0.2932	56	42.1	0.2265
50	44.6	64.4	0.3465	45.5	48.1	0.2588
60	39	74.5	0.4008	38	55.5	0.2986
70	34.3	77.8	0.4186	32	58.2	0.3131

Tabelle 15.

$E = 0.162$ Grove. $R = 207$ Ohmads. $w = 1594$ Ohmads.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 90.8$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{E} + \frac{1}{w}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{E} + \frac{1}{w}$ in Sec.	c in Farads.
0	700	12.9	0.0704	700	11.3	0.0617
10	322.2	30.2	0.1649	288	40.5	0.2211
20	231.2	39.3	0.2146	225	49.7	0.2713
30	179.2	43.2	0.2359	184	52.3	0.2856
40	142.2	43.9	0.2397	152	59.9	0.3271
50	113.2	46.2	0.2522	128.5	64.1	0.3500
60	91.2	48.5	0.2648	110	73.5	0.3913
70	74.2			96		

Tabelle 16.

$E = 0.044$ Grove. $R = 207$ Ohmads. $w = 1566$ Ohmads.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 24.9$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{E} + \frac{1}{w}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{E} + \frac{1}{w}$ in Sec.	c in Farads.
0	189	9	0.0492	189	8.4	0.0459
10	62.6	26.8	0.1466	57.5	22.7	0.1242
20	43.1	37.7	0.2062	37	31.7	0.1734
30	33.1	46	0.2516	27	39.8	0.2177
40	26.6	53.9	0.2948	21	44.8	0.2451
50	22.1	58	0.3173	16.8	49	0.2680
60	18.6	69.3	0.3791	13.7	52	0.2844
70	16.1			11.3		

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass in deutlicher Weise von dem Uebergange $E = 0.025$ zu $E = 0.044$ ab ein Wachsen der Capacität mit wachsendem E (und damit

zugleich wachsendem Q) erfolgt. Dieses Wachstum ist hauptsächlich an die ersten Stadien der Ströme gebunden. Für die grösste angewandte Kraft E ist in den späteren Stadien des Ladungsstromes sogar eine ausgesprochen kleinere Capacität, als bei kleinerem E , vorhanden, und zeigt sich dabei eine ungewöhnlich langsame Veränderung der Werthe von c . Das gleiche Verhalten hat sich durchweg beobachten lassen, wenn mit verhältnissmässig kleinen Werthen von R operirt wurde. Bei Werthen von R , die ein oder mehrere tausend Ohms betragen, lagen dagegen die im ganzen gleichfalls vorhandenen grösseren Werthe von c für grössere E mehr in den späteren Stromesmomenten. Es muss hierbei festgehalten werden, dass die Werthe von Q , welche offenbar für das ganze hier besprochene Verhalten entscheidend sind, namentlich im Anfange des Ladungsstromes durch Verkleinerung von R erheblich gesteigert werden, wie die Formel (3) direct erkennen lässt. Der in den Tabellen mitgetheilte Fall würde also einem möglichst grossen Einflusse von Q entsprechen, der jedenfalls entschieden grösser ist, als wenn bei gleichem E ein grösseres R vorhanden gewesen wäre.

Weiter ist zu beachten, dass der bei kleinem E ziemlich übereinstimmende Verlauf von Ladungs- und Entladungsströmen für grössere E viel mehr gestört erscheint. Diese Erfahrung hat sich im wesentlichen bei all meinen Versuchen herausgestellt. Nach der unter 1) des gegenwärtigen Paragraphen gegebenen Erklärung für die Unterschiede zwischen Ladungs- und Entladungsströmen ist sie verständlich.

Die Tabelle 16 verglichen mit 13 lässt ferner das in allen ähnlichen Versuchen ebenso constatirte Verhalten erkennen, dass namentlich der Ladungsstrom durch eine unmittelbar vorausgegangene viel stärkere Ladung selbst an Intensität gewinnt. Bei anderen, als den gerade hier mitgetheilten Versuchen hat sich ähnliches auch für den Entladungsstrom gezeigt. Das dürfte eine grössere Beweglichkeit der Flüssigkeitsmolecüle nach vorangegangener

sehr lebhafter Bewegung bedeuten, wie eine solche ja auch bei Magnetisirungen für die Drehungen der Eisenmolecüle zu beobachten ist.¹⁾

In dem vorigen Paragraphen wurde gesagt, dass die grossen Veränderungen der Capacität während eines jeden Stromes im wesentlichen nicht den verschiedenen Werthen von Q , sondern der veränderlichen Schnelligkeit der Ladungen und Entladungen zuzuschreiben seien. Man wird bemerken, dass der nunmehr constatirte Einfluss, den auch die Werthe von E und damit von Q auf die Capacitäten besitzen, doch gegenüber den damals besprochenen Veränderungen von c so wenig ins Gewicht fällt, dass die dortigen Auseinandersetzungen hierdurch nicht alterirt werden.

Was nun eine Erklärung des Einflusses von E , resp. Q auf die Werthe c betrifft, so möchte dieselbe darin zu suchen sein, dass die durch grössere Q mehr gedrehten Flüssigkeitsmolecüle in dieser Lage selbst unter einander ihre Drehung noch verstärken. Man würde so eine Analogie mit der gleichfalls (wenigstens anfangs) anwachsenden Magnetisirungsfuction beim weichen Eisen hier vor sich haben.

In Bezug auf den Convectionswiderstand w ist endlich noch zu erwähnen, dass derselbe nicht von der Grösse der Kraft E abhängig erscheint, vielmehr während einer Anzahl zusammenhängender Versuchsreihen, wie sie die Tabellen 10 bis 16 darbieten, entweder constant bleibt oder seine, sonstigen Ursachen zuzuschreibenden, kleinen Veränderungen unbekümmert um die Werthe von E stetig durchmacht. Während z. B. in den vorliegenden Tabellen ein allmähliches Kleinerwerden von w für die ganzen Versuche stattfand, ist in einer anderen Partie von Versuchen umgekehrt w allmählich von 2358 Ohmads zu 3102 Ohmads gewachsen für ein gleichzeitiges Heraufgehen der Werthe E von 0.025 zu 0.173 Grove. Wiederum bei anderen Ver-

1) Vgl. meine Angaben Pogg. Ann. CLVI. p. 439.

suchen ist w constant geblieben (äusserste Werthe 1184 und 1196 Ohmads), während E von 0.004 zu 0.097 Grove wuchs. Auch in diesem Verhalten liegt ein Grund, die grossen Veränderungen von $\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ als nicht durch Veränderungen von w bedingt anzusehen.

5) Einfluss der Grösse des Widerstandes R . Unter sonst gleichen Umständen zeigt sich durchweg eine entschieden grössere Capacität, wenn die Zuführung zur Flüssigkeitszelle durch kleinere äussere Widerstände R gebildet wird. Ich will nur zwei Beispiele (Tab. 17 u. 18) anführen, deren ersteres sich auf den Fall einer grösseren Längsausdehnung der eingeschalteten Flüssigkeitsschicht bezieht.

Tabelle 17.

$E = 0.029$ Grove. $R = 1010$ Ohmads. $w = 1302$ Ohmads. Grösse der eintauchenden Bleche $836 \square$ Mm. Distanz derselben 80 Mm. $\varphi_z = 48.2$. Die Empfindlichkeit des Galvanometers ist wieder die ursprüngliche.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	61.7	12.8	0.0228	61.7	12.1	0.0215
10	28.2	35	0.0623	27	30.7	0.0546
20	21.2	55.4	0.0986	19.5	41.2	0.0733
30	17.7	63	0.1121	15.3	58.6	0.1043
40	15.1	78.8	0.1403	12.9	62.7	0.1116
50	13.3	95.9	0.1707	11	79.6	0.1417
60	11.9			9.7		

Tabelle 18.

$E = 0.029$ Grove. $R = 105$ Ohms. $w = 1342$ Ohms.
Verhältnisse der Bleche dieselben. $\varphi_z = 77.9$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	1072			1072		
10	99.1	4.3	0.0442	101	4.4	0.0452
20	61.1	20.7	0.2126	61	19.9	0.2044
30	45.6	34.2	0.3512	45	32.7	0.3358
40	36.4	44.4	0.4560	35.5	42.2	0.4334
50	30.6	57.6	0.5915	29.5	54	0.5546
60	26.4	67.8	0.6963	25.2	63.5	0.6521

Ein anderes Beispiel mit kurzer Flüssigkeitsschicht liefert die Vergleichung der Versuchsreihe in Tabelle 3 mit der unmittelbar darauf angestellten in Tabelle 19.

Tabelle 19.

$E = 0.07$ Grove. $R = 294$ Ohms (während in Tab. 3 $R = 962$ Ohms war). $w = 11131$ Ohms. Verhältnisse der Bleche wie in Tab. 3. $\varphi_z = 20.5$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	774.5			774,5		
10	274.5	8.8	0.0307	194	7.2	0.0251
20	154.5	21.2	0.0740	126	23.2	0.0810
30	109.5	29	0.1012	94	34.2	0.1193
40	81.5	33.9	0.1183	73.5	40.7	0.1420
50	63.5	40.1	0.1399	59.5	47.3	0.1650
60	51	45.9	0.1602	50	57.4	0.2003
70	42.5	54.8	0.1912	42.2	58.9	0.2056
250	7.1	100.6	0.3511	7.5	104.2	0.3636

In ähnlicher Weise gestaltet sich die Sache durchweg bei den mannichfaltigsten über diesen Punkt ausgeführten Versuchen, wenn auch meistens nicht in dem starken Maasse, wie es namentlich in den Tabellen 17 und 18 vorkommt. Durchweg ist die Capacität unter sonst gleichen Umständen bei kleinerem R von Anfang an grösser und wächst ferner im Verlaufe eines Versuches noch stärker, als bei grösserem R . Der Grund der Erscheinung muss darin gesucht werden, dass für kleineres R bei gleichem E die Werthe von Q grösser werden. Namentlich im Anfange der Ströme gilt dieses. Dass dann weiter auch noch das Wachsthum der Capacität während eines Versuches mit kleinerem R stärker erfolgt, beruht auf demselben Grunde, der überhaupt die grosse Veränderlichkeit der Capacität im Verlaufe eines jeden Stromes veranlasst, nämlich auf der Schnelligkeit der Strömung, die bei kleinerem R speciell im Anfange lebhafter ist, als (für gleiches E) bei grossem R .

Es ist gut, den Einfluss von E , wie er in der vorigen Nummer geschildert wurde, und den von R gleichzeitig ins Auge zu fassen. Man wird alles über diese beiden Punkte Gesagte nun ohne Schwierigkeit combiniren können, wenn man beachtet, dass ein vergrössertes E die Werthe von Q in allen Stadien der Ströme gleichmässig erhöht, während ein verkleinertes R mehr in den Anfangs- als in den späteren Stadien Q grösser erscheinen lässt.

Der Convectionswiderstand erscheint natürlich von R ebenso unabhängig, als von E .

6) Einfluss der Distanz der Platinbleche in der Flüssigkeit. Eine engere Distanz der beiden Platten bewirkt im Anfange grössere und in späteren Stadien der Ströme entweder kleinere oder gleiche Capacitäten, also überhaupt einen anderen Verlauf der Ströme. Ich gebe zunächst in den umstehenden drei mit einander zu vergleichenden Tabellen 20—22 ein Beispiel für einen kleinen Werth von R .

Tabelle 20.

$E = 0.029$ Grove. $R = 118$ Ohms. $w = 5092$ Ohms.
Grösse der eintauchenden Bleche $684 \square$ Mm., Distanz derselben 80 Mm. $\varphi_z = 20.5$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	884.5	4.7	0.0406	884.5	4.7	0.0406
10	107.5	20.2	0.1747	104	20.9	0.1808
20	65.5	29.9	0.2586	64.5	29.6	0.2560
30	46.5	34.3	0.2967	46	38.6	0.3339
40	34.5	48	0.4152	35.5	45.5	0.3936
50	28	50.9	0.4403	28.5	46.7	0.4039
60	23	60.6	0.5247	23	60.6	0.5247
70	19.5			19.5		

Tabelle 21.

$E = 0.029$ Grove. $R = 118$ Ohms. $w = 5092$ Ohms.
Grösse der eintauchenden Bleche $684 \square$ Mm., Distanz derselben 40 Mm. $\varphi_z = 20.5$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	884.5	4.9	0.0424	884.5	4.9	0.0424
10	116.5	18.8	0.1626	113.5	19.2	0.1661
20	68.5	27.3	0.2361	67.5	29.3	0.2534
30	47.5	34.3	0.2967	48	34.8	0.3010
40	35.5	42.1	0.3642	36	42.8	0.3702
50	28	50.9	0.4403	28.5	51.8	0.4481
60	23	60.6	0.5247	23.5	53.6	0.4634
70	19.5			19.5		

Tabelle 22.

$E=0.029$ Grove. $R=118$ Ohmads. $w=2258$ Ohmads. Grösse der Bleche $684 \square$ Mm., Distanz derselben 2 Mm. $\varphi_z = 45$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	860			860		
10	138	5.5	0.0491	151	5.8	0.0517
20	74	16.1	0.1436	85	17.4	0.1552
30	50	25.5	0.2275	59	27.4	0.2444
40	37	33.2	0.2961	44	34.1	0.3042
50	29	41	0.3657	34.5	41.1	0.3667
60	23.5	47.5	0.4237	27.5	44.1	0.3934
70	19.5	53.6	0.4781	22.5	49.9	0.4452

Während diese Versuchsreihen für 80 und 40 Mm. Distanz der Platinplatten von einander noch nahezu dieselben Capacitäten aufweisen und nur Andeutungen des Einflusses der Plattendistanz gegeben sind, ist beim Uebergange zu 2 Mm. Distanz dieser Einfluss in der obenangewendeten doppelten Weise sehr deutlich vorhanden. Es muss erwähnt werden, dass der Widerstand der angewandten Flüssigkeit, in einem stärkeren definitiv zersetzenden Strome untersucht, per Millimeter Distanz der Platten etwa 2 Ohmads betragen haben würde. Bei Einschaltung von einmal 80 Mm. und dann 2 Mm. Flüssigkeitsschicht würde man in diesem Sinne also 160 und 4 Ohmads eingeschaltet haben. Das zu dem vorhandenen $R=118$ Ohmads addirt würde also, wenn die Flüssigkeit einfach mit ihrem gewöhnlichen Widerstande ins Spiel käme, ganz andere Unterschiede bedingt haben. Bei einer solchen Auffassung könnte auch vor allem keine ungefähre Uebereinstimmung für 80 und 40 Mm. Distanz der Platten herrschen.

Mit Rücksicht auf diesen wichtigen Punkt mögen weiter noch die folgenden beiden Versuchsreihen mit ein-

Tabelle 23.

$E = 0.158$ Grove. $R = 2406$ Ohms. $w = 2221$ Ohms.
Grösse der eintauchenden Bleche $760 \square \text{Mm.}$, Distanz derselben 4 Mm. $\varphi_z = 127.4$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	117.6	32.7	0.0283	117.6	29.8	0.0258
10	86.6	65.8	0.0570	84	62	0.0537
20	74.4	104.4	0.0904	71.5	95.7	0.0829
30	67.6	124.8	0.1081	64.4	114.3	0.0990
40	62.4	147.2	0.1275	59	126.3	0.1094
50	58.3	152.4	0.1320	54.5	142.1	0.1231
60	54.6	171	0.1481	50.8	136.1	0.1179
70	51.5	194.3	0.1683	47.2	171.2	0.1483
250	20.4			16.5		

Tabelle 24.

$E = 0.158$ Grove. $R = 2406$ Ohms. $w = 3659$ Ohms.
Grösse der eintauchenden Bleche $760 \square \text{Mm.}$, Distanz derselben 80 Mm. $\varphi_z = 97.2$.

t in Sec.	Ladungsstrom			Entladungsstrom		
	$\varphi - \varphi_z$	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.	φ	$\frac{c}{R + \frac{1}{w}}$ in Sec.	c in Farads.
0	147.8	25.7	0.0177	147.8	17.5	0.0121
10	100.1	78.3	0.0539	83.5	63.9	0.0440
20	88.1	124.5	0.0858	71.4	91.4	0.0630
30	81.3	157.4	0.1084	64	118	0.0813
40	76.3	181	0.1247	58.8	131.6	0.0907
50	72.2	190.5	0.1312	54.5	138.3	0.0953
60	68.5	208.8	0.1439	50.7	139.6	0.0962
70	65.3	224.6	0.1547	47.2	197.9	0.1363
250	29.3			19		

ander verglichen werden, in denen R einen sehr grossen Werth hat, so dass die gewöhnlichen Flüssigkeitswiderstände der eingeschalteten Schichten dagegen unbedeutend sind.

Eine darauffolgende Versuchsreihe mit der Distanz von 4 Mm. für die Platten führte wieder ziemlich genau zu den Resultaten der Tabelle 23.

Hier ist also nur der Theil des Einflusses der Plattendistanz im wesentlichen vorhanden, dass bei kleinerer Distanz im Anfange eine erheblich grössere Capacität herrscht, obschon die gewöhnlichen Widerstände der verschiedenen langen eingeschalteten Flüssigkeitsschichten gegenüber dem benutzten R unwesentlich sind.

In schärfster Weise werden sich diese Verhältnisse noch aus der kurzen Zusammenstellung der folgenden Tabelle ergeben. Dieselbe enthält nur die hauptsächlich wichtigen Anfangscapacitäten zwischen $t = 0$ und $t = 10''$ für eine Anzahl von Versuchsreihen, bei denen jedesmal R gegen den gewöhnlichen Flüssigkeitswiderstand ρ , der für die eingeschaltete Flüssigkeitsschicht in einem stärkeren zersetzenden Strome gelten würde, so abgeglichen ist, dass dieselbe Summe ($R + \rho$) resultirt.

Tabelle 25.

Distanz.	Ladungsstrom		Entladungsstrom		R	ρ	w
	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$	c	$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}}$	c			
	in Sec.	in Farads.	in Sec.	in Farads.			
2 Mm.	10.7	0.0357	11	0.0367	359	4	1800
80	6.2	0.0322	6.1	0.0317	207	160	2771
2	10.7	0.0361	10.5	0.0354	359	4	1717
40	8	0.0314	7.9	0.0310	283	80	2604
2	10.4	0.0357	10.1	0.0346	359	4	1545

Für die Distanz 2 Mm. ist also wiederum eine entschieden grössere Anfangscapacität vorhanden, als für die Distanzen 40 und 80 Mm., obschon bei stets gleichem E ($= 0.044$ Grove) und ganz gleichem Querschnitte der Platten

($R + \rho$) gleich gemacht ist. Dazu kommt noch, dass nach dem unter 5) Gesagten die kleineren R , welche bei den grösseren Distanzen der Platten eingeschaltet sind, die Capacitäten für sich grösser machen würden, so dass also die Zahlen der Tabelle 25 den Einfluss der Plattendistanz allein noch in zu geringem Maasse angeben.

Aus all dem ist zu schliessen, dass die Längsausdehnung der eingeschalteten Flüssigkeitsschicht hier in ganz anderer Art auf die electricen Strömungen einwirkt, als es bei stärkeren zersetzenden Strömen der Fall sein würde. Man wird eine stärkere anfängliche Drehung der Flüssigkeitsmolecüle bei engerer Plattendistanz annehmen haben, um die hier vorliegenden Erscheinungen zu erklären. Ueber eine gewisse Distanz hinaus sind dagegen weitere Veränderungen der Distanz von keinem erheblichen Einflusse mehr auf die Drehung der Molecüle.

Was weiterhin den Convectionswiderstand w betrifft, dessen Werthe in allen vorstehenden Tabellen angegeben sind, so liegt hier von Seiten der verschiedenen Plattendistanzen ein Punkt vor, der von dem grössten Einflusse auf w ist. Stets ist für engere Distanzen ein erheblich kleineres w beobachtet worden; über gewisse Distanzen hinaus ist dagegen w ebenso, wie c , von noch ferneren Veränderungen der Distanz nicht mehr merklich beeinflusst.

Bis jetzt sind wesentlich zwei Punkte constatirt worden, die entschieden auf den Convectionswiderstand einwirken, die Umkehr der Ladungsströme (2) und enge oder nicht enge Plattendistanz. Es möge an dieser Stelle zugleich noch auf einen dritten hierhergehörigen Punkt aufmerksam gemacht werden; das ist die lange Benützung derselben Flüssigkeitszelle mit nicht erneuerter Flüssigkeit etc., wodurch begreiflicherweise der Convectionswiderstand grösser wird. Endlich sei in Bezug auf denselben hier gleichfalls noch erwähnt, dass (bei grösserem E) grosse Werthe von w im allgemeinen die Unterschiede zwischen Ladungs- und Entladungsströmen leichter auftreten lassen, wobei daran gedacht werden

muss, dass bei grösseren w der Verlauf der Ströme ein schnellerer ist.

Durch die Darlegungen des gegenwärtigen Paragraphen dürften die wichtigsten Umstände, die für den Werth der Capacität einer als Condensator aufgefassten Flüssigkeitszelle maassgebend sind, hervorgehoben sein. Alle dabei gemachten Angaben sind nicht nur durch die mitgetheilten Beispiele bestätigt, sondern durch die ganze mehr als sechsmal so grosse Zahl meiner Versuche, deren Berechnung ich ausnahmslos bei der Ableitung der angegebenen Resultate verwerthet habe. Diese Versuche bewegten sich im ganzen zwischen folgenden Grenzen der einzelnen in Betracht kommenden Grössen:

für E	zwischen	0.002 Grove	und	0.306 Grove,
„ R	„	104 Ohmads	„	3854 Ohmads,
„ w	„	724	„	47500
				„

für die Plattendistanz zwischen 2 Mm. und 80 Mm.

Ich glaube demnach, dass diese gesammten Versuche sehr zu Gunsten derjenigen Auffassung von den Vorgängen an einer polarisirbaren Flüssigkeitszelle sprechen, welche namentlich im §. 3 weiter ausgeführt wurde, da das ganze weitläufige Detail dieser Vorgänge sich auf solche Weise ungezwungen erklären lässt. Die besprochene Auffassung ist aber auch noch weiter geeignet, meine eingangs erwähnten Erfahrungen über den Durchgang einzelner starker Inductionsstösse durch Flüssigkeiten zu erklären, wie im folgenden Paragraphen gezeigt werden soll.

§. 5.

In meinen früheren Versuchen über den Durchgang starker Inductionsströme durch Flüssigkeitszellen sind alle Daten enthalten, um die bei diesen einzelnen Strömen in Bewegung gesetzten Electricitätsmengen in Farads auszudrücken. Fasst man nun die Flüssigkeitszelle als Condensator von gewisser Capacität auf, so fragt es sich vor allem, ob jene Electricitätsmengen genügten, um den Condensator bis zur Potentialdifferenz der definitiven Zer-

setzung ganz zu laden. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich eine Anzahl von Versuchen nach der in gegenwärtiger Arbeit beschriebenen Methode auf die damals benutzten Combinationen von Flüssigkeitszellen angewandt, wobei als Widerstände R stets mehrere hundert Ohms benutzt wurden. Die dabei gewonnenen Resultate sind zum Theil nur als ungefähr richtige anzusehen, da bei den Versuchen mit blanken Platinplatten die Ströme so viel schneller verlaufen, dass ihre Messung nach dieser Methode weit weniger genau ausfällt, als für platinirte Platten. Dennoch genügten diese Messungen, um die wichtige Thatsache zu constatiren, dass in allen damaligen Versuchen mit Platinelectroden die in den einzelnen Inductionsstößen bewegten Electricitätsmengen die Flüssigkeitszellen nicht bis zur Potentialdifferenz von einem Volt geladen haben würden, wenn sie in der jetzt beschriebenen Weise unter constanter Wirkung einer kleinen electromotorischen Kraft zugeführt worden wären. Hierbei ist sogar nur auf die kleinsten anfänglichen Capacitäten der Flüssigkeitszellen Rücksicht genommen worden. Was den Fall der amalgamirten Zinkelectroden in Zinkvitriollösung betrifft, wofür übrigens auch die eigenthümlichen Erscheinungen damals nur zum Theil und jedenfalls in viel geringerem Maasse gefunden wurden, so ist hierfür schwer etwas genaueres zu sagen, da man bei dieser Combination die zur definitiven Zersetzung erforderlichen Potentialdifferenzen von Fall zu Fall variabel annehmen muss je nach der mehr oder weniger geglückten Vermeidung der Polarisation. Indessen wird einiges von dem für Platinelectroden Geltenden auch wohl damals bei den Zinkelectroden stattgefunden haben.

Beschränkt man sich also auf die Betrachtung der (auch damals ganz vorwiegend berücksichtigten) Versuche mit blanken oder platinirten Platinelectroden, so würde hier die ganze Electricitätsmenge bei langsamer Zuführung wesentlich zur Ladung des Condensators verwerthet sein, da die unteren Grenzen der Zersetzungspotentialdifferenzen

aller benutzten Combinationen mit Platinblechen (bestimmt durch die sogenannte Gegenkraft der Polarisation) von etwas weniger als 1 Volt bis zu $1\frac{2}{3}$ Volts anzunehmen sind.

Anders gestaltet sich jedoch die Sache bei der ausserordentlich raschen Electricitätszufuhr, wie sie in starken Inductionsstössen erfolgt. Und gerade hierfür sind die nunmehr über die Veränderungen der Capacitäten gemachten Erfahrungen von besonderer Bedeutung. Danach ist vor allem die Capacität abhängig von der Schnelligkeit der Strömung und muss für die Inductionsströme eine viel kleinere Capacität angerechnet werden. Die damals gefundenen Erscheinungen erklären sich also einfach dadurch, dass theilweise allerdings die Zersetzungspotentialdifferenz durch die zufließenden Electricitätsmengen in der Flüssigkeitszelle hergestellt wurde und somit an einzelnen Stellen und in einzelnen Momenten ein Theil der Electricität wirklich zersetzend durchging, während natürlich ein Resttheil im Condensator angesammelt blieb und nachher wieder rückwärts floss. Das letztere habe ich ja in den Versuchen von p. 85 der besprochenen Abhandlung an in auffallender Weise beobachtet. Das wirklich durchgehende Electricitätsquantum aber wird begreiflicherweise durch die einzelnen Umstände der Versuche in ähnlicher Art bedingt sein, wie es auch eine Entladung ist, daher der gefundene Einfluss der electromotorischen Kraft, sowie des Querschnitts und der Länge der Flüssigkeitsschicht auf den scheinbaren Widerstand der Flüssigkeit keiner weiteren Erklärung mehr bedarf.

Speciell sei nur noch der damals gleichfalls constairte äusserst günstige Einfluss des schnelleren Verlaufes einer gegebenen Electricitätsmenge erwähnt. Für einen solchen schnelleren Verlauf wird also nach den jetzigen Erfahrungen überall eine entschieden kleinere Capacität anzunehmen und damit der günstige Einfluss sofort gegeben sein. Es wurde damals für schnelleren Verlauf des Inductionsstosses auch noch eine stärkere Abschwächung

nachfolgender gleichgerichteter Ströme (stärkere Polarisation) gefunden. In diesem Falle bleibt offenbar ein grösserer Theil der überhaupt entstehenden Zersetzungsgase (welche letztere natürlich für eine gegebene Electricitätsmenge nach dem Faraday'schen Gesetze stets dieselben sind, möge nun der Durchgang schneller oder langsamer erfolgen) an den Electroden haften. Damit sind dann die chemischen Bedingungen an den Electroden wohl dahin geändert anzusehen, dass für weitere Zersetzungen eine grössere electricische Potentialdifferenz erforderlich ist.

Der Condensatorcharakter der Flüssigkeitszellen mit den durch die gegenwärtige Arbeit gewonnenen näheren Bestimmungen erklärt also auf das vollständigste auch das Verhalten der Flüssigkeiten in starken Inductionsströmen.

Zum Schlusse erinnere ich noch daran, dass bei einer anderen Untersuchung auch Hr. Colley¹⁾ fand, dass Inductionsströme eine Flüssigkeitszelle nicht durchsetzten, sondern nur luden, wenn auch ihre electromotorische Kraft in einzelnen Zeitmomenten erheblich grösser war, als die zur Zersetzung erforderliche Potentialdifferenz.

Darmstadt, den 15. August 1877.

VII. *Ueber eine von Herrn Clausius in der electrodynamischen Theorie angewandte Schlussweise; von F. Zöllner.*

Herr Clausius stützt seine Behauptung, dass das Weber'sche Gesetz „der Wirklichkeit nicht entspreche“²⁾ auf zwei vollkommen von einander unabhängige Prämissen, indem er zunächst annimmt:

Erstens, dass in metallischen Leitern und Magneten sich nur die eine Electricität (positive) bewege.

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 402.

2) Pogg. Ann. CLVI. p. 657.

Zweitens, dass das Weber'sche Gesetz bei dieser unitarischen Bewegung der Electricität gültig sei.

Aus diesen beiden Prämissen folgert Hr. Clausius für metallische Stromleiter und Magnete die Existenz von Wirkungen, vermöge welcher diese Körper „ähnlich wie ein mit einem Ueberschuss von positiver und negativer Electricität geladener Körper, in jedem in seiner Nähe befindlichen leitenden Körper eine veränderte Vertheilung der Electricität hervorrufen müsste.“

Indem nun Hr. Clausius die Abwesenheit dieser Wirkungen (da sie „trotz der vielen Gelegenheit, die man dazu gehabt haben würde, nie beobachtet worden seien“,) als „feststehender Erfahrungssatz“ betrachtet, gelangt er zu dem „Schluss“, „dass das Weber'sche Grundgesetz mit der Ansicht, dass bei einem in einem festen Leiter stattfindenden galvanischen Strome nur die positive Electricität sich bewegt, unvereinbar ist.“

Weshalb Hr. Clausius bei dieser Deduction die Abwesenheit jener Wirkungen ausschliesslich als einen Beweis nur gegen die zweite Prämisse (das Weber'sche Gesetz) und nicht als einen „zwingenden Grund“ gegen die erste Prämisse (die unitarische Electricitätsbewegung) betrachtet, wodurch doch gleichfalls die Widersprüche mit jenem „feststehenden Erfahrungssatz“ beseitigt werden könnten, — und zwar ohne Aufhebung des Weber'schen Gesetzes, — dafür habe ich bis jetzt vergeblich in den Clausius'schen Arbeiten die Angabe irgend eines Grundes gesucht.

Da aber Hr. Clausius seine erste Prämisse selber nur als das Resultat einer subjectiven Ansicht hinstellt, indem er behauptet, es sei die „Vorstellung“ einer solchen Doppelbewegung der beiden Electricitäten, „wie sie Weber annimmt, eine so complicirte, dass schon viele Physiker daran Anstoss genommen haben“, so dass dieselbe nur erst dann zulässig sei, wenn „zwingende Gründe für die Annahme einer solchen Doppelbewegung vorliegen“, so erlaube ich mir die Frage aufzuwerfen, weshalb Hr.

Clausius die von ihm deducirte Abwesenheit jener electrischen Wirkungen nicht als solche „zwingende Gründe“ für die Annahme einer solchen Doppelbewegung auch in festen Leitern (wie in Electrolyten) betrachten will, anstatt hierin ein Argument gegen das Weber'sche Gesetz zu erblicken. Derartige subjective Ansichten über die grössere oder geringere Einfachheit von Bewegungsformen in der Natur können doch nicht ohne weiteres als Beweise für ihre reale Existenz betrachtet werden, wofern wir nicht wieder in die naturwissenschaftlichen Speculationen des Alterthums verfallen wollen, bei denen man bekanntlich auch die reale Existenz der Kreisbewegung durch die Behauptung bewiesen zu haben glaubte, dass der Kreis die einfachste und deshalb der Natur allein würdige krumme Linie sei.

Indem Hr. Clausius die hier nachgewiesene logische Unvollständigkeit seiner Schlussreihe nicht bemerkt, stellt er sich die Aufgabe, ein „neues electrodynamisches Grundgesetz“ von solcher Beschaffenheit aufzustellen, dass auch bei Voraussetzung der unitarischen Electricitätsbewegung in festen Leitern und den Molecularströmen der Magnete, jene von ihm für diesen Fall aus dem Weber'schen Gesetze deducirten Wirkungen gänzlich fortfallen. Um diesen Zweck zu erreichen, ist aber Hr. Clausius genöthigt, im wesentlichen alle diejenigen Principien umzustossen, welche man seit der Begründung unserer bisherigen mechanischen Vorstellungen durch Galilei und Newton als Axiome angenommen hat. Diese Axiome bestanden in Folgendem:

Erstens, alle Wechselwirkungen der Körper sind nur von ihren relativen räumlichen und zeitlichen Verhältnissen abhängig anzunehmen, da es uns zur Aufstellung eines absoluten Raumcoordinatensystemes an Grundlagen in der Natur gebricht.

Zweitens, die Richtung der zwischen zwei materiellen Punkten wirksamen Kraft fällt in die Verbindungslinie dieser beiden Punkte.

Drittens. Die Kräfte, welche zwei materielle Punkte durch ihre Wechselwirkung auf einander ausüben, sind gleich und entgegengesetzt. (Princip der Gleichheit von Action und Reaction.)

Diese drei Grundprincipien, auf die sich bisher alle unsere Anwendungen der theoretischen Mechanik auf physische Vorgänge gestützt haben, hält sich Hr. Clausius für berechtigt bei Aufstellung seiner electrodynamischen Gleichungen zu verlassen, indem er wörtlich ¹⁾ bemerkt:

„Ich bin schon bei der Ableitung der obigen Gleichungen in einigen wesentlichen Punkten von den bisherigen Anschauungen abgewichen. Ich habe nämlich nicht bloß die relative Bewegung der beiden Electricitätstheilchen, sondern auch ihre absoluten Bewegungen in Betracht gezogen, und ferner habe ich für die von den Theilchen auf einander ausgeübten electrodynamischen Kräfte von der Annahme, dass ihre Richtung in die Verbindungslinie der Theilchen fallen müsse, abgesehen. Dagegen habe ich an der Voraussetzung, dass die beiden Kräfte einander gleich und entgegengesetzt seien, noch festgehalten. Indessen ist auch diese Voraussetzung für Kräfte von der Art, wie die electrodynamischen sind, nicht nothwendig. Lässt man auch sie noch fallen, so kann man den Grundgleichungen folgende Form geben...“

Mit Hülfe aller dieser „Annahmen“ und „Vereinfachungen“ gelangt dann Hr. Clausius a. a. O. schliesslich zu folgendem Potentialausdrucke seines neuen Grundgesetzes:

$$\frac{ee'}{r} (1 + kvv' \cos \varepsilon),$$

während das Potential des Weber'schen Gesetzes die folgende Form hat:

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 489. 1876. „Ueber das Verhalten des electrodynamischen Grundgesetzes zum Princip von der Erhaltung der Energie und über eine noch weitere Vereinfachung des ersteren.“

$$\frac{ee'}{r} (1 - kv^2),$$

worin k der reciproke Werth, des Quadrates der Weber'schen Geschwindigkeitsconstante $c = 59320$ geogr. Meilen $= 439450.10^6$ Mm. bedeutet.

Während aber in dem Clausius'schen Ausdrucke v und v' die absoluten Geschwindigkeiten der beiden Electricitätstheilchen e und e' bedeuten, und ε den Winkel, welchen die Richtungen jener Geschwindigkeiten mit einander machen, bedeutet in dem Weber'schen Ausdrucke v die relative Geschwindigkeit jener beiden Theilchen. Hieraus ist ersichtlich, dass der Clausius'sche Ausdruck unmittelbar in den Weber'schen übergeht, wenn man, entsprechend unseren bisherigen mechanischen Principien, die Richtungen der Bewegungen v und v' in die Verbindungslinie der beiden Theilchen fallen lässt, wodurch der Winkel $\varepsilon = \pi$, und daher:

$$k \cos \varepsilon = -k$$

wird. Durch diese rationellen Vereinfachungen erweist sich also das Potential für das „neue electrodynamische Grundgesetz“ von Clausius übereinstimmend mit dem Potentiale für das 31 Jahre alte electrodynamische Grundgesetz von Wilhelm Weber.¹⁾ Da sich nun dieses alte Weber'sche Gesetz bis jetzt für alle beobachtbaren Erscheinungen im Gebiete der Electrodynamik vollkommen bewährt hat, so muss dies selbstverständlich auch bei dem neuen Clausius'schen Gesetze der Fall sein, insofern bei unseren Beobachtungen nur relative, niemals aber absolute Raumverhältnisse wahrgenommen und daher in Rechnung gebracht werden können. Nach diesen Erörterungen darf ich das Urtheil über die Berechtigung der folgenden Bemerkungen

1) Auf diese Uebereinstimmung habe ich bereits in meiner Abhandlung: „Ueber die physikalischen Beziehungen zwischen hydrodynamischen und electrodynamischen Erscheinungen u. s. w.“ aufmerksam gemacht. Vgl. Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Sitzung am 12. Febr. 1876, p. 222. Vgl. Nachtrag.

von Hrn. Clausius (l. c. p. 128) meinen Lesern überlassen:

„Zöllner sagt in seinem Aufsätze an mehreren Stellen mit besonderem Nachdruck, dass mein Grundgesetz viel complicirter sei als das Weber'sche. Dieses kann ich aber nicht so ohne weiteres zugeben.

Das Weber'sche Gesetz schliesst sich allerdings den bisher üblichen Ansichten über die Kräfte, welche zwei Punkte auf einander ausüben können, darin an, dass es diese Kräfte als einfache Anziehungen oder Abstossungen annimmt. Es fragt sich aber, ob diese Annahme irgendwie berechtigt ist.“¹⁾

Mir scheint vielmehr die erste Frage die zu sein, ob Hr. Clausius „berechtigt ist“ alle bisherigen Principien der Galilei-Newton'schen Mechanik „ohne weiteres“ nur als „bisher übliche Ansichten über die Kräfte“ zu bezeichnen und dem entsprechend zu behandeln. In der That scheint Hr. Clausius auch das Princip von der Erhaltung der Energie mit Rücksicht auf sein „neues electrodynamisches Grundgesetz“ nur als eine „bisher übliche Ansicht“ zu betrachten, denn er bemerkt wörtlich (p. 490 l. c.) hierüber:

„Wenn die electrodynamische Einwirkung der beiden Theilchen auf einander durch einen zwischen ihnen befindlichen Stoff vermittelt wird, so ist es nicht durchaus nothwendig, dass die Kräfte, welche die beiden einzelnen Theilchen erleiden, schon für sich allein jenem Principe genügen, da ja der vermittelnde Stoff auch an der Wirkung theilnimmt.“

Nach dieser Schlussweise brauchte ja, wie mir scheint, das Princip von der Erhaltung der Energie im Gebiete der uns wahrnehmbaren Erscheinungen überhaupt gar nicht gültig zu sein, denn es wäre ja „sehr wohl denkbar“,

1) Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II. p. 128. „Erwiderung auf die von Zöllner gegen meine electrodynamischen Betrachtungen erhobenen Einwände, von R. Clausius.“

dass es noch einen zweiten, dritten, vierten oder *n*ten Stoff gäbe, der hier die Rolle eines hülfreichen *Deus ex machina* übernehmen könnte. Wenn aber Hr. Clausius auf Grund derartiger Reflexionen seine Hypothesen als „sehr wohl denkbare“¹⁾ hinstellt, und auf diese Weise sich für berechtigt hält, durch Abänderung der bisherigen fundamentalen Principien der Mechanik das Weber'sche Gesetz als ein „der Wirklichkeit nicht entsprechendes“ zu bekämpfen, so erlaube ich mir zu erwidern, dass Wilhelm Weber, eingedenk des Newton'schen Ausspruches: „*hypotheses non fingo*“, sein Gesetz nur auf Grund und zur Erklärung beobachtbarer Thatsachen abgeleitet hat. Ebenso wie Hr. Clausius den Einwendungen des Hrn. Tait gegenüber bemerkt²⁾, sein Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie beziehe sich nicht darauf, „was die Wärme mit Hilfe von Dämonen thun kann, sondern darauf, was sie für sich allein thun kann“, ebenso bezieht sich das Weber'sche Gesetz nicht darauf, was die Electricität mit Hilfe von unbewiesenen Hypothesen thun kann, sondern darauf, was sie auf Grundlage unserer bisherigen mechanischen Principien für sich allein thun kann. Denn sonst würde die erste Regel verletzt werden, welche Newton für eine rationelle Erforschung der Naturerscheinungen aufgestellt hat, indem er sagt (*Princ. lib. III*):

„*Causas rerum naturalium non plures admitti debere, quam quae et verae sint et earum phaenomenis explicandis sufficient.*“

Schliesslich sei es mir noch gestattet, einen Umstand in meiner Widerlegung der Clausius'schen Einwendungen gegen Weber's Gesetz zu berühren, da derselbe von Hrn. Clausius ausdrücklich als „merkwürdig“ bezeichnet wird.

Indem ich von der mir selbstverständlich erschein-

1) *Ann. d. Phys. u. Chem.* 1877. N. F. II. p. 129.

2) *L. c.* p. 133. „Ueber eine von Hrn. Tait in der mechanischen Wärmetheorie angewandte Schlussweise“ von R. Clausius.

den Ansicht ausging, dass es zur Widerlegung eines Gesetzes durch Consequenzen, welche sich auf Beobachtungen beziehen, nicht ausreichend sei, nur die Existenz gewisser Wirkungen zu deduciren, sondern auch durch numerische Angaben zu zeigen, dass diese Wirkungen nothwendig in den Bereich unserer Wahrnehmung fallen müssen, machte ich Hrn. Clausius darauf aufmerksam, dass er diesen Beweis nicht geliefert habe. Es sei derselbe aber um so nothwendiger, als der analytische Ausdruck für die von ihm deducirten Wirkungen mit dem Quadrate jener ungeheuren Geschwindigkeit c , in Millimetern ausgedrückt, dividirt sei. Es würde dies die folgende Zahl sein:

$$c^2 = [439450 \times 10^6]^2 = 1931000000000000000000.$$

Um sich ungefähr die „ungeheure, alle Vorstellung übersteigende“ Grösse dieser Zahl zu versinnlichen, sei bemerkt, dass sie die Zahl von Wassertröpfchen, jedes zu 1 Mgrm. gerechnet, ausdrücken würde, die in einer Wasserkugel von nahe 10 geogr. Meilen im Durchmesser enthalten sind. Oder, durch ein anderes Beispiel versinnlicht, es würde die obige Zahl eine Entfernung in Millimetern ausgedrückt darstellen, welche das Licht erst in 29170 Jahren zurücklegen könnte. Trotzdem nun, wie bemerkt, die Formel, durch welche Hr. Clausius das Weber'sche Gesetz widerlegt zu haben glaubt, mit der obigen ungeheuer grossen Zahl dividirt ist, hält es Hr. Clausius nicht für erforderlich zu untersuchen, ob denn bei Einführung numerischer Werthe in seine Formel der Gesamtwertth derselben durch jenen „alle Vorstellung übersteigenden“ Divisor nicht unter die Grenze jeder möglichen Wahrnehmung herabgedrückt werden könnte. Vielmehr ersetzt Hr. Clausius diese Untersuchung einfach durch die folgende Behauptung:

„Solche Wirkungen sind aber, trotz der vielen Gelegenheiten, die man dazu gehabt haben würde, nie beobachtet worden, und man wird daher den obigen Satz,

welcher ausdrückt, dass sie nicht stattfinden, gewiss allgemein als feststehenden Erfahrungssatz anerkennen.“

Die auch für Magnete von Hrn. Clausius behaupteten Wirkungen hatte ich bei meinen Einwendungen gegen die erwähnte Schlussweise ganz unberücksichtigt gelassen, weil ich sie wissenschaftlich gar nicht für discutirbar hielt. Denn da weder Hr. Clausius noch irgend ein anderer Physiker bis jetzt im Stande gewesen ist, numerische Werthe für die nothwendig bei einer solchen Discussion in Frage kommenden Daten zu geben, nämlich:

1. für die Anzahl der in einem bestimmten Magneten enthaltenen Molecularströme,
2. für die Anzahl von electrostatischen Einheiten der darin bewegten Electricität,
3. für die Geschwindigkeit der hierbei stattfindenden Molecularbewegung der Electricität,

so lässt sich die von Hrn. Clausius auch für einen Magneten geforderte electricische Wirkung nicht einmal innerhalb derjenigen approximativen Grenzen bestimmen, innerhalb deren ich dies für einen metallischen Stromleiter in meiner Arbeit versucht habe.

Wenn nun Hr. Clausius diese durchaus nothwendigen numerischen Elemente wissenschaftlich dadurch ersetzen zu können glaubt, dass er in seiner Erwiderung von einer „alle Vorstellung übersteigenden Menge von Molecularströmen, die in einem Magneten anzunehmen sind“, spricht, und hieraus auf eine Gesamtwirkung zu schliessen sich für berechtigt hält, die „ganz ungeheuer gross sein muss“ (l. c. p. 128), so gestatte ich mir die Bemerkung, dass ohne Zweifel auch der oben numerisch erwähnte Divisor (c^2) der betreffenden Formel „ganz ungeheuer gross und alle Vorstellung übersteigend“ ist, und daher nicht durch allgemeine Reflexionen beseitigt werden kann. Jedenfalls glaube ich durch diese einfachen Bemerkungen meine Motive für die Nichtberücksichtigung des auf Magnete bezüglichen Ausspruches von Hrn. Clau-

sus hinreichend gerechtfertigt zu haben und darf es daher dem Urtheile meiner Leser überlassen, inwieweit Hr. Clausius sachlich und formell zu den folgenden Worten in seiner Erwiderung berechtigt gewesen ist:

„Merkwürdigerweise hat aber Hr. Zöllner bei der Citirung meines Ausspruches gerade diesen Satz ausgelassen und durch Punkte ersetzt, obwohl die Beibehaltung des Satzes das Citat nur wenig verlängert haben würde und der Satz an einer anderen Stelle, wo mein Ausspruch noch einmal citirt wird, auch wirklich beibehalten ist.“

Bezüglich der von Ampère und Weber in einem Magneten angenommenen Molecularströme bemerkt Hr. Clausius (l. c. p. 125):

„Wenn man sich denkt, dass die positive Electricität sich um einen negativ electricischen Kern wirbelartig herumbewegt, so ist das eine den sonst vorkommenden mechanischen Vorgängen ganz entsprechende Vorstellung. Dass aber zwei verschiedene Fluida sich um denselben Mittelpunkt fort und fort in entgegengesetzten Richtungen bewegen und immer durcheinander gehen sollten, scheint mir fast undenkbar.“

Diesen Betrachtungen gegenüber erlaube ich mir zu bemerken, dass sich W. Weber bereits vor 30 Jahren in seiner zweiten Abhandlung über electrodynamische Maassbestimmungen (p. 307) über die oben von Clausius berührten Verhältnisse wie folgt ausgesprochen hat:

„Die Möglichkeit solcher Molecularströme müsste dann nothwendig auf einer Wirkung der ponderablen Molecüle beruhen, durch welche die Bahnen der in entgegengesetzten Richtungen um jene Molecüle sich bewegenden electricischen Fluida von einander getrennt erhalten würden, indem z. B. das eine Fluidum eine engere Kreisbahn, das andere Fluidum eine weitere Kreisbahn um das Molecül beschriebe, so dass die beiden Fluida sich bei ihren Bewegungen nirgends begegnen und vereinigen könnten.“

Viel genauer und erschöpfender hat aber W. Weber im Jahre 1871 in seiner Arbeit „über das Princip von der Erhaltung der Energie“ die Theorie der Ampère'schen Molecularströme untersucht und gezeigt, dass zwei ungleichartige electriche Theilchen ($+e$ und $-e$) um einander eine Bewegung ausführen können, deren electrodynamische Wirkung vollkommen alle diejenigen Eigenschaften besitzt, welche Ampère bei seinen Molecularströmen hypothetisch vorausgesetzt hat. Weber beschliesst l. c. p. 208 den betreffenden Artikel mit folgenden Worten:

„Man erhält also auf diese Weise eine einfache Construction der von Ampère, ohne Beweis von ihrer Möglichkeit, angenommenen Molecularströme, begründet auf die Gesetze des moleculären Aggregatzustandes zweier ungleichartigen electriche Theilchen, wie sie im vorigen Artikel gefunden worden.“

Auf diese Abhandlung Weber's möchte ich mir daher erlauben diejenigen Leser zu verweisen, welche sich etwas genauer über die Existenz und Möglichkeit Ampère'scher Molecularströme unterrichten wollen.

Auf eine Widerlegung der mir von Hrn. Clausius sonst noch vorgeworfenen Irrthümer ausführlicher einzugehen halte ich nach Erledigung der bisher erwähnten Streitpunkte für nicht erforderlich. Wenn jedoch Hr. Clausius in seiner Erwiderung von mir verlangt, ich solle seine oben discutirten Betrachtungen sogar als „einen sicheren Beweis dafür ansehen, dass das Weber'sche Gesetz mit der Annahme, dass in den Molecularströmen eines Magnetes nur die positive Electricität ströme, nicht vereinbar sei“ (l. c. p. 128), wenn Hr. Clausius ferner behauptet, er gelange durch jene Betrachtungen zu einem „Resultate“, wodurch „die Zöllner'sche Beweisführung vollkommen hinfällig wird“ und „welches dem Zöllner'schen gerade entgegengesetzt ist“ (p. 125), so wird es Hr. Clausius vollkommen begreiflich und gerechtfertigt finden, wenn ich in Erwägung der bei diesen „Resultaten“ angewandten Schlussweise von meiner Seite auf eine even-

tuelle Fortsetzung unserer Controverse über das Weber'sche Gesetz hiermit Verzicht leiste.

Denn ohne Zweifel würde auch Hr. Clausius im Interesse der Wissenschaft darauf verzichten, mit Jemandem eine Controverse über die Gültigkeit des Newton'schen Gesetzes fortzusetzen, wenn sein Gegner einen „sicheren Beweis“ gegen dies Gesetz unter anderem in dem Umstande gefunden zu haben glaubte, dass wir bei irdischen Körpern, z. B. bei der Bewegung zweier Billardkugeln oder bei der ungleichen Vertheilung der äusseren Massen in der Nähe unserer empfindlichsten Wagen, keine Anziehungskraft beobachten, ähnlich wie zwischen den ungleichnamigen Polen zweier Magnete. Denn es müsste „wegen der alle Vorstellung übersteigenden Menge“ von Moleculen, aus denen eine Billardkugel oder ein Gewichtsstück besteht, (welches z. B. unter die eine Wagschale gelegt ist,) und in Anbetracht der im Vergleich zu den Abständen der Himmelskörper „ungeheuer“ geringen Entfernung, (welche, ebenso wie die Geschwindigkeit $\frac{ds'}{dt}$ in der Clausius'schen Formel „nicht bloß in der ersten Potenz, sondern quadratisch“¹⁾ als Divisor vorkommt), auch zwischen irdischen Körpern die Newton'sche Gravitation zu Tage treten. Da aber „solche Wirkungen trotz der vielen Gelegenheit, die man dazu gehabt haben würde, nie beobachtet worden seien“, so dürfe man „den Satz, welcher ausdrückt, dass sie nicht existiren, gewiss allgemein als feststehenden Erfahrungssatz anerkennen, woraus dann, da das erwähnte Resultat diesem Satze widerspricht“, „als sicherer Beweis“ „der Schluss folgt“, dass das Newton'sche Gravitationsgesetz „der Wirklichkeit nicht entspreche“.

Leipzig im October 1877.

1) Vgl. Clausius Erwiderung l. c. p. 123.

VIII. *Nachtrag zu dem „Paradoxon der mechanischen Wärmetheorie“; von A. Ritter in Aachen.*

§. 1.

Einleitung.

In der oben citirten Abhandlung¹⁾ wurde in Bezug auf eine zwischen dem Boden eines Cylinders und einem belasteten Kolben im Gleichgewichtszustande befindliche Luftmasse vom Volumen v_1 nachgewiesen: dass durch eine plötzliche Vergrösserung der Kolbenbelastung niemals eine bleibende Volumenverminderung bis auf eine Grösse $v_2 < \frac{v_1}{3.44}$ hervorgebracht werden kann — wie gross auch immer die plötzlich hinzugefügte Belastung gewählt werden möge. Zugleich wurde auf die Analogie zwischen dem Gleichgewichtszustande jenes belasteten Kolbens und dem eines frei im Raume schwebenden Mühlsteines hingewiesen, dessen Gewicht durch den Stossdruck einer zwischen dem Erdboden und der unteren Fläche des Mühlsteines oscillirenden elastischen Kugel aufgehoben wird. In Bezug auf diesen letzteren Fall wurde nachgewiesen: dass durch ein auf den Mühlstein gelegtes Gewicht niemals eine bleibende Senkung desselben um mehr als ein Drittel seiner ursprünglichen Höhe über dem Erdboden hervorgebracht werden kann — wie gross auch immer das hinzugefügte Gewicht gewählt werden möge. Dabei wurde die Voraussetzung gemacht: dass die schwebende Masse „nach Schwingungen von abnehmender Amplitude“ schliesslich zur Ruhe gelangt, und durfte infolge dessen angenommen werden: dass die ganze mechanische Arbeit der Schwerkraft alsdann in Form von lebendiger Kraft auf die oscillirende Kugel übergegangen sein wird.

1) Pogg. Ann. CLX. p. 454.

Die Frage: ob und unter welchen Umständen die schwebende Masse, sich selbst überlassen — d. h. unter alleiniger Einwirkung des Stossdruckes und der Schwerkraft — wirklich zur Ruhe gelangen wird, ist jedoch in jener Abhandlung unerörtert geblieben. Da das hier herangezogene Beispiel des „schwebenden Mühlsteines“ die Principien der sogenannten „kinetischen Theorie der Gase“ in der einfachsten denkbaren Form zur Anschauung bringt, und die Behandlung dieser Aufgabe deshalb als eines von den Fundamentalproblemen jener Theorie betrachtet werden kann, so dürfte es nicht überflüssig erscheinen, die oben angeregte Frage — wie im Folgenden geschehen soll — einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

§. 2.

Oscillirende Kugel zwischen zwei festen Wänden.

Wenn zwischen zwei ebenen parallelen festen Wandflächen eine vollkommen elastische Kugel von der Masse m rechtwinkelig zu den Wandflächen mit der Geschwindigkeit v sich bewegt, so wird die Kugel abwechselnd gegen die eine und gegen die andere Wandfläche stossend die Grösse ihrer Geschwindigkeit unverändert beibehalten; die Richtung der Geschwindigkeit aber wird bei jedem Stosse in die entgegengesetzte verwandelt. Der Gegendruck der Wandfläche ertheilt der Kugel bei jedem Stosse die Bewegungsgrösse $2mv$, insofern einerseits die vorhandene Bewegungsgrösse mv vernichtet, andererseits zugleich die neue Bewegungsgrösse mv in entgegengesetzter Richtung von jenem Gegendrucke erzeugt wird. Wenn mit n die Zahl der Stösse bezeichnet wird, welche eine der beiden Wandflächen in jeder Secunde erleidet, so ist: $2mvn$ die Summe der Bewegungsgrössen, welche ihr Gegendruck in jeder Secunde hervorbringt.

Dieser Gegendruck bildet eine discontinuirlich oder intermittirend wirkende Kraft, welche nur während der jedesmaligen unendlich kleinen Berührungsdauer zur Wir-

kung gelangt, während des Zeitintervalles zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stössen aber unthätig bleibt. Für die mittlere Grösse dieses Gegendruckes, oder diejenige Grösse, welche eine constante Kraft K haben müsste, um pro Secunde die gleiche Bewegungsgrösse zu erzeugen, ergibt sich hiernach der Werth:

$$(1) \quad K = 2m v n.$$

Wenn der Durchmesser der Kugel unendlich klein angenommen, und mit x der Abstand zwischen den beiden Wandflächen bezeichnet wird, so ist:

$$(2) \quad 2 n x = v$$

die Weglänge, welche die Kugel in jeder Secunde zurücklegt, und nach Substitution des hieraus für n zu entnehmenden Werthes erhält man die Gleichung:

$$(3) \quad K = \frac{m v^2}{x}.$$

Je grösser die Geschwindigkeit v im Verhältniss zu dem Abstände x ist, je rascher also die Stösse auf einander folgen, um so mehr wird es zulässig sein, jenen discontinuirlich wirkenden Stossdruck als eine continuirlich wirkende Kraft von der Grösse K zu behandeln.

§. 3.

Stossdruck gegen eine bewegliche Masse.

Wenn von den beiden Wandflächen die eine im Ruhezustande sich befindet, die andere aber in fortschreitender Bewegung begriffen ist und mit der Geschwindigkeit u in der Richtung der Normalen von jener sich entfernt, so wird die oscillirende Kugel bei jedem Stosse gegen die bewegliche Wandfläche die Geschwindigkeit $2u$ verlieren. Da die Anzahl der Stösse, welche die bewegliche Wandfläche während

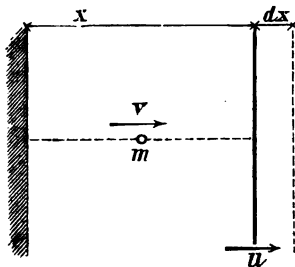


Fig. 1.

der Zeit dt erleidet, gleich ndt ist, so hat die in diesem Zeitelemente hervorgebrachte Geschwindigkeitsänderung der Kugel die Grösse:

$$(4) \quad dv = -2undt.$$

Nach Fig. 1 kann hierin: $udt = dx$, und nach Gleichung (2) kann: $2n = \frac{v}{x}$ gesetzt werden; man erhält also:

$$(5) \quad dv = -\frac{v dx}{x}, \text{ oder: } x dv + v dx = 0,$$

welche Gleichung zeigt, dass die Grösse des Productes: vx während der Bewegung unverändert bleibt. Wenn also anfangs: $x = a$ und $v = c$ war, so ist:

$$(6) \quad vx = ca$$

zu setzen, und nach Substitution des hieraus für v zu entnehmenden Werthes nimmt der in Gleichung (3) für den Stossdruck an der festen Wandfläche gefundene Ausdruck die folgende Form an:

$$(7) \quad K = \frac{mc^2 a^2}{x^3}.$$

Der in der Mitte zwischen den beiden Wandflächen liegende Punkt der Normalen bewegt sich mit der Geschwindigkeit $\frac{u}{2}$, und ebenso gross ist auch die in der Richtung des positiven Zweiges der Normalen gemessene mittlere Geschwindigkeit der oscillirenden Kugel. Wenn also u constant ist, so hat auch die mittlere Geschwindigkeit der oscillirenden Kugel eine constante Grösse, und nach dem Gesetze des Schwerpunktes muss in diesem Falle der mittlere Gegendruck der beweglichen Fläche dieselbe Grösse haben wie der mittlere Gegendruck der festen Wandfläche, wobei es im übrigen gleichgültig ist, ob die constante Geschwindigkeit u positiv oder negativ ist.

Wenn dagegen u veränderlich ist, so hat die mittlere Beschleunigung der oscillirenden Kugel die Grösse: $\frac{1}{2} \frac{du}{dt}$, und nach dem Gesetze des Schwerpunktes muss in diesem Falle der mittlere Gegendruck der festen Wandfläche um:

$\frac{m}{2} \frac{du}{dt}$ grösser sein als derjenige der beweglichen Fläche; der letztere hat also die Grösse:

$$(8) \quad P = K - \frac{m}{2} \cdot \frac{du}{dt}.$$

Wenn die bewegliche Fläche einer unter alleiniger Einwirkung des Stossdruckes sich bewegenden Masse M angehört, so ergibt sich hiernach für die von dem Stossdrucke hervorgebrachte Beschleunigung derselben die Gleichung:

$$(9) \quad \frac{du}{dt} = \frac{K}{M} - \frac{1}{2} \frac{m}{M} \frac{du}{dt},$$

welcher man nach Substitution des in Gleichung (7) für K gefundenen Ausdruckes, indem man zugleich abkürzungsweise: $\frac{m}{M} = \varepsilon$ setzt, auch die folgende Form geben kann:

$$(10) \quad \frac{du}{dt} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) = \frac{\varepsilon c^2 a^2}{x^3}.$$

Indem man diese Gleichung mit $2dx$ multiplicirt und zugleich berücksichtigt, dass $\frac{dx}{dt} = u$ ist, gelangt man durch nachherige Integration derselben zu der folgenden Gleichung:

$$(11) \quad \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) \int 2u du = 2\varepsilon a^2 c^2 \int \frac{dx}{x^3}, \text{ oder:}$$

$$(12) \quad \left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) u^2 = -\frac{\varepsilon a^2 c^2}{x^2} + \text{Const},$$

Wenn bei dem Abstände $x = a$ die Geschwindigkeit $u = 0$ war, so ist die Constante zu bestimmen aus der Gleichung:

$$(13) \quad 0 = -\varepsilon c^2 + \text{Const},$$

und mit Benutzung des hieraus zu entnehmenden Werthes derselben kann man der vorhergehenden Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(14) \quad \frac{u}{c} = \sqrt{\frac{\varepsilon \left(1 - \frac{a^2}{x^2}\right)}{1 + \frac{\varepsilon}{2}}}.$$

Wenn das Massenverhältniss ϵ so klein ist, dass das Glied $\frac{\epsilon}{2}$ gegen 1 vernachlässigt werden darf, so ergibt sich hieraus für $x = \infty$ der Werth: $u = c\sqrt{\epsilon}$, also z. B. für $\epsilon = \frac{1}{1\,000\,000}$ wird $u = \frac{c}{1000}$. Die Geschwindigkeit der Masse M nähert sich in diesem Falle dem Grenzwerte $\frac{c}{1000}$ unaufhörlich, ohne denselben jemals wirklich zu erreichen.

§. 4.

Schwingungsgleichung des schwebenden Mühlsteines.

Für den Fall, dass die positive Geschwindigkeit u vertical aufwärts gerichtet ist, und dass auf die Masse M ausser dem Stossdrucke P noch die Schwerkraft wirkt (Fig. 2), hat man in Gleichung (9) auf der rechten Seite noch das Glied ($-g$) hinzuzufügen; man erhält dann die Gleichung:

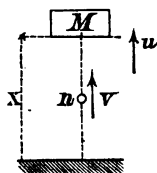


Fig. 2.

$$(15) \quad \frac{du}{dt} = \frac{K}{M} - \frac{1}{2} \frac{m}{M} \frac{du}{dt} - g, \text{ oder:}$$

$$(16) \quad \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) \frac{du}{dt} = \frac{\epsilon a^2 c^2}{x^3} - g.$$

Indem man diese Gleichung wiederum mit $2dx$ multiplicirt und hernach (wie oben zwischen den Grenzen a und x integrirt, gelangt man zu den folgenden Gleichungen:

$$(17) \quad \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) \int_0^u 2u \, du = 2\epsilon a^2 c^2 \int_a^x \frac{dx}{x^3} - 2g \int_a^x dx,$$

$$(18) \quad \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) u^2 = \epsilon a^2 c^2 \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{x^2}\right) - 2g(x - a).$$

Wenn man abkürzungsweise: $\frac{c^2}{2g} = H$ setzt, so kann man dieser letzteren Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(19) \quad \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) u^2 = 2g(x - a) \left\{ \frac{\epsilon H (x + a)}{x^2} - 1 \right\},$$

in welcher dieselbe zeigt, dass es ausser dem Werthe $x = a$ noch einen zweiten Werth $x = b$ gibt, für welchen ebenfalls $u = 0$ wird. Man findet diesen zweiten Werth, indem man den letzten eingeklammerten Factor auf der rechten Seite gleich Null setzt, aus der Gleichung:

$$(20) \quad 0 = \frac{\varepsilon H(b+a)}{b^2} - 1, \text{ oder:}$$

$$(21) \quad b = \frac{\varepsilon H}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4a}{\varepsilon H}} \right\}.$$

Wenn $v = k$ derjenige Werth ist, welcher der Höhe $x = b$ entspricht, und abkürzungsweise $\frac{k^2}{2g} = h$ gesetzt wird, so kann man aus der obigen Gleichung, indem man b mit a und H mit h vertauscht, noch die folgende Gleichung ableiten:

$$(22) \quad a = \frac{\varepsilon h}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4b}{\varepsilon h}} \right\}.$$

Zugleich erhält man aus Gleichung (19) für u den Werth:

$$(23) \quad u = \sqrt{2g \left(\frac{x-a}{1+\frac{\varepsilon}{2}} \right) \left\{ \frac{\varepsilon H(x+a)}{x^2} - 1 \right\}},$$

wofür man nach der oben eingeführten Bezeichnungsweise, indem man a mit b und H mit h vertauscht, auch setzen kann:

$$(24) \quad u = \sqrt{2g \left(\frac{b-x}{1+\frac{\varepsilon}{2}} \right) \left\{ 1 - \frac{\varepsilon h(b+x)}{x^2} \right\}}.$$

Die obigen Gleichungen zeigen, dass die von der oscillirenden Kugel getragene Masse M verticale Schwingungen ausführt längs einer Schwingungsbahn, deren Endpunkte den Werthen $x = a$ und $x = b$ entsprechen. Um diejenige Höhe $x = l$ zu finden, bei welcher die Schwingungsgeschwindigkeit u ihr Maximum (oder Minimum) erreicht, hat man $\frac{du}{dt} = 0$ zu setzen; die Gleichung (16) nimmt alsdann die folgende Form an:

$$(25) \quad o = \frac{\varepsilon a^2 c^2}{l^3} - g.$$

Nach Gleichung (6) kann $ac = bk$ oder $a^2 H = b^2 h$ gesetzt werden. Hiernach erhält man aus obiger Gleichung für l die beiden Werthe:

$$(26) \quad l = \sqrt[3]{2\varepsilon a^2 H} = \sqrt[3]{2\varepsilon b^2 h}.$$

Mit Benutzung der Gleichungen (25) und (16) kann man nunmehr dem Ausdrücke für die Beschleunigung der schwingenden Masse auch die folgende Form geben:

$$(27) \quad \frac{du}{dt} = \frac{g(l^3 - x^3)}{\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)x^3}.$$

Wenn man hierin: $x = l + \xi$ (also $\frac{du}{dt} = \frac{d^2\xi}{dt^2}$) setzt und annimmt, dass die Grösse ξ immer sehr klein ist im Verhältniss zu der Grösse l , so kann man statt dessen annäherungsweise setzen:

$$(28) \quad \frac{d^2\xi}{dt^2} = - \frac{3g}{\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)l} \cdot \xi.$$

Bei sehr kleiner Schwingungsweite hat also die Schwingungsdauer die Grösse:

$$(29) \quad t = \pi \sqrt{\frac{l\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)}{3g}},$$

d. h. dieselbe Grösse wie die eines mathematischen Pendels von der Länge $\frac{l}{3}\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)$.

§. 5.

Zahlenbeispiel.

Wenn z. B. das Gewicht der oscillirenden Kugel 1 Milligramm und das Gewicht des schwebenden Mühlsteines 1000 Kilgr. beträgt, so ist das Massenverhältniss $\varepsilon = \frac{1}{1\ 000\ 000\ 000}$ zu setzen. Wenn man ferner annimmt, dass der Mühlstein ursprünglich in der Höhe $b = 100$ M. über

dem Erdboden sich befand und bei dieser Höhenlage die Geschwindigkeit Null hatte, während gleichzeitig die Kugel mit der Geschwindigkeit $k = 443\,000$ M. pro Secunde zwischen seiner unteren Fläche und dem Erdboden oscillirte, so ist $h = 10\,000\,000\,000$ M. zu setzen, und nach Substitution dieser Zahlenwerthe erhält man resp. aus den Gleichungen (22) und (26) die Werthe:

$$a = 37.015 \text{ M. und } l = 58.48 \text{ M.}$$

Nach Gleichung (3) hätte der Mühlstein ein Gewicht von 200 Kilgr. haben müssen, um bei der ursprünglichen Höhe $b = 100$ M. im Ruhezustande zu verbleiben. Denkt man sich durch Auflegen eines Uebergewichtes von 800 Kilgr. das Gewicht der schwebenden Masse bis zu 1000 Kilgr. vergrößert, so wird dieselbe zunächst bis zur Höhe $a = 37.015$ M. herabsinken, dann wieder bis zur Höhe $b = 100$ M. hinaufsteigen und auf diese Weise fortfahren zwischen jenen beiden Höhenlagen auf und ab zu schwingen, wobei die Geschwindigkeit der oscillirenden Kugel zwischen den Grenzen $k = 443\,000$ M. und $c = 1\,197\,000$ M. variirt.

Die Schwingungsgeschwindigkeit der Masse M erreicht ihr Maximum in dem Augenblicke, wo die Höhe x den Werth $l = 58.48$ M. erreicht. Indem man $x = 58.48$ setzt, erhält man aus Gleichung (24) für jenes Geschwindigkeitsmaximum den Werth: $u_{max} = 20.9$ M. Bei unendlich kleiner Schwingungsweite würde dem Werthe $l = 58.48$ M. nach Gleichung (29) die Schwingungsdauer $t = 4.43$ Sec. entsprechen.

§. 6.

Schlussfolgerungen.

Die obigen Untersuchungen ergeben das Resultat: dass die lebendige Kraft, welche die Masse M bei ihrem Niedergange an die oscillirende Kugel abgibt, dieselbe Grösse hat wie die lebendige Kraft, welche sie beim Aufsteigen von jener wieder zurück empfängt. Der Einwurf: die schwebende Masse werde, sich selbst überlassen — d. h. unter alleiniger Einwirkung der Schwerkraft und des

Stossdruckes — niemals zur Ruhe gelangen, muss hiernach als ein berechtigter anerkannt werden.

Denkt man sich jedoch irgend eine — wenn auch noch so geringfügige — Ursache thätig, durch welche bewirkt wird, dass die beim Niedergange von der Masse M an die Kugel abgegebene lebendige Kraft jene beim Aufsteigen der Masse M von der Kugel wieder zurückgelieferte lebendige Kraft jedesmal um einen, wenn auch noch so geringen Ueberschuss übertrifft, so erkennt man, dass die Masse M in diesem Falle ihre lebendige Kraft nach und nach ganz verlieren und schliesslich in einer neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe gelangen wird.

Diejenige Höhe $x = F$, bei welcher dieser neue Gleichgewichtszustand eintreten wird, findet man (auf dieselbe Weise, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben) nach dem Principe der lebendigen Kraft aus der Gleichung:

$$(30) \quad \frac{mw^2}{2} - \frac{mk^2}{2} = Mg(b - F),$$

in welcher w denjenigen Werth von v bedeutet, welcher der Höhe $x = F$ entspricht, und welcher nach Gleichung (3) berechnet werden kann aus der für den neuen Gleichgewichtszustand geltenden Bedingungsgleichung:

$$(31) \quad Mg = \frac{mw^2}{F}.$$

Nach Substitution des hieraus für w zu entnehmenden Werthes erhält man mit Benutzung der oben eingeführten Bezeichnungsweise aus Gleichung (30) für F den Werth:

$$(32) \quad F = \frac{2}{3}(b + \varepsilon h).$$

Für den im vorigen Paragraphen angenommenen Fall würde z. B. der Werth $F = 73.33 \dots M$. sich ergeben; wenn man dagegen $\varepsilon = 0$ setzt, entsprechend dem Falle einer unendlich grossen Masse M , so erhält man (in Uebereinstimmung mit der früher aufgestellten Behauptung) den Werth $F = \frac{2}{3}b$.

Eine solche Ursache, durch welche bewirkt wird, dass

nach und nach die ganze lebendige Kraft der Masse M auf die Masse m übergeht, kann man sich auf sehr viele verschiedene Arten wirkend denken. So z. B. könnte man annehmen: dass die Erdbodenfläche an der Stelle, wo dieselbe den Stossdruck erleidet, geringe Unebenheiten besitzt, und dass beim Niedergange der Masse M jedesmal ein etwas höher gelegener Theil, beim Aufsteigen dagegen ein etwas tiefer gelegener Theil der Bodenfläche den Stossdruck der oscillirenden Kugel aufnimmt. Statt dessen könnte man auch annehmen, dass bei jedem Niedergange der Masse M einer von den nach unten gerichteten Stössen, oder bei jedem Aufsteigen der Masse M einer von den nach oben gerichteten Stössen der oscillirenden Kugel durch eine zwischengeschobene und nachher sogleich wieder beseitigte feste Horizontalfläche aufgefangen wird.

Endlich könnte man die schliessliche Ruhelage der Masse M auch dadurch herbeiführen, dass man gleich bei dem ersten Wiederaufsteigen derselben gerade in dem Augenblicke, wo sie eine (nachher noch zu berechnende) bestimmte Höhe x erreicht hat, die nach oben gerichteten Stösse der oscillirenden Kugel durch eine zwischengeschobene feste Horizontalfläche abfangen lässt, welche später in dem Augenblicke, wo die Masse M die Höhe F erreicht, wieder beseitigt wird. Jene Höhe x würde dabei so zu wählen sein, dass die aufsteigende Masse M vermöge der in diesem Augenblicke erreichten Geschwindigkeit u unter alleiniger Einwirkung der Schwerkraft gerade noch bis zu der Höhe F emporsteigt. Die Grösse x würde also zu berechnen sein aus der Gleichung:

$$(33) \quad F - x = \frac{u^2}{2g},$$

in welcher für u der in Gleichung (24) gefundene Werth einzusetzen ist. Mit Benutzung des oben für F gefundenen Ausdruckes erhält man aus dieser Gleichung (indem man der Einfachheit wegen das Glied $\frac{g}{2}$ neben 1 vernachlässigt) den Werth:

$$(34) \quad x = \sqrt{\frac{3\epsilon h b^2}{b + \epsilon h}}$$

Für den im vorigen Paragraphen berechneten Fall würde z. B. der Werth: $x = 52.223$ M. sich ergeben.

Auf ähnliche Weise könnte man sich auch bei dem oben als Ausgangspunkt gewählten Falle der zwischen dem Cylinderboden und dem belasteten Kolben eingeschlossenen Luftmasse die schliessliche Ruhelage des schwingenden Kolbens herbeigeführt denken. Soweit es sich lediglich um diesen letzteren Fall handelt, würde man übrigens das oben angeregte Bedenken von vornherein auch dadurch beseitigen können, dass man an die Stelle des Wortes „Gewicht“ das Wort „Kraft“ setzt und annimmt, dass der Kolben die Masse Null hat. Eine plötzliche Vergrösserung des von aussen her auf den Kolben wirkenden Druckes wird ein plötzliches Zurückweichen des Kolbens zur Folge haben, und wenn man sich dieses Zurückweichen gerade bei derjenigen Kolbenstellung plötzlich gehemmt denkt, welche der für den später eintretenden Beharrungszustand der Luftmasse geltenden Gleichgewichtsbedingung entspricht, so erkennt man leicht, dass bei nachheriger Beseitigung jenes Bewegungshindernisses der Kolben in dieser Ruhelage verbleiben wird.

Aachen, den 15. Oct. 1877.

IX. Ueber das Crookes'sche Radiometer; von W. Hankel.

(Aus den Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. 1877, vom Herrn Verf. mitgetheilt.)

Es scheint nicht, als ob es bis jetzt gelungen wäre, eine genügende Erklärung für die Entstehung der Bewegung des Flügelkreuzes im Crookes'schen Radiometer zu geben.

Im Folgenden werde ich versuchen, im Allgemeinen eine Theorie aufzustellen, welche, indem sie diese Bewegung an ähnliche Vorgänge in der Electricitätslehre anschliesst, eine solche Erklärung zu liefern verspricht.

Vor Allem wird es darauf ankommen, in dem einfachsten Falle die Vorgänge anzugeben, welche bei den Bewegungen des Radiometerkreuzes auftreten und dieselben bedingen.

In einem weiten und hohen, aus doppelten Wänden gebildeten Zinkgefässe wurde das zwischen diesen Wänden enthaltene Wasser bis gegen 40° C. erhitzt, und dann ein von Geissler in Bonn verfertigtes Radiometer, das zuvor in einem nicht geheizten verdunkelten Nebenzimmer aufbewahrt worden, auf den Boden des inneren Hohlraumes gestellt. Die vier Arme des Kreuzes in diesem Radiometer bestehen aus Aluminium und tragen an ihrem Ende vertical stehende geglähte Glimmerplatten, welche auf der einen Seite geschwärzt sind, auf der anderen aber ihr halbmatisches Ansehen zeigen. Die obere Oeffnung des Zinkgefässes wurde durch eine Glasplatte bedeckt.

Das Metallkreuz, dessen Blättchen infolge der Strahlung seitens der Gefässwände auf der berussten Seite offenbar eine höhere Temperatur erhielten als auf der blanken, begann sofort sich lebhaft zu drehen, und zwar in der Richtung, dass die blanke Seite voranging. Doch nahm bald die Rotationsgeschwindigkeit ab, und nach 12 bis 15 Minuten war sie erloschen. Es hatte jetzt das Instrument wohl in allen seinen Theilen und auf allen Seiten nahe dieselbe Temperatur erlangt.

Das Radiometer, dessen Kreuz still stand, wurde nun aus dem Zinkgefässe herausgenommen, und in das ungeheizte dunkle Nebenzimmer von $8-10^{\circ}$ C. gestellt. Sofort begann das Kreuz von Neuem zu rotiren, aber in entgegengesetzter Richtung als zuvor. Nach einigen Minuten hörte diese Bewegung auf. Während der Rotation war die schwarze Seite, welche durch Ausstrahlung mehr Wärme verlor als die blanke, die kältere, während sie zuvor, wie

oben bemerkt, nach dem Einsetzen des Radiometers in das erwärmte Gefäss, die wärmere gewesen war.

Die Bewegung der Glimmerblättchen erfolgte also nur bei ungleicher Temperatur der beiden Seitenflächen des Glimmers und zwar stets in dem Sinne, als ob gegen die relativ wärmere Fläche ein Druck ausgeübt würde. Dass die Bewegung im Innern des warmen Zinkgefässes nicht etwa aufgehört hatte, weil das Wasser in dem Zwischenraume zwischen den beiden Wänden zu weit abgekühlt worden, konnte leicht dadurch bewiesen werden, dass, als das aus dem Nebenzimmer genommene Radiometer wieder in das Innere des Zinkgefässes, dessen Temperatur während des Verlaufes einer weiteren Viertelstunde sich noch mehr erniedrigt hatte, gestellt wurde, sofort die Rotation in der gewöhnlichen Richtung wieder eintrat.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich, dass die Bewegung des Radiometerkreuzes nur infolge einer Ungleichheit in der Temperatur oder in den Schwingungsverhältnissen der Wärme auf den beiden Seiten der Glimmerblättchen entsteht, und es fragt sich nun, in welcher Weise diese Ungleichheit der Temperatur eine Bewegung veranlassen kann.

Im Jahre 1865 habe ich eine Theorie der electricischen Erscheinungen aufgestellt,¹⁾ und dieselben als kreisförmige Schwingungen (Wirbelbewegungen) aufgefasst. Diese Form wurde gefordert zur Erklärung des polaren Verhaltens der beiden Modificationen der Electricität, die sich dann bloß durch den Sinn ihrer Drehung unterscheiden. Die Bewegungen der electricischen Körper (scheinbar Anziehung und Abstossung) entstehen durch die Ungleichheit der Schwingungsbewegungen, welche durch das Zusammentreffen der von den electricischen Körpern ausgehenden Bewegungen auf den entgegengesetzten Seiten dieser Körper erzeugt werden. Bei der Uebertragung

1) Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1865; Pogg. Ann. CXXVI. p. 440.

dieser Schwingungen an den umgebenden Aether entwickelt sich eine Abstossung zwischen den kreisförmigen Schwingungen des Körpers und der anliegenden in Bewegung zu setzenden Aetherschicht, die, wie sich zeigen lässt, mit dem Quadrate der Rotationsgeschwindigkeit zunimmt. Die relativ grössere Rotationsgeschwindigkeit auf der einen Seite bedingt dann eine grössere Abstossung und infolge dieser bewegt sich der electriche Körper nach der Seite hin, wo der geringere Druck vorhanden ist.

In ähnlicher Weise entstehen auch die Bewegungen des Radiometerkreuzes; nur bedarf es für das Licht und die Wärme keiner drehenden Schwingungen.

Im ruhenden Aether ist die Summe der Abstossungen aller Molecüle ein Minimum. Wird ein Theil dieses Aethers parallel einer Ebene um eine in Bezug auf den Abstand e zweier benachbarter Molecüle nur kleine Strecke δ verschoben, so wird jene Abstossung vergrössert, und es lässt sich dieser Zuwachs der Abstossung in zwei Kräfte zerlegen, von denen die eine der Verschiebungsrichtung parallel geht, die andere aber gegen diese Richtung senkrecht steht. Die erste Componente überträgt die Bewegung von einer Schicht zur nächsten; und da sie mit der Richtung der Verschiebung ihr Vorzeichen wechselt, wird ihr Werth, wenn wir denselben in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{\delta}{e}$ entwickelt denken, mit dem Gliede $\frac{\delta}{e}$ beginnen. Die zweite Componente dagegen bewirkt eine Abstossung zwischen den beiden Schichten und ändert mit der Richtung der Verschiebung ihr Vorzeichen nicht; ihr Ausdruck wird also bei Entwicklung in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{\delta}{e}$ mit dem Gliede $\left(\frac{\delta}{e}\right)^2$ beginnen. Behalten wir bei der Kleinheit des Bruches $\frac{\delta}{e}$ nur dies erste Glied bei; so wird die Abstossung mit dem Quadrate von $\left(\frac{\delta}{e}\right)$ oder, wenn e als constant betrachtet wird, mit δ^2 steigen.

Wir können uns die Zunahme der Temperatur eines Körpers als einen erhöhten Spannungszustand oder eine vergrösserte Schwingungsbewegung unter Hinzutritt neuer Schwingungen von kürzerer Wellenlänge denken. Aber jedenfalls müssen wir, auch wenn wir die Erhöhung der Temperatur als eine erhöhte Spannung auffassen, doch im Acte der Ausstrahlung diese Spannung in Schwingungsbewegungen übergehen lassen. Infolge der durch die höhere Temperatur bewirkten grösseren Schwingungsamplituden wird der Werth von δ steigen, und folglich auf Seiten der höheren Temperatur ein stärkerer Druck gegen die Glimmerscheibe des Radiometers ausgeübt werden.

Die Erfahrung lehrt übrigens, dass auch die Strahlungen der Glaswände, welche das Radiometerkreuz einschliessen, einen Einfluss auf die Bewegung desselben ausüben, sowie dass die verschiedenen Strahlen in ihren Wirkungen nicht gleich sind. Erst eine genaue Untersuchung aller dieser Verhältnisse kann uns in den Stand setzen, die einzelnen Erscheinungen, welche das Radiometer je nach den gegebenen Bedingungen darbietet, vollständig zu erklären; ich habe mich deshalb im Vorstehenden auf die Erläuterung des einfachsten Vorganges beschränkt.

X. *Ueber die Farbenwahrnehmung;* *von A. Weinhold.*

Aubert, der in seiner Darstellung der Farbenempfindung der Hering'schen Theorie folgt, deutet auf die Möglichkeit einer Vermittelung zwischen dieser und der Helmholtz - Young'schen Theorie hin.¹⁾ Soweit ich mir als

¹⁾ Physiol. Optik in Gräfe u. Sämisch Handb. d. Augenheilkunde. p. 519.

Nichtphysiolog ein Urtheil zu bilden vermag, erscheint mir die Hering'sche Dissimilations- und Assimilationshypothese ¹⁾ zur Erklärung des Contrastes, besonders des simultanen, und der Induction weit geeigneter, als die blosser Annahme von Urtheilstäuschungen, überdies liefert sie für die Thatsache der Ermüdung eine wirkliche Erklärung. Die Annahme von vier paarweise antagonistischen Grundfarben steht aber nach meinen Erfahrungen vielfach in unlösbarer Widersprüche mit Thatsachen, die sich durch die Dreifarbenhypothese ungezwungen erklären lassen. Im Folgenden soll versucht werden, die Vermittelung zwischen den beiden streitenden Ansichten anzubahnen. Versuche über Farbenwahrnehmung am eigenen (normalen) Auge und an zwei hochgradig Farbenblinden haben mich zur Annahme von drei Empfindungsreihen: Roth-Schwarz, Grün-Schwarz und Violett-Schwarz geführt und ich glaube, dass sich alle unter einander oft scheinbar widersprechenden Beobachtungen mit dieser Annahme befriedigend vereinigen lassen.

§. 1. Vor Mittheilung des Beobachtungsmateriales und der daraus gezogenen Schlüsse sei ein für allemal bemerkt, dass im Folgenden die Bezeichnung der Spectralfarben im wesentlichen nach den Grenzen Listing's ²⁾, aber nach v. Bezold's Vorgänge ³⁾ mit dem Namen Ultramarin anstatt des älteren Indig erfolgt und dass, wenn der Kürze wegen von roth, grün und violett empfindenden Theilen gesprochen wird, gänzlich dahingestellt bleiben soll, ob die Differenzirung der Farben durch eine Verschiedenheit der Reiz empfangenden, der leitenden oder der dem Gehirne angehörenden Theile, resp. Substanzen bedingt ist.

Zu den Versuchen sind gefärbte Substanzen — Papiere, Gläser, Flüssigkeiten — nur gelegentlich und ausnahms-

1) Wien. Ber. LXVI. LXVIII. LXIX. LXX. Abth. III.

2) Pogg. Ann. CXXXI. p. 564.

3) Farbenlehre. Braunschweig, 1874. p. 26.

weise benutzt worden, weil die complicirte Zusammensetzung ihres farbigen Lichtes und die nicht nur von einer Probe desselben Pigmentes zur anderen, sondern auch bei ganz derselben Substanz mit der Dicke der durchstrahlten Schicht wechselnde Art dieser Zusammensetzung zu unsicheren und wenig vergleichbaren Resultaten führen; auch Versuche mit gewöhnlichen Spectroskopen sind nur wenige gemacht worden, weil einestheils bei vielen spectroscopischen Beobachtungen, zumal bei starker Dispersion, welche das Gesichtsfeld mit nahezu einfarbigem Lichte erfüllt, die Farbenempfindung sehr zurücktritt und anderentheils die Verständigung zwischen zwei Beobachtern eine viel schwierigere ist, als bei objectiver Projection lichtstarker Spectra auf passende Schirme, die ganz vorwiegend benutzt wurde und zwar, soweit möglich, unter Anwendung von Sonnenlicht, bei mangelndem Sonnenscheine unter Zuhülfenahme einer v. Hefner-Alteneck'schen dynamoelectrischen Lichtmaschine.

Zur Projection diente theils das Collimatorrohr eines Spectroskopes, theils wurden Photographenobjectivköpfe benutzt. Das von der Sonne oder der Kohlenlampe kommende Licht wurde durch Convexlinsen derart auf den benutzten Spalt concentrirt, dass es nach seiner Wiederausbreitung die Fläche der zur Projection dienenden Linse möglichst erfüllte; das durch die Linse gegangene Licht passirte dann ein oder zwei stark zerstreuende Prismen und fiel zuletzt auf einen einige Meter entfernten Schirm. Entweder wurde ein ausgedehnter Schirm von weissem Papier benutzt oder ein schmaler, dem Spalt und der brechenden Prismenkante paralleler Streif von weissem Cartonpapier vor einem dunkeln Hintergrunde oder ein Schirm aus vielen verticalen, um eine horizontale Axe drehbaren Holzstreifen, die auf einer Seite schwarz, auf der anderen weiss gestrichen sind und eine entweder ganz schwarze oder ganz weisse oder beliebig aus schwarzen und weissen Theilen zusammengestellte Fläche herzustellen gestatten.

Zur Farbenmischung dienten vier verschiedene Methoden:

1) Das mittelst eines Prismas erzeugte Spectrum wird auf den aus beweglichen Streifen bestehenden Schirm projectirt und mittelst eines mässig vergrößernden Fernrohres durch ein möglichst nahe an das Projectionsprisma und diesem ungefähr parallel gestelltes Prisma von gleicher Substanz und nahezu gleichem brechenden Winkel betrachtet. Ist der Schirm ganz weiss gemacht, so bringt man es durch schwaches Drehen des einen oder anderen Prisma leicht dahin, dass man durch das Fernrohr ein vollkommen weisses Bild des Spaltes erblickt; wegen der doppelten Vergrößerung durch den Projectionsapparat und das Fernrohr erscheint selbst bei ziemlich engem Spalt das Bild in einer für Farbenwahrnehmung ganz genügenden Breite. Macht man nur einzelne Theile des Schirmes weiss, so erscheint das Spaltbild im Fernrohre in der Mischfarbe aus den Partien des Spectrums, die auf die weissen Stellen fallen; die auf diese Weise erhaltenen Mischfarben sind aber wenig gesättigt, weil auch die geschwärzten Theile des Schirmes noch merklich Licht reflectiren, daher denn auch bei ganz schwarzem Schirme das Spaltbild nicht völlig verschwindet, sondern nur lichtschwach wird.

2) Lässt man das durch ein Prisma (oder zwei dicht hinter einander gestellte Prismen) gehende Licht eines hellleuchtenden Argandbrenners durch drei den brechenden Kanten parallele Spalte gehen, deren erster und letzter mehrere Meter von dem Prisma entfernt sind, während der zweite dicht hinter dem Prisma ist, so erscheint dieser, wenn man ihn durch den dritten Spalt betrachtet, brillant monochrom gefärbt. Verschiebt man, bei ungeänderter Stellung der übrigen Theile, die Lampe mit dem ersten Spalt, so ändert sich die Farbe, in der der zweite Spalt erscheint; benutzt man gleichzeitig zwei Lampen und zwei erste Spalte neben einander, so erhält man die Mischfarbe aus den den Orten der beiden ersten Spalten entsprechen-

den Spectralfarben. Eine grosse Entfernung der ersten Spalte vom Prisma oder den Prismen ist erforderlich, damit die den verschiedenen Farben entsprechenden Orte der ersten Spalten recht weit auseinander fallen, eine grosse Entfernung des dritten Spaltes, damit der zweite auch bei einiger Breite noch ziemlich einfarbig erscheint. Durch einen dicht hinter dem zweiten Spalte angebrachten Planspiegel lässt sich das Licht so reflectiren, dass der dritte Spalt nahe neben die ersten Spalte zu stehen kommt. (Zwei Convexlinsen von grosser Brennweite, dicht vor und hinter das Prismensystem gestellt, würden es ermöglichen, den zweiten Spalt wegzulassen und den ganzen sichtbaren Querschnitt des Prismensystems einfarbig zu sehen; solche Linsen standen mir aber nicht zu Gebote.) Zur Herstellung der ersten Spalte diente der aus beweglichen Stäbchen zusammengesetzte Schirm: die schwarzen Seiten der verticalen Stäbchen waren den benutzten zwei Prismen zugekehrt, einzelne in horizontale Lage gebrachte Stäbchen liessen die Spalte entstehen, vor welche Lampen gestellt wurden. Dicht hinter dem dritten Spalte befand sich das Objectiv eines Fernrohres, das zur Betrachtung des zweiten Spaltes diente. Indem man Schirm, Prismen, Spalte und Fernrohr gegen einander unverrückt erhielt und ausprobirte, an welchen Stellen des Schirmes der erste Spalt angebracht werden musste, damit der Funke eines vor den Spalt gestellten Delachanal und Mermet'schen Funkenröhrchens¹⁾ im Fernrohre in der charakteristischen Farbe von Lithium, Natrium, Thallium oder δ -Strontium sichtbar wurde, konnte man ermitteln, welchen Stellen im Spectrum die durch die Horizontallegung der einzelnen Stäbchen darstellbaren Spalten entsprachen. Da die Flamme des Argandbrenners nur sehr wenig violette Strahlen enthält, musste der erste Spalt für Violett sehr breit gemacht werden, was aber dem monochromatischen Charakter des erhaltenen Violetts keinen

1) C. R. LXXXI. p. 726.

merklichen Eintrag thut wegen der grossen Dispersion, die das Violett erleidet.

3) Drei Spectralapparate, jeder aus Prisma, Photographenobjectiv, Spalt und Concentrationslinse bestehend, werden dicht neben einander parallel und so aufgestellt, dass ein dickes, mittelst eines grossen Silbermann'schen Heliostaten horizontal reflectirtes Sonnenstrahlenbündel hinter den drei Concentrationslinsen vorbeistreicht; drei schmale Planspiegel, deren Höhe gleich der Höhe des Strahlenbündels und deren Breite ungefähr gleich dem dritten Theile seiner Breite ist, werfen auf jede der Concentrationslinsen ziemlich ein Drittheil des Strahlenbündels: die erhaltenen drei objectiven Spectra fallen auf einander und lassen sich durch schwache Drehung der Prismen beliebig gegen einander verschieben. Um die Mischfarbe aus drei (oder nach Verdeckung des einen Apparates aus zwei) Spectralfarben zu beobachten, fängt man das Licht auf dem schmalen Cartonstreifen auf; am besten ist es, wenn der dunkle Hintergrund ziemlich weit entfernt ist und man sich seitwärts so aufstellt, dass man den Cartonstreifen vor einem ganz unbeleuchteten Theile des Hintergrundes erblickt, weil selbst schwarzer Filz oder Sammt das darauf fallende Spectrum noch ziemlich deutlich erkennen lassen, wodurch Contrastwirkungen entstehen können. Um die Art der die Mischung zusammensetzenden Farben constatiren zu können, lässt man nach einander das Licht der einzelnen Apparate auf den Streifen fallen und hält jedesmal dicht hinter diesen ein grösseres Stück Carton, um die Fraunhofer'schen Linien sehen zu können.

4) Das von einem Apparate zur objectiven Projection kommende Strahlenbündel wird dicht hinter dem Prisma unter 90° reflectirt durch zwei über einander stehende, mit ihren horizontalen Kanten sich beinahe berührende verticale Planspiegel, deren einer um eine verticale, deren anderer um eine horizontale, der Axe des Strahlenbündels parallele, gegen den Spiegel um 45° geneigte Axe etwas drehbar ist. Stellt man die beiden Spiegel genau in eine

Ebene, so erzeugen beide nur ein Spectrum auf dem Schirm; durch ganz schwache Drehung des einen Spiegels um die horizontale Axe erhält man zwei Spectren, welche sich noch beinahe decken, von denen aber das eine oben, das andere unten etwas übergreift; durch Drehung des anderen Spiegels kann man die beiden Spectren in horizontaler Richtung gegen einander verschieben zur Erzeugung von Mischfarben, deren Zusammensetzung erkennbar ist an den oben und unten vorstehenden, den einzelnen Spectren angehörenden Farbenrändern. Wie bei der vorigen Methode empfiehlt es sich zur Vermeidung von Contrastwirkung, die Mischfarbe auf einem Cartonstreifen aufzufangen und nur zur Bestimmung der Einzelfarben ein grösseres Cartonblatt dicht hinter diesen Streifen zu halten.

Selbstverständlich wurden alle vier Arten der Farbmischung im Dunkelzimmer vorgenommen. Die ersten drei Methoden haben den gemeinschaftlichen Uebelstand, dass sich das Helligkeitsverhältniss der Einzelfarben nur variiren lässt durch Breiter- oder Schmalermachen der benutzten Theile des Spectrums, was bei der ersten Methode durch Regulirung der Breite der reflectirenden, weissen Schirmtheile geschieht, bei der zweiten und dritten durch Regulirung der Spalte, welche das Licht durchlassen. Dieser Misstand ist aber praktisch nicht erheblich, sobald man alle zu mischenden Theile des Spectrums im ganzen möglichst schmal nimmt, weil die zunächst beisammenliegenden Theile so geringe Farbenverschiedenheit zeigen, dass das Auge dieselbe nicht oder kaum zu erkennen vermag. Bei der vierten Methode kommen die zu mischenden Theile des Spectrums von demselben Spalte; man erreicht hier die Veränderung des Helligkeitsverhältnisses durch gemeinschaftliche Verschiebung der beiden Spiegel nach oben oder unten, so dass der eine oder der andere einen grösseren Theil des aus dem Prisma tretenden Strahlenbündels auffängt. Sollte dabei der erhaltene verticale Mischfarbentstreifen überall gleich gefärbt erscheinen, so müssten alle Punkte der Projectionslinse von

allen Punkten des Spaltes gleich viel Licht erhalten; bei dem benutzten Apparate war diese Forderung nicht ganz erfüllt, so dass der verticale Streifen in verschiedener Höhe etwas verschiedene Färbung zeigte.

§. 2. Nach der Helmholtz-Young'schen Theorie setzen sich alle Farbenempfindungen zusammen aus drei Empfindungen, denen dreierlei empfindende Theile des Sehapparates entsprechen; von diesen dreierlei Theilen ist jeder empfindlich für Licht von allen Wellenlängen, hat aber immer für eine Lichtart das Maximum von Empfindlichkeit, während alle anderen Lichtarten um so weniger reagiren, je verschiedener sie von dieser Lichtart sind. Die Erregbarkeitscurve (die Wellenlängen als Abscissen, die Erregbarkeitsgrade als Ordinaten dargestellt) zeigt für jede der drei Arten von farbenempfindenden Theilen ein Maximum und fällt von diesem nach beiden Seiten hin ab, wahrscheinlich anfangs rasch, weiterhin aber sehr langsam. Nach Hering sind auch dreierlei farbenempfindende Theile, resp. Substanzen vorhanden, eine für alle Lichtarten in gleichem Sinne erregbare Art mit ähnlicher Form der Erregbarkeitscurve; diese Sehsubstanz entspricht der Empfindung des Weiss und Schwarz und hat ihr Maximum im hellsten Theile des Spectrums, im Gelb. Eine zweite Substanz entspricht den Empfindungen von Blau und Gelb, wird durch blaues und gelbes Licht in entgegengesetzter Weise erregt und hat zwei nach entgegengesetzten Seiten der Abscissenaxe liegende Maxima in den diese Farben zeigenden Theilen des Spectrums; eine dritte Substanz entspricht den Empfindungen von Roth und Grün, wird durch rothes und grünes Licht in entgegengesetzter Weise erregt, durch violettes schwächer, aber in derselben Weise, wie durch rothes, ihre Empfindlichkeitscurve hat also ein Maximum im Roth, ein nach der entgegengesetzten Seite der Abscissenaxe liegendes im Grün, ein schwächeres wieder nach der ersten Seite liegendes im Violett. Die Empfindung des Weiss ist eine weit stärkere als die der Farben; gleichzeitige und gleich starke Einwirkungen von

Blau und Gelb, von Grün und Roth heben sich gegenseitig auf.

Unter den Gründen für diese Annahmen führt Hering an, dass das Weiss und die vier Grundfarben ihrer Natur nach einfache Empfindungen seien, die als nicht zusammengesetzt unmittelbar aufgefasst werden müssen, während Orange, Gelbgrün, Blaugrün, Violett unmittelbar als Mischfarben erkannt werden. Dagegen ist zunächst zu bemerken, dass die Fähigkeit, einfache und zusammengesetzte Empfindungen unmittelbar zu unterscheiden, gar nicht vorhanden zu sein braucht. Wohl jeder empfindet sehr deutlich die Unterschiede der Klangfarbe und nur wenige sind im Stande, unmittelbar die Zusammensetzung eines Klages aus Partialtönen wahrzunehmen, viele nur mit Zuhülfenahme von künstlichen Mitteln, fast alle nur nach anhaltender Uebung. Warum soll das Auge, in dem eine Sonderung der verschiedenen empfindenden Theile anatomisch noch gar nicht bekannt ist, ein Unterscheidungsvermögen besitzen müssen, das im Ohre trotz deutlicher räumlicher Sonderung der verschiedenen empfindenden Theile oft kaum vorhanden, oft erst mühsam auszubilden ist?

Die Annahme, dass ein empfindender Theil durch einen bestimmten Reiz am stärksten, durch andere Reize um so weniger erregt wird, je verschiedener sie von dem ersten sind, ist an sich weit einfacher, als die, dass auf eine Sehsubstanz alle Lichtarten in gleichem Sinne (dissimilirend) wirken, während auf eine zweite Substanz das grüne Licht gar nicht, die nach beiden Seiten liegenden Lichtarten in entgegengesetztem Sinne, auf eine dritte Substanz blaues und gelbes Licht gar nicht, das nach beiden Seiten liegende rothe und violette Licht in gleichem und das zwischen ihnen liegende grüne Licht in entgegengesetztem Sinne wirken.

Thatsachen sprechen aber gewichtiger, als blosser Erwägungen gegen die Hering'schen Annahmen. Nach Hering ist das Violett eine gemischte Empfindung von Blau und Roth. Der Versuch, durch Mischung von

spectralem Roth und Ultramarin etwas zu erhalten, was nur irgend an das spectrale Violett erinnert, gibt aber ein absolut negatives Resultat, man erhält immer nur Purpurgemische, bei Anwendung nicht gar zu verschiedener Intensität der beiden Einzelfarben ein ziemlich helles Rosa. Das spectrale Violett ist aus anderen Farben des Spectrums durchaus nicht mischbar, es ist eine einfache Farbe, obgleich es eine aus roth und blau gemischte Empfindung hervorrufen soll, was nach meinem und anderer Urtheile freilich kaum der Fall ist. Ferner soll nach Hering Roth und Grün gemischt Weiss geben, nicht Gelb. Nimmt man nicht Blaugrün, sondern das reinste Grün zwischen E und b , so erhält man nach der zweiten, dritten und vierten Methode auch mit dem äussersten Roth (zwischen B und A) durchaus nur Gelb, Gelbgrün oder Orange — die erste Methode gibt kein entscheidendes Resultat, weil wegen der geringen Sättigung das erhaltene Gelb nicht deutlich von Weiss unterscheidbar ist. Weiter muss nach Hering das Gemisch von gleich hellem Roth und Grün eine geringere Helligkeit geben, als die doppelte Helligkeit des Roth oder des Grün, weil die beiden Wirkungen auf die roth-grün empfindende Substanz sich aufheben und nur die beiden Wirkungen auf die weiss empfindende Substanz übrigbleiben sollen. Die dritte Methode mit dem Dreiprismenapparate ist zu einer Prüfung dieser Frage sehr geeignet. Man beleuchtet den verticalen Cartonstreifen mittelst des einen Prismas mit grünem, mittelst des zweiten Prismas mit rothem Lichte und regulirt die Spaltbreiten so, dass man ein von Gelbgrün und Orange gleich weit entferntes Gelb erhält. Dann verdeckt man das zweite Prisma, wirft mittelst des dritten rothes Licht auf den vom ersten Prisma grün beleuchteten Streifen und regulirt die Breite des dritten Spaltes so, dass wieder dasselbe Gelb entsteht, wie vorher. Je nachdem man jetzt das erste oder eines der beiden anderen Prismen verdeckt, wird der Cartonstreif zweimal roth oder roth und grün beleuchtet: das aus Roth und

Grün erhaltene Gelb ist durchaus nicht weniger hell, als das doppelte Roth. Stellt man ein Prisma auf Roth, die beiden anderen auf Grün ein, so zeigt sich ebenso, dass das Gelb nicht weniger hell ist, als das doppelte Grün.

Dem gegen die Mischung von Gelb aus spectralem Roth und Grün erhobenen Einwände, dass das spectrale Roth nicht rein (gesättigt) sei, sondern viel Gelb enthalte, kann ich eine Berechtigung nicht zugestehen, da eine objectiv gesättigtere Farbe, als eine Spectralfarbe ein Umding ist; dass subjectiv eine gesättigtere Rothempfindung existiren muss, als die des spectralen Roth, ist zweifellos; ebenso gewiss erhält man aber durch Zumischen von etwas spectralem Cyan oder Ultramarin zu Roth nicht (wie nach Hering durch Aufhebung des beigemengten Gelb geschehen müsste) eine gesättigtere, sondern eine weniger gesättigte, dem Purpur sich nähernde Farbe. (Das reinste Roth im Spectrum liegt nicht einmal an der äussersten Grenze, die ja auch Listing als Braun bezeichnet; — durch die Annahme, dass die Erregbarkeitscurven für die drei Helmholtz-Young'schen Grundfarben in grösserem Abstände von ihrem Maximum nur sehr langsam fallen, erklärt sich dieses Braun ebenso befriedigend, wie das Lavendelgrau am brechbareren Ende des Spectrums).

§. 3. Nach Hering soll Rothblindheit und Grünblindheit nur zusammen vorkommen und dürfte, wenn meine Auffassung die richtige ist, auch Violett-(Blau-)blindheit wohl nur mit Gelbblindheit zusammen existiren. Stilling's Versuche an Farbenblinden mittelst der Contrastfarbe der farbigen Schatten¹⁾ können als Beweis hierfür nicht gelten. Stilling's Angaben sind in hohem Grade ungenau, er führt beispielsweise die Wahrnehmung der (zwischen *B* und *C* liegenden) Lithionlinie als Beweis für das unverkürzte Sehen des Spectrums an und behauptet, dass farbige Schatten auch auf einer nur von

1) Beiträge zur Lehre von den Farbenempfindungen. Stuttgart 1875.

einer farbigen Lichtquelle erleuchteten Fläche entstehen sollen, was nur durch ganz ungenügenden Ausschluss anderen Lichtes, vielleicht des von der Lampe neben einem gefärbten Glase vorbei auf die Umgebung gelangten und von dieser reflectirten, zu erklären ist. Der Schluss, dass eine von einem Farbenblinden immer mit Bestimmtheit erkannte und von ihm normal benannte Farbe ihm den normalen Eindruck macht, ist in vielen Fällen anfechtbar, wie sich gelegentlich noch zeigen wird.

Den Unterschied zwischen Roth- und Grünblindheit leugnen zu wollen, geht nur an, wenn man den vielfach beobachteten Umstand ignorirt, dass der Rothblinde helles Roth mit dunkelm Grün, der Grünblinde helles Grün mit dunkelm Roth verwechselt. Wenn beide das Spectrum in eine gelbe und eine blaue Hälfte theilen, so sehen sie dasselbe weder gleich, noch entspricht ihr Blau und Gelb dem normalen. Ich hatte Gelegenheit, zwei hochgradig Farbenblinde verschiedener Art zu untersuchen, bei denen sich die Unterschiede auf das deutlichste zeigten.

L. Herr F., Maschinenbauingenieur, 26 Jahre alt, ist seit frühester Jugend farbenblind. (Beiläufig sei bemerkt, dass die Mutter und die Schwestern volle Farbenempfindlichkeit besitzen, während ein Vetter, der denselben Grossvater mütterlicherseits hatte, gleichfalls farbenblind ist; ob der Grossvater volle Farbenempfindlichkeit hatte, ist nicht bekannt.) F. ist von der vielen Farbenblinden eigenen Befangenheit vollkommen frei, sehr klar und objectiv in seinen Angaben, hütet sich bei Aussagen über seine Empfindungen in bewusster Weise vor jedem Einflusse der Reflexion, so dass er von Dingen, deren Farbenbenennung er genau kennt, doch seine von den normalen differirenden Anschauungen ganz bestimmt angibt etc. Er besitzt grosse Sehschärfe, ein vollständiges Accommodationsvermögen von unendlicher Entfernung bis auf sehr geringe Distanzen (weit unter der normalen Sehweite) und wird durch sehr grelles Licht auffällig wenig belästigt. Die Prüfung mit dem Augenspiegel, welche Herr Dr. Fränkel vorzunehmen

die Güte hatte, ergab normale Beschaffenheit (Andeutung von Hypermetropie), etwas dunkle Pigmentirung (F. ist dunkelbrünett); die Pupille ist eng. Eine merkliche Verschiedenheit beider Augen war in keiner Weise zu constatiren.

Bei Vorlegung mit Zinnober, Chromgelb, Schweinfurter Grün und Ultramarin gefärbter Papiere wurden die ersten zwei Pigmente und das letzte sofort als Roth, Gelb und Blau erkannt, vom Schweinfurter Grün wurde ausgesagt, dass es vollkommen grau erscheine, etwas dunkler, als die (graue) Pappe, auf welche die Papiere aufgeklebt waren, dass es aber wahrscheinlich grün sei, weil nach der Aehnlichkeit mit den anderen Papieren auch hier ein farbiges Pigment zu vermuthen sei. Auf Befragen, welches der vier Pigmente dem Grün der Vegetation am meisten ähnele, wurde sofort und mit Bestimmtheit das Chromgelb bezeichnet. F. weiss genau, dass ihm Grün, Hellpurpur (Rosa) und Grau gleichen Eindruck machen; die Farben 38 $q-s$ (das sogenannte Blaugrüngrau, vom reinen Grau nur wenig verschieden) und 25 $q-s$ (Purpur der Radde'schen Farbenscala¹⁾) sind für ihn absolut identisch. Er ist sich ferner bewusst, dass ihm Roth und Gelb keinen specifisch verschiedenen Eindruck machen und für ihn wohl nur Unterschiede der Sättigung sind. Die Lithionflamme des Bunsenbrenners nannte er roth, die Natronflamme gelb, die Thalliumflamme farblos, die drei entsprechenden Linien im Spectroskop gleichzeitig gesehen erschienen ihm gleich gefärbt, nur verschieden hell, er war im Zweifel, ob er sie roth oder gelb nennen sollte. Die Farbe glühend aus dem Ofen gezogener Kohlen und oxydfreien Kupfers war er geneigt, gelb zu nennen. Die grüne Fluorescenz einer verdünnten wässerigen Eosinlösung und die ziegelrothe einer verdünnten Naphtalinrothlösung erschienen ihm gleichmässig gelb.

1) Internationale Farbenscala, Hamburg, Stenochromatische Anstalt von O. Radde.

Im objectiven Spectrum erkannte er noch ganz sicher die äussersten für das normale Auge erkennbaren Grenzen, das Roth (*C* bis *B*) bezeichnete er als die für ihn schönste Farbe, als weitaus schönstes Blau bezeichnete er das Violett zwischen *G* und der Grenze des Spectrums. Nach der Mitte des Spectrums nahmen Blau und Roth für ihn erheblich an Schönheit und Reinheit ab und waren getrennt durch eine ganz schmale graue Zone, welche zwischen *E* und *b*, etwas näher an *b* lag; diese Zone isolirt, bezeichnete er als vollkommen weiss. Das nach der ersten Methode aus allen Spectralfarben mit Ausnahme von Grün gemischte Hellpurpur erschien ihm weiss, aus spectralem Roth und Violett liessen sich nach der zweiten und vierten Methode (der Apparat für die dritte war zur Zeit der Versuche noch nicht fertig) alle Farben des Spectrums mischen. Gelb liess sich mischen aus spectralem Roth und aus Weiss (durch Projection eines mässig hellen Sonnenbildes auf den rothen Theil des objectiven Spectrums) und aus spectralem Roth mit wenig spectralem Violett. Das dem Grün complementäre, mit ihm und mit Grau gleich erscheinende Purpur lässt sich auch herstellen durch Mischung verdünnter Lösungen von Fuchsin und Kaliumpermanganat (das Gemisch zersetzt sich natürlich bald). Für die diesem neutralen Purpur nahe liegenden Töne ist ein ausserordentlich feines Unterscheidungsvermögen vorhanden; der geringste, für das normale Auge kaum wahrnehmbare Ueberschuss des einen oder des anderen Bestandtheils liess das Gemisch sofort roth oder blau erscheinen.

F., der ein lebhaftes Interesse an den in Rede stehenden Fragen hatte, erprobte die Wirkung des Santonins. Ein halbes Gramm santoninsaures Natron wurde gegen $\frac{1}{2}$ 5 Uhr Nachmittags an einem Junitage (mit leichtbedecktem Himmel) eingenommen. Nach etwa 10 Minuten wurde beim Schliessen des zuvor dem Tageslicht ausgesetzten Auges schönes Blau (nach F.'s Benennung, also zweifellos Violett) als Contrastfarbe gesehen, bald danach erschien

dieses Blau auch auf schwarzem Tuch und Sammt und zwar zuerst an der Peripherie des Gesichtsfeldes, allmählich auch bis zum Centrum sich erstreckend; dunkelblauviolette Seidenzeug erschien schwarz. Nach etwa 20 Minuten, nachdem ganz kurze Zeit etwas Herzbeklemmung fühlbar gewesen war und sich ein lebhaftes Gefühl von Trockenheit im Munde eingestellt hatte, trat deutliches Gelbsehen ein bei Betrachtung mattgefärbter Objecte, während die meisten grellfarbigen Pigmente noch ganz, Ultramarin noch beinahe so gesehen wurden, wie im normalen Zustande. Im Dunkelzimmer war weder auf den schwarzen Filzrouleaux noch beim Schliessen des Auges das Contrastblau wahrzunehmen; eine mit Gaslicht beleuchtete weisse Wand erschien lebhaft gelb, ein darauf fallender, ziemlich matter Schatten brillant blau. Im Spectrum wurden die äussersten Grenzen noch wahrgenommen, die ganze von der neutralen Zone nach der brechbareren Seite liegende Hälfte aber sehr matt. Die Sichtbarkeit dieser Hälfte nahm allmählich ab, etwa eine Stunde nach dem Einnehmen des Santoninpräparates war nur noch die weniger brechbare Hälfte des Spectrums sichtbar und erschien, nachdem das Auge ausgeruht hatte, überall roth; bei längerem Betrachten verschwand der Farbeneindruck beinahe, dafür trat an der rothen Grenze des Spectrums Blau als Contrastfarbe auf. Der durch eine grosse Convexlinse zu einem kleinen, sehr hellen Flecken concentrirte blauviolette Theil des Spectrums wurde noch blau gesehen. Bei Rückkehr in das Tageslicht erschienen auch jetzt noch grellfarbige Objecte ziemlich wie im normalen Zustande, mattgefärbte gelb; die durch Abhaltung des Luftzutritts leuchtend gemachte Flamme des Bunsenbrenners erschien roth. Da keine Aenderung des Zustandes im Laufe der zweiten Stunde wahrzunehmen und die disponible Zeit etwas knapp war, wurden die eigentlichen Versuche unterbrochen. Nach anderen Tages gemachter Mittheilung hat die Violettblindheit in vielleicht noch etwas verstärktem Maasse bis zum Schlafengehen gedauert; Flamme und

Milchglasglocke der Petroleumlampe, welche F. für gewöhnlich ganz weiss, eher bläulich als gelb sieht, erschienen dunkel rothgelb, wie eine qualmende Terpentinflamme, der mittlerweile blau gewordene Himmel erschien um 10 Uhr gelb wie der Westhimmel nach Sonnenuntergang. Am Abend war lebhaft Unruhe, welche das Arbeiten und sogar das Ruhigsitzen unmöglich machte, ein sehr unangenehmes Gefühl in den Füssen und Fingerspitzen und Kopfschmerz eingetreten. Beim Erwachen am anderen Morgen (4 Uhr) war das Befinden normal ohne jedes unangenehme Nachgefühl, die Farbenwahrnehmung wieder wie gewöhnlich.

II. Z., 16 Jahre alt, Realschüler, ist von klein auf farbenblind. Ein älterer Bruder hat normalen Farbensinn, ein noch älterer, verstorbener, war gleichfalls farbenblind, ebenso der Grossvater mütterlicherseits, Eltern und Schwestern haben volle Farbenempfindlichkeit. Die ophthalmoskopische Untersuchung durch Hrn. Dr. Fränkel ergab beiderseits Myopie von $\frac{1}{4}$, sonst aber durchaus nichts bemerkenswerthes.

Z. ist ziemlich befangen, zögernd in seinen Angaben, sein Zustand ist ihm sichtlich unangenehm und er bemüht sich anscheinend, ebenso viel sehen zu wollen, wie normal Sehende. Von Zinnober, Chromgelb, Schweinfurter Grün und Ultramarin bezeichnete er die Farbe des zweiten und vierten Pigmentes sofort normal, während er die beiden anderen gar nicht benannte. Als der Farbe des Chlorophylls am nächsten kommend, bezeichnete er von diesen vier Farben mit Bestimmtheit das Schweinfurter Grün; dieses erschien ihm bedeutend heller, als der Zinnober. Im Spectroskop mit sehr breitem Spalt (scheinbare Breite im Fernrohr circa 6 Mm.) erkannte er die rothe Lithionlinie nur, wenn sie lebhaft war und die Natronlinie äusserst schwach leuchtete oder sich nicht im Gesichtsfeld befand; bei sehr grosser Helligkeit erschien ihm die Lithionlinie gelb, sonst grau. Das objective Spectrum wurde am violetten Ende bis zur äussersten Grenze, am rothen wenig ver-

kürzt, im ganzen Orange und Roth aber sehr matt gesehen. Die minder brechbare Hälfte wurde gelb, die stärker brechbare blau genannt, die farblose Grenze lag im etwas bläulichen Grün, etwa ein Viertel des Abstandes von b nach F zu. Die lichtstärkste Stelle war im Gelbgrün, als schönstes Blau wurde das Violett bezeichnet. Aus spectrumalem Grün (zwischen E und b) und spectrumalem Violett gemischtes Blaugrün erschien bei richtigem Verhältniss der Einzelfarben weiss; auch hier zeigte sich grosse Empfindlichkeit für feine Aenderungen der Farbe; der geringste Ueberschuss an Violett oder Grün machte das Gemisch blau oder gelb erscheinen. Spectrales Roth, einem Farbungemisch zugesetzt, brachte den Eindruck grösserer Helligkeit, aber fast gar keine Farbenänderung hervor; ein Gemisch von Violett mit so viel Roth, dass es dem normalen Auge als lebhaftes, etwas nach Purpur zielendes Roth erschien, wurde mit grosser Sicherheit als Blau bezeichnet.

§. 4. Meiner Meinung nach sind die mitgetheilten Beobachtungen für jeden, der ganz unbefangen versucht, sie nach der Drei- und nach der Viergrundfarbenhypothese aufzufassen, mit der ersteren so viel besser in Uebereinstimmung, als mit der letzteren, dass eine weitere Darlegung als überflüssig erscheinen kann. Es ist aber die Vierfarbenhypothese neuerdings so lebhaft vertheidigt, die Dreifarbenhypothese so falsch aufgefasst worden, dass eine ausführlichere Besprechung wohl nicht ohne Zweck ist; natürlich kann es mir nicht in den Sinn kommen, alle vorgebrachten, zum Theil ganz unverständlichen Einwürfe¹⁾ widerlegen zu wollen.

1) Was soll es z. B. heissen, wenn Stilling (p. 37 seiner Abhandlung) sagt: „Unter Roth muss man nicht das Gelbroth des Sonnenspectrum, sondern das tiefe, reine, nicht ins Blau spielende Purpur der Lithionlinie begreifen?“ sieht er im Sonnenspectrum bei $\lambda = 670.6$ vielleicht etwas anders, als das Roth der Lithiumlinie? Ist Weiss ein nicht ins Schwarze spielendes Grau?

Welche, weder mit Helmholtz-Young, noch mit Hering

Das sowohl Rothblinde als Grünblinde das Roth und Grün farbiger Körper bei passender Helligkeit und Zusammensetzung verwechseln können. ist leicht erklärlich: dem Rothblinden macht das Roth fast gar keinen Eindruck, er wird rothe Objecte so sehen, wie graue und die seinem neutralen Blaugrün entsprechend gefärbten — infolge einer gleich starken Erregung seiner beiden Hauptempfindungen Grün und Violett; spectrales Grün, das für ihn lebhaft Gelbgrün ist, wird er mit spectrumalem Roth, das ihm einen schwachen graugelben Eindruck macht, nicht verwechseln. Der Grünblinde, dem spectrales Roth lebhaft gefärbt, spectrales Grün ganz anders, nämlich grau erscheint, wird die seinem neutralen Purpur gleich gefärbten, nahezu rothen Objecte ebenso sehen, wie Grau und Grün. Da die fehlenden Empfindungen Roth und Grün nahezu complementär sind, so werden die Unterschiede der einzelnen Farben in den von den beiden Farbenblinden verwechselten Farbenpaaren dem normalen Auge viel auffälliger sein, als die Unterschiede zwischen dem vom Rothblinden und dem vom Grünblinden verwechselten Farbenpaare — das normale Auge findet den Unterschied zwischen Roth und Blaugrün oder zwischen Purpur und Grün viel auffälliger, als den zwischen Roth und Purpur oder zwischen Blaugrün und Grün — daher die Ansicht, dass der Rothblinde und Grünblinde dieselben Verwechselungen machen und gar nicht verschieden sein sollen. Das Chlorophyll, dessen objectiv ziemlich starkes Gelbroth dem stärkeren Grün gegenüber für das normale Auge ganz zurücktritt, erscheint dem Rothblinden reiner grün, als es ist, dem Grünblinden roth oder gelb.

übereinstimmende Vorstellung vom Verlauf der Erregbarkeitscurven soll man sich machen, um mit Stilling anzunehmen (p. 35), dass der nach ihm Rothgrünblinde (thatsächlich Rothblinde) im grünen Theile des Spectrums einen schwarzen Strich sehen müsse und nur mangelnde Intelligenz und das Fehlen einer Scala die Constatirung dieser Thatrache verhindert habe? Eine Unterbrechung des Spectrums würde wohl auch dem Ungeübtesten sofort auffallen.

Aus den Angaben farbenblind Geborener würde man durchaus nicht schliessen können, dass sie Gelb als Gelb sehen; alle lebhaft gelben Pigmente geben ein Spectrum, das durch Mangel an Violett und Blau charakterisirt ist; das Licht aller gelben Pigmente wird also im roth- und im grünblinden, wie im normalen Auge eine sehr schwache Violettempfindung und ausserdem mässige Grünempfindung oder Rothempfindung, bez. Roth- und Grünempfindung veranlassen, der absolut Rothblinde würde gelbe Pigmente immer nicht ganz gesättigt grün, der absolut Grünblinde würde sie immer nicht ganz gesättigt roth sehen, und da der Rothblinde das Grün im Spectrum gelb nennt und der Grünblinde das ungesättigte Roth (Roth mit Weiss oder Purpurroth, d. h. Roth mit wenig Violett) wie das Gelb im Spectrum sieht, so würden beide gelbe Pigmente als gelb bezeichnen, auch wenn bei ihnen für die fehlende Farbe gar keine Empfindlichkeit vorhanden wäre; überdies würde die grosse Empfindlichkeit des Auges für die gelben Strahlen das Erkennen des Gelb als vom Grün, beziehentlich vom Roth verschieden auch dem Farbenblinden einigermaassen ermöglichen.

Die Aussagen von Individuen mit erworbener Farbenblindheit und die Beobachtungen an der farbenblinden Peripherie des normalen Auges machen es aber wahrscheinlich, dass alle Farbenblinden das Gelb wirklich gelb sehen. Schon Leber¹⁾ hat gezeigt, dass sich dieses Verhalten sehr wohl nach der Dreifarbenhypothese erklären lässt; man muss nur annehmen, dass das Wesen der Farbenblindheit nicht in einem gänzlichen Fehlen der Empfindlichkeit für eine der drei Grundfarben, sondern in einem geänderten Verlaufe der Erregbarkeitscurve besteht. Die Abweichung vom normalen Verlaufe ist wahrscheinlich relativ bedeutender in dem höchsten Theile, als in den niedrigeren Theilen der Curve, keineswegs aber in

1) Ueber die Theorie der Farbenblindheit etc. Zehender, Monatsberichte. XI. 467. 1873.

allen Fällen die gleiche; beispielsweise ist bei dem von mir untersuchten Grünblinden die neutrale Stelle des Spectrums zweifellos eine etwas andere (mehr nach dem rothen Ende gelegene), als bei den von Preyer und von Burckhardt¹⁾ untersuchten Grünblinden.

(Beiläufig sei hier bemerkt, dass der Zustand der peripherischen Theile des Auges, soweit ich nach einigen Versuchen an mir und anderen urtheilen kann, keineswegs bloss Rothblindheit, sondern ebenso sehr oder mehr noch Grünblindheit ist, so dass der Einwurf, es müsse an der Peripherie des Gesichtsfeldes nicht Grün als Gelb, sondern Gelb als Grün empfunden werden, hinfällig wird. Mehrfache Beobachtungen haben mir übrigens ergeben, dass nur solche Pigmente, die neben Grün viel Gelb enthalten, peripherisch gelb gesehen werden; ein ziemlich gesättigt aussehendes Schweinfurter Grün geht bei der Bewegung nach dem Rande des Gesichtsfeldes ohne jede gelbe Nuance einfach in Grau über.

Vollständige Versuchsreihen über peripherische Farbenblindheit sind von mir nicht angestellt worden, weil sie, um sichere Resultate zu geben, ausserordentlich umständlich werden müssten wegen der vielen einwirkenden Umstände: Grösse des Farbenfeldes, Helligkeit des Farbenfeldes und seiner Umgebung (beides schwer gleich zu erhalten in verschiedenem Abstände von der Sehaxe), Ruhe oder Bewegung des farbigen Feldes, Verschiebung des farbigen Feldes bei gleichbleibender Visirrichtung oder Veränderung der Visirrichtung bei gleichbleibender Lage des farbigen Feldes etc.).

§. 5. Während ich nach dem Vorstehenden die Annahme von drei Grundfarben und ihre Ergänzung zu Weiss der Hering'schen Annahme zweier farbigen Empfindungsreihen mit paarweise antagonistischen Farben und einer dritten schwarzweissen Empfindungsreihe vorziehen muss, kann ich andererseits nicht umhin, dem, was Hering

1) Burckhardt, Ueber Farbenblindheit. Basler Verh. V. 565.

in den ersten fünf Mittheilungen (l. c. §. 1—37) anführt, im wesentlichen zuzustimmen. Wenn ich demgemäss im Folgenden versuchen will, die Dreifarbenhypothese mit der Dissimilations- und Assimilationstheorie in Einklang zu bringen, so begeben sich mich freilich von dem Boden der Thatsachen auf ein ungewisses und mir überdies fremdes Gebiet; ich lege deshalb dem Folgenden nur den Werth einer subjectiven Meinung bei und werde jede von berufenerer Seite kommende Correctur meiner Ansicht gern acceptiren. Meine Annahmen sind im wesentlichen folgende:

1) Jeder Gesichtsempfindung entspricht eine chemische Veränderung im Sehapparate.

2) Im ungereizten Sehapparate müssen chemische Veränderungen in entgegengesetztem Sinne, Dissimilation und Assimilation gleichzeitig und in durchschnittlich gleicher Stärke vorgehen; die Empfindung des Eigenlichtes erfordert die Annahme einer chemischen Veränderung, die Erhaltung des nahezu stationären Zustandes des Sehapparates erfordert die Annahme der gleichzeitigen entgegengesetzten Aenderung.

3) Die Reizung durch Licht bewirkt in den gereizten Theilen eine verstärkte Dissimilation, die Dissimilation wird als Helligkeit, die Assimilation als Dunkelheit empfunden. (Die Annahme, dass der Lichtreiz eine Dissimilation bewirkt, ist willkürlich, die entgegengesetzte würde a priori ebenso zulässig sein und consequent durchgeführt ganz analoge Resultate geben.)

4) Die Stärke einer Empfindung von Hell oder Dunkel ist nicht nur bedingt durch die Stärke oder Schwäche des Lichtreizes, sondern auch durch die Erregbarkeit der gereizten Theile des Sehapparates und diese ist abhängig von der Zufuhr, Anhäufung oder Erschöpfung des Dissimilations- und Assimilationsmaterials.

5) Die in den gereizten Theilen des Sehap-

parates hervorgerufene Helligkeitsempfindung nimmt bei Fortdauer des Reizes rasch an Intensität ab, weil infolge des Verbrauchs an dissimilirbarem Material die Dissimilation abnimmt und gleichzeitig (wohl infolge verstärkter Zufuhr) die Assimilation wächst.

6) Die Reizung eines Theiles des Sehapparates durch Licht bewirkt in den benachbarten Theilen zunächst erhöhte Assimilation infolge verstärkter Zufuhr von Assimilationsmaterial zu den gereizten und den benachbarten Theilen, letztere erscheinen wegen der erhöhten Assimilation verdunkelt: Contrast.

7) Bei Fortdauer des Reizes wird diese erhöhte Assimilation in den benachbarten Theilen durch Vermehrung des assimilirten (dissimilirbaren) und vielleicht auch durch Erschöpfung des überhaupt disponibeln assimilirbaren Materiales schliesslich zu einer Verminderung der Assimilation und einer Verstärkung der Dissimilation, also zu einer Helligkeitsempfindung führen: Lichtinduction.

Es bedarf nicht der Erwähnung, dass diese sieben Punkte schlechtweg von Hering entlehnt sind; ich habe sie nur aufgeführt, um meine Uebereinstimmung mit dem, was Hering in Bezug auf die Empfindung von Hell und Dunkel annimmt, ausdrücklich zu constatiren.

8) Dreierlei verschiedene Dissimilationen entsprechen den Empfindungen von Roth, Grün und Violett, die dreierlei entsprechenden Assimilationen werden nicht in verschiedener Weise, sondern alle nur als Dunkel empfunden. Die Annahme, dass die drei Dissimilationen verschieden, die drei Assimilationen aber gleichmässig empfunden werden, erscheint vielleicht etwas gezwungen, aber wohl kaum in höherem Grade, als die complicirte Annahme Hering's über das Verhalten seiner drei Sehsubstanzen, für deren

eine nur Dissimulationsreize existiren, während es für die beiden anderen auch Assimilationsreize gibt. Man könnte vielleicht durch besondere Annahmen über die Assimilationsvorgänge eine Erklärung der gleichmässigen Dunkelempfindung versuchen, ich glaubte aber dazu mich nicht berufen und die Zeit noch nicht gekommen; vielleicht wird die Fortsetzung der Boll'schen Untersuchungen Material für einen weiteren Ausbau dieser Hypothese an die Hand geben.

9) Roth, grünes, violettes Licht bewirken am stärksten die resp. der Rothempfindung, Grünempfindung, Violettempfindung entsprechende Dissimilation, neben schwächerer Dissimilation der beiden anderen Arten. Weiter auszuführen, wie sich andere Lichtarten verhalten müssen, würde ganz überflüssig sein, da es sich nach der Helmholtz-Young'schen Theorie ganz von selbst ergibt.

10) Finden die dreierlei Dissimilationen (und die entsprechenden Assimilationen) in einem bestimmten Mengenverhältniss statt, so resultirt die Empfindung des Weiss. Auch hier könnte man vielleicht durch speciellere Annahmen über die Natur des der Lichtempfindung entsprechenden Stoffwechsels eine Erklärung geben wollen, ich will aber eine solche nicht versuchen. Dagegen soll nochmals hervorgehoben werden, dass ich den Einwand Hering's, das Weiss sei eine einfache Empfindung, nicht als durchschlagend anerkennen kann. So wenig man dem aus spectralem Roth und spectralem Grün gemischten Gelb das mindeste von den in ihm enthaltenen Farben anzusehen vermag, so wenig braucht man die drei Bestandtheile im Weiss unmittelbar zu erkennen. Im Orange soll man nach Hering das Roth und Gelb zugleich sehen; man muss zweifellos zugeben, dass man das Orange als eine zwischen Roth und Gelb liegende Empfindung erkennt, kann aber füglich auch behaupten, dass man darin weder das Roth noch das Gelb sieht; im spectralen Violett soll man nach Hering das

Blau und Roth zugleich sehen, die thatsächlich darin gar nicht enthalten sind, an die es vielleicht erinnert, aus denen es sich aber nicht mischen lässt — kurz, unser Bewusstsein gibt uns über die einfache oder zusammengesetzte Natur einer Gesichtsempfindung überhaupt keinen Aufschluss. Hering begründet die Annahme einer besonderen, die Empfindung des Weiss vermittelnden und noch dazu vorwiegenden Sehsubstanz auch noch dadurch, dass nach ihm in jeder farbigen Empfindung etwas Weissliches oder Schwärzliches zu erkennen sein soll; bringt man bei einem für objective Projection zusammengestellten Spectralapparate, in den aber nur schwaches Licht fällt (etwa anstatt des Sonnenlichtes diffuses Tageslicht oder anstatt des electricischen Lichtes das Licht einer Kerzenflamme), das Auge an die Stelle des auffangenden Schirmes, so erblickt man das Prisma in einem monochromatischen Lichte, das viel zu brillant ist, um an irgend etwas Schwärzliches und viel zu gesättigt, um an etwas Weissliches zu erinnern. Mit der Annahme, dass mit jeder lichtstarken Farbenempfindung viel Weiss vermischt sei, verträgt es sich auch nicht, dass eine ganz geringfügige Zumischung von Weiss oder von der Complementärfarbe zu einer Farbe die Sättigung derselben so ausserordentlich herabsetzt, wie es erfahrungsmässig der Fall ist.

11) Die unter 5, 6 und 7 aufgeführten Veränderungen der Erregbarkeit des Sehapparates finden, wenn der Reiz die dreierlei Dissimilationen in ungleichem Grade bewirkt, für die dreierlei Grundempfindungen ebenfalls in ungleichem Grade statt; herrscht von den durch den Reiz bewirkten Dissimilationen die eine vor; ist also eine der drei Grundfarbenempfindungen vorwiegend, so nimmt in den gereizten Theilen die Erregbarkeit für diese Empfindung ab, in den benachbarten Theilen wird zunächst die entsprechende Assimilation, dann die gleichartige Dissi-

milation vorwiegen, d. h. es wird sich erst der Contrast, dann die Induction bemerklich machen Die Abnahme der Erregbarkeit für die in einem farbigen Lichte vorherrschende Grundfarbe lässt das fixirte Farbfeld immer weniger gesättigt erscheinen; ist die Grundfarbe nahezu allein vorhanden, so nähert sich die Empfindung bei fortgesetztem Fixiren dem Schwarz, sind die anderen Grundfarben noch merklich mit vorhanden, so nähert sich die Empfindung dem Grau. Ist die Umgebung des fixirten farbigen Feldes sehr dunkel (schwarzes Pigment), so ist vom simultanen Contrast nichts zu sehen, ist aber die Umgebung grau, so tritt die durch die Assimilation verdunkelte Grundfarbe zurück und die der ungeänderten Dissimilation der beiden anderen Grundfarben entsprechende Empfindung der Complementärfarbe kommt zur Geltung. Der Umstand, dass der simultane Farbencontrast nur auf nicht ganz schwarzen Flächen merkbar wird, erklärt sich in ganz befriedigender Weise durch die Annahme, dass die in der Umgebung der gereizten Theile erhöhte Assimilation nur eine Verdunkelung der entsprechenden Farbenempfindung bewirkt, während nach Hering auch auf schwarzem Grunde, und auf diesem wohl am meisten, die Empfindung der Gegenfarbe auftreten müsste. Auch die allgemein anerkannte und meist in ziemlich gekünstelter Weise erklärte Thatsache, dass wenig gesättigte Farben auf grauem Grunde zur Hervorufung des simultanen Contrastes weit geeigneter sind, als lebhaftere, gesättigte Farben, findet nach der gemachten Annahme ihre sehr einfache Erklärung darin, dass ein zu starkes Vorwiegen eines Farbenreizes geeignet ist, entweder anstatt des Contrastes geradezu die Induction oder wenigstens einen zwischen beiden nahezu in der Mitte liegenden, neutralen Zustand hervorzurufen.

Es bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung, wie das, was hier vom Vorwiegen einer Grundfarbe in einer Farbenempfindung gesagt ist, *mutatis mutandis* auf das Zurücktreten einer Grundfarbe oder ganz allgemein auf ein

verschiedenes Mengenverhältniss der drei Grundfarben zu übertragen ist.

Die complementären Nachbilder und der von Hering als entscheidend angeführte Versuch¹⁾ des Umkehrens einer Farbe in ihre Complementärfarbe erklären sich nach den gemachten Annahmen ganz ebenso gut, wenn nicht besser, als nach Hering. Insbesondere ist nach meiner Annahme, dass die Contrastfarbe nur durch das Zurücktreten der dem Farbenreiz entsprechenden Empfindung in den benachbarten Theilen, nicht durch wirkliches Hervorrufen der Gegenfarbe entsteht, wohl leichter einzusehen, warum das Nachbild des fixirten, schmalen grünen Streifens zwischen grossen rothen Feldern deutlich roth beim Betrachten einer grauen Fläche, kaum oder gar nicht wahrnehmbar beim Betrachten einer schwarzen Fläche ist.

(Bringt man auf dem schmalen grünen Streifen zwischen den rothen Feldern kleine hell- und dunkelgraue Flecken an, so lässt sich an diesen die Wirkung der Induction sehr schön beobachten; während bei fortgesetztem Fixiren der grüne Streif fast ganz farblos grau wird und die rothen Felder immer schmutziger roth werden, nehmen die grauen Fleckchen eine immer deutlicher rothe Farbe an.)

Zum Schlusse sei noch ein Demonstrationsversuch angegeben für die Mischung aller Farben des Spectrums aus drei Grundfarben. Indem man den verticalen Spalt eines Projectionsspectralapparates oben breit und unten ganz spitz auslaufend oder umgekehrt oder endlich in der Mitte breit und nach oben und unten spitz auslaufend macht, erhält man ein Spectrum, das oben lichtstark ist und nach unten bis zur Unsichtbarkeit abnimmt oder unten lichtstark ist und nach oben an Helligkeit abnimmt, oder endlich in der Mitte lichtstark ist und nach oben und unten zu schwächer wird. Projicirt man nun auf die obere Hälfte eines schmalen verticalen Streifs von weissem

1) l. c. LXX. §. 47. p. 199.

Carton vor dunkelm Hintergrunde den rothen, etwa der Linie *B* entsprechenden Theil eines von oben nach unten abnehmenden Spectrums, so dass der Streif oben lebhaft roth erscheint, während in der Mitte der Höhe das Roth unmerklich wird, ferner auf die untere Hälfte des Cartonstreifs den violetten (zwischen *G* und *H* gelegenen) Theil eines zweiten Spectrums, das den untersten Theil des Streifens lebhaft, die Mitte kaum noch merkbar violett beleuchtet und endlich auf den mittleren Theil des Streifs den grünen (zwischen *E* und *b* gelegenen) Theil eines dritten, in der Mitte hellen, nach oben und unten abnehmenden Spectrums, so erhält man auf dem Cartonstreif ein künstliches verticales Spectrum, dessen Farben mit denen des natürlichen völlig übereinstimmen.

Der Einfachheit wegen wird man die drei Spalte geradlinig begrenzt (dreieckig) machen; wollte man die räumliche Vertheilung der Farben im natürlichen Dispersionsspectrum nachahmen, so müsste man die erforderliche Gestalt der Spalte empirisch feststellen.

Für die Ausführung des Versuches kann man den in §. 1 unter Nr. 3 beschriebenen dreifachen Projectionsspectralapparat anwenden, oder man kann auch nach Analogie der Maxwell'schen Farbenmischungsmethode¹⁾ einen einzigen Projectionsspectralapparat mit drei in einer Ebene gelegenen Spalten benutzen, deren drei Spectra sich theilweise überdecken.

Sollen nicht die Spalte übermässig klein und dem entsprechend ihre Herstellung sehr schwierig werden, so ist wohl folgende Anordnung des Versuches die beste: Drei in einer Ebene angeordnete grosse Spalte von passender Form, einige Centimeter lang und an der weitesten Stelle etwa 2 bis 3 Mm. weit, werden durch ein dickes Bündel nahezu paralleler Strahlen beleuchtet; eine dicht hinter den Spalten befindliche grosse Convexlinse von grosser Brennweite macht das durch dieselben gegangene Licht derart

1) Helmholtz, Physiol. Optik p. 843.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. II.

convergent, dass es völlig in die Oeffnung einer 1 bis 2 M. entfernten Convexlinse von kleiner Brennweite (Photographenobjectiv) fällt; das von dieser Linse erzeugte verkleinerte Bild der Spalte kommt an die Stelle eines Projectionsapparates, an welche man sonst den Spalt setzt. Grosse Sorgfalt muss man darauf verwenden, die benutzten Spalte recht gleichmässig sich verjüngen zu lassen und von Staub frei zu halten, damit nicht in den drei Einzelspectren dunkle Horizontalstreifen entstehen, die sich in dem künstlichen Mischspectrum durch falsche Färbung bemerklich machen.

Chemnitz, im August 1877.

XI. *Ueber die Zusammensetzung des Aeschynits und Samarskits; von C. Rammelsberg.*

In der Reihe der Tantal- und Niobmineralien, welche ich vor einiger Zeit untersucht habe¹⁾, fehlten der Aeschynit und der Samarskit. Jetzt bin ich im Stande, diese Lücke auszufüllen.

I. Aeschynit.

Diesen Namen legte Berzelius einem Minerale von Miask bei, welches er durch Hartwall untersuchen liess, der Titan, Zirkonium und Cer nachwies. Später wurde die Krystallform durch G. Rose und durch Kokscharow genauer bekannt, während Hermann seit 1844 zu verschiedenen malen sich mit der Analyse des Minerals beschäftigte. Dadurch ergab sich zunächst ein ansehnlicher Gehalt an Tantal oder vielmehr, da H. Rose's Entdeckung in jene Zeit fiel, von Niob im Aeschynit. Später hat Hermann drei Säuren des Niobs und Ilmens angenommen.

Die Gesamtmenge der Säuren dieser Metalle und

1) Pogg, Ann. CXXXXIV u. CL.

in den Zeitraum 1844 bis 1866
liche Schwankungen, von 45 bis
Verhältniss der Titansäure un-
bald 1.5:1, bald 2:1.

Die Zirkonsäure erscheint
Hermann's, wengleich in etw
bei Hartwall, jedoch schon i
fraglich bezeichnet, in der dritt
einer 1865 publicirten Arbeit th
Aeschynit enthalte 23 Proc. Tho
dann auch alle späteren Untersu

Die Gesamtmenge der Oxy
metalle schwankt zwischen 16.5
als Yttererde bezeichnete von 1
liches gilt selbst vom Eisen.

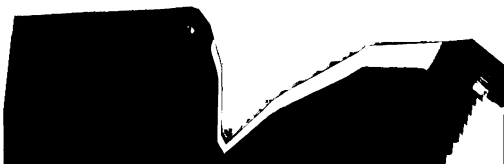
Sieht man auch von der frag
säuren ab, unter welchen F. v.
Diansäure gefunden zu haben me
gestehen, dass Hermann; trotzde
im Aeschynit entdeckt hat, die
Minerals unsicher gelassen hat.

Im Jahre 1867 unternahm
der Aufgabe. Indem er den bish
wesentlich abänderte, gelangte e
allerdings von den letzten Herma

	He
Säuren von Niob und Ilmen	3
Titansäure	10
Thorsäure	2
Oxyde von Cermetallen . . .	14
Oxyde von Yttriummetallen	4
Eisenoxyd	6
Kalk	2
	98

Ausserdem

1.5, resp. 1 1/2



Da man schwerlich annehmen darf, dass die Aeschy-nitkrystalle von Miask eine wechselnde Zusammensetzung haben, so dass das atomistische Verhältniss der Elemente ein ganz verschiedenes sein müsste, so war eine neue Prüfung gerechtfertigt.

Meine Versuche beziehen sich auf kleine deutliche Krystalle, denen hier und da etwas rother Orthoklas anhängt, und deren V. G. = 5.168 gefunden wurde.

Das Pulver wurde durch saures Fluorkalium aufgeschlossen. Aus der Lösung der Kaliumdoppelfluorüre krystallisirte zuerst Kiesel- und Titanfluorkalium, frei von Tantal. Niob- und Titansäure wurden durch Behandlung ihrer Doppelfluorüre in saurer Lösung mit Zink indirect getrennt. Die Abwesenheit des Zirkoniums gab sich dadurch zu erkennen, dass nichts von seinen gut krystallisirenden Doppelfluorüren nachzuweisen war.

Die unlöslichen Fluorüre, in Sulfate verwandelt, lieferten Oxalate, und diese die Oxyde der Yttrium- und Cergruppe und des Thoriums, welche in bekannter Art durch schwefelsaures Kali getrennt wurden. Das Thorium wurde mit unterschwefligsaurem Natron gefällt, die Fällung in Sulfat verwandelt und dieses analysirt, wodurch sich für das basische Oxyd das Moleculargewicht 267.8 ergab ($\text{ThO}_2 = 266$), was seine Natur genügend sicherstellt.

Auf diese Art erhielt ich: Niobsäure 32.51, Titansäure 21.20, Thorsäure 17.55, Ceroxyd (La, Di) 19.41, Yttererde (Er) 3.10, Eisenoxyd 3.71, Kalk 2.50 = 99.98.

Es betragen also:

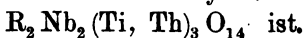
	bei Rammelsberg	Marignac	Hermann
die Metallsäuren . .	53.71	51.63	49.71
Titan- und Thorsäure .	38.75	38.05	38.69
Cer- und Yttriumoxyde	22.51	25.21	18.65
Aber bei gleichen Titan- und Thorsäuregehalten sind die Mengen beider wie:	1.2:1	1.4:1	1:1.4

Wenn man Marignac's und meine Analyse berechnet, so ergeben sich folgende Atomverhältnisse (Ce = 138, Y = 92 gesetzt):

R : Nb : (Ti, Th) = 1.08 : 1 : 1.54 Mar.

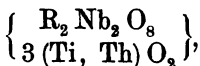
0.91 : 1 : 1.4 Rambg.

Hiernach darf man wohl 1 : 1 : 1.5 = 2 : 2 : 3 als richtig annehmen, so dass der Aeschnyt:



Die R = Ce, Y, Fe sind als R_2 sechswerthig; man hätte mithin: $R_2 O_3$, $Nb_2 O_5$, $3 (Ti, Th) O_2$.

Schreibt man dies:



so deutet man dadurch die Isomorphie des Drittelniobats (z. B. als Fergusonit) mit den RO_2 an.

Bei der Berechnung dieser Formeln ist Th:Ti = 1:4 At., Ca:Fe:(Ce, Y) = 1:1:3, und Y:Ce = 1:4 zu setzen, wenn man den von mir gefundenen Werthen folgt.

Es ist hier für das Atomverhältniss Nb:Ti, Th das Mittel unserer Versuche = 1:1.5 genommen. In der That glaube ich nicht, dass 1:1.33, welches dem von mir gefundenen etwas näher liegt, richtiger sei. Die Formel würde dann: $R_3 Nb_3 (Ti, Th)_4 O_{20} = \left\{ \begin{array}{l} 3 R_2 Nb_2 O_8 \\ 8 (Ti, Th) O_2 \end{array} \right\}$, also minder einfach werden.

II. Samarskit.

A. Samarskit vom Ural.

Noch mehr als der Aeschnyt ist sein Begleiter, der 1839 von G. Rose¹⁾ zuerst beschriebene Uranotantal, Gegenstand der Untersuchung gewesen. H. Rose, welcher die metallische Säure als Niobsäure erkannte, gab ihm bekanntlich den Namen Samarskit, und liess ihn zu verschiedenen Zeiten unter seiner Aufsicht analysiren. Den früheren Versuchen von Perez und Chandler folgten spätere (1863) von Finkener und Stephans²⁾, nach welchen die Menge der Niobsäure etwa 6 Proc. geringer ist als in jenen, zugleich aber auch die des Urans und Eisens viel

1) Pogg. Ann. XLVIII. p. 555.

2) l. c. CXVIII. p. 497.

kleiner sind, während Yttrium (und Cer) vermehrt erscheint, und 10 Proc. Zirkon- und Thorsäure als ganz neu auftreten.

Der complicirte Gang der letzten Analysen liess es längst wünschenswerth erscheinen, den Samarskit von neuem untersucht zu sehen, und insbesondere durch das Studium der löslichen Doppelfluorüre über die Natur und Menge des Niobs, Zirkoniums, Thoriums etc. Aufschluss zu erhalten.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzte Material bestand in schwarzen, stark glänzenden Bruchstücken von muschligem Bruch, deren V. G. = 5.672 gefunden wurde.

Zwei Analysen (I und III) sind mit saurem Kalisulfat, eine dritte (II) mittelst sauren Fluorkaliums gemacht. Im ersten Falle wurden die abgeschiedenen Metallsäuren mit diesem Salz geschmolzen. Da die Masse sich in Wasser vollständig löste, so war die Abwesenheit von Th, Ce etc. in jenen Säuren erwiesen. Bei fractionirter Krystallisation fand sich kein Ta, aber es schied sich ein wenig Kalium-Titanfluorid ab. Bei weiterer Concentration habe ich niemals die so leicht kenntlichen Krystalle des Zirkoniumsalzes erhalten. Wurde die Mutterlauge mit Schwefelsäure abgedampft, der freie Säure enthaltende Rest mit Wasser gekocht und so die Niobsäure abgeschieden, so war im Filtrat nichts durch Ammoniak Fällbares enthalten, d. h. auch hierdurch Zirkonsäure nicht zu finden.

Die Oxalate von Yttrium und Cer mussten die des Thoriums, vielleicht auch des Zirkoniums enthalten. Nun lösen sich beide in oxalsaurem Ammoniak, und scheiden sich beim Erkalten der kochenden Lösung nicht wieder ab. Bei wiederholten Versuchen konnte ich nicht finden, dass sich ein Theil der Oxalate gelöst hätte; hiernach bin ich überzeugt, dass der Samarskit weder Zirkonium noch Thorium enthält. Auch die letzten Analysen geben fast ebenso viel Yttrium- und Ceroxyde an, als ich selbst ge-

funden habe; es konnten mithin die angeblichen 10 Proc. Zirkon- und Thorsäure nicht in den Oxalaten stecken. Wo aber sonst?

	I.	II.	III.
Zinnsäure		0.26	0.18
Titansäure 2.20		1.08	} 55.50
Niobsäure 54.16		56.53	
Yttererde } 12.14		12.03	9.68
Erbinerde }			4.08
Ceroxyd (Di) 3.38		4.92	4.68
Uranoxyd 13.08		—	10.81
Eisenoxyd } 13.49		—	14.04
Manganoxyd }		—	1.08.

Vergleichen wir das Mittel dieser Analysen mit der von Finkener.

	F.	R.	
Wolframsäure 0.05		TiO ₂	1.08
Zinnsäure 1.36			0.22
Niobsäure 47.47			55.34
Zirkonsäure 4.35			—
Thorsäure 6.05			—
Yttererde } 12.61			8.80
Erbinerde }			3.82
			} 12.62
Ceroxydul 3.31		Oxyd	4.33
Uranoxyd 11.60			11.94
Eisenoxydul 11.08		Oxyd	} 14.30
Manganoxydul 0.96		Oxyd	
Kalk (MgO) 0.87			99.83
Kupferoxyd 0.25			
Wasser 0.45			
	100.41		

Ich habe etwa ebenso viel Niobsäure gefunden als die früheren Untersucher (Perez 55.9—56.4; Chandler 54.9—55.3.)

B. Samarskit aus Nordamerika.

Viel reichlicher als am Ural kommt der Samarskit an mehreren Stellen Nordamerikas vor. Edward Dana,

welcher die Krystalle von Mitchell County, N.-Carolina kürzlich beschrieb,¹⁾ hatte die Güte, mir das Material zur Analyse zukommen zu lassen.

Das V. G. dieser Abänderung ist = 5.839. Sie unterscheidet sich von der uralischen durch einen ansehnlichen Tantalgehalt, der aus dem schwer löslichen Doppelfluorid bestimmt wurde, welches ich für sich analysirt habe. Die aus ihm abgeschiedene Säure wiegt 7.388, während die Niobsäure aus der Mutterlauge ein V. G. = 4.578 besitzt.

Auch in diesem Samarskit lässt sich Zirkonium und Thorium nicht nachweisen, aber es fehlt ihm auch die kleine Menge Titan.

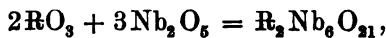
Kieselsäure	0.56	Yttererde	6.10	} 16.90
Zinnsäure	0.16	Erbinerde	10.80	
Tantalsäure	14.36	Ceroxyd ²⁾	2.37	} 55.43
Niobsäure	41.07	Uranoxyd	10.90	
		Eisenoxyd(Mn) 14.61		
		= 100.93.		

Der Samarskit enthält, besonderen Versuchen zufolge, kein Eisenoxydul.

Die Atomverhältnisse des Elements sind nach meinen Versuchen, wenn zunächst Nb (Ta) und U zusammengefasst werden:

	R: Nb (Ta), U
Ural	1: 1.48
Amerika	1: 1.40.

Die R sind Elemente, welche zu 2 At. (R) sechswerthig auftreten (Y, Ge, Fe). Offenbar besteht der Samarskit grossentheils aus Halbniobaten (Tantalaten),



denen das Uranat:

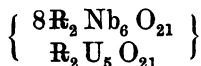


isomorph beigemischt ist.

1) Sill. J. XI. 1876.

2) Sehr wenig Di enthaltend.

Da in beiden Abänderungen U:Nb (Ta) nahe = 1:10, so kann man die Formel des Samarskits schreiben:



Der Unterschied beider Vorkommen liegt einerseits in dem Auftreten des Tantalums im amerikanischen, in welchem Ta:Nb = 1:5 At. ist, andererseits in den Verhältnissen der R, insofern die Atomverhältnisse von:

	Ural.	Amerika.
Y, Er, Ce : Fe	1 : 1.3	1 : 1.5
Ce : Y, Er	1 : 2.4	1 : 7.7
Er : Y	1 : 3.6	1 : 1

Die bisherigen Versuche am amerikanischen Samarskit von Allen¹⁾, Swallow²⁾ und Smith³⁾ sind unvollständig, theils fehlt ihnen die Trennung von Tantal und Niob, theils die von Yttrium und Erbium. Aber auch sie geben Zirkonium und Thorium nicht an.

Aus den Beobachtungen von Kokscharow und von E. Dana folgt, dass die Krystalle des Samarskits denen des Tantalits (Niobits) und des Yttrotantalits nahe stehen. In der That ist beim:

a : b : c

Samarskit . . . 0.545 : 1 : 0.518 (E. Dana)

Niobit 0.817 : 1 : 0.821 (Schrauf)

Yttrotantalit 0.540 : 1 : 1.133 (A. Nordenskiöld),

so dass sich bei ihnen a = 1 : 1.5 : 1, c = 1 : 1.5 : 2 verhält.

XII. Ueber den Erfinder des Tellers der Luftpumpe; von E. Gerland.

Man findet gewöhnlich angegeben, dass Papin den durch einen Hahn verschliessbaren flaschenförmigen Recipienten,

1) Dana Textbook of Min. p. 340.

2) Proc. Boston Soc. 1875.

3) Sill. J. XIII. 1877.

dessen sich Otto v. Guericke und Robert Boyle bei ihren Luftpumpen bedienten, durch den weitaus bequemeren Teller ersetzt habe; so bei Fischer¹⁾, Muncke²⁾, Poggen-dorff³⁾ etc. Begründet wird diese Ansicht durch eine Arbeit Papin's in den Leipziger Actis Eruditorum vom Jahre 1687, in der er eine Luftpumpe mit Teller abbildet und beschreibt. Fischer und Muncke ziehen zu dieser Begründung auch noch die Erstlingsschrift Papin's: *Nouvelles Expériences du Vuide avec la description des Machines qui servent à les faire*, welche in Paris 1674 erschienen ist und in welcher er seine Luftpumpe zuerst beschrieben hat, hinzu. Genannte Schrift war schon 1686 selten und gab dieser Umstand damals einen Grund für Papin ab, einen Theil seiner Versuche nochmals drucken zu lassen. Nach der Angabe der neuesten Biographen Papin's, L. de la Saussaye und A. Péan, welche zum Zweck der Abfassung ihres Werkes: *La vie et les ouvrages de Denis Papin*, Paris et Blois 1869, keine Mühe und Kosten gescheut haben, das noch vorhandene Material zum Theil auf Reisen in Deutschland und England zu sammeln, existirt jene erste Schrift Papin's noch in zwei Exemplaren, das eine im Besitze der Royal Society in London, das andere in der Bibliothek des British Museum⁴⁾, und es war daher ein sehr dankenswerthes Unternehmen der französischen Forscher, dass sie dieselbe in dem zweiten Bande ihres Buches von neuem zum Abdruck brachten. Bei der Seltenheit der Schrift ist es nicht gerade wahrscheinlich, dass Fischer und Muncke die *Nouvelles Expériences* in Händen gehabt haben. Dass dies nicht der Fall gewesen ist, geht mit Gewissheit aus dem ersten Kapitel der Papin'schen Schrift hervor.

Dasselbe mit der Ueberschrift: *Description de la Machine* beginnt nämlich: „Je donne icy la description

1) *Physikalisches Wörterbuch*, III. p. 378. Göttingen 1800.

2) *Gehler's physikalisches Wörterbuch*, VI. p. 590. Leipzig 1831.

3) *Biographisch-literarisches Lexicon*, II. p. 355. Art. Papin.

4) II. Partie p. 3.

de la Machine dont on s'est servy jusqu'à présent à l'Académie royale des Sciences pour faire les expériences du vuide, et qui m'a aussi servy pour toutes celles qui sont contenuës dans ce recueil. Monsieur Hugens¹⁾ fit faire cette machine ensuite celle de M. Boyle, et il y apporta divers changemens, qu'on remarquera en comparant leurs figures“. Der Anfang der Widmung à M. Hugen^s de Zulichem lautet: „Ces expériences sont à vous, puisque je les ay presque toutes faites par vostre ordre, et suivant les directions qui vous m'y avez données: mais comme je sçay que ce ne sont icy que vos divertissemens et que vous auriez peine à vous resoudre jamais de les mettre sur le papier, et encore moins de les publier; je ne crains pas que vous trouviez mauvais que je le fasse pour vous“.

Auf die angeführten Sätze des ersten Kapitels folgt die Beschreibung der Huygens'schen Luftpumpe, die durch die in Taf. VI Fig. 3 copirte Abbildung unterstützt wird und diese Luftpumpe ist die erste, welche den Teller trägt. Der durch aufgegegossenes Wasser gedichtete Hahn *X* ist einfach durchbohrt. Bei *M* befindet sich eine kleine Oeffnung, die mit dem Finger geschlossen wird, während der Kolben emporgeht. Hat er seine höchste Stelle erreicht, so öffnet man mittelst des Schlüssels *Q* den Hahn und schliesst ihn sofort wieder. Die Luft, welche in dem mittelst eines „ciment mol“ auf den Teller aufgesetzten Recipienten enthalten ist, hat sich dann in den Stiefel ausgedehnt. Nun schiebt man den Kolben herab, nachdem man den Finger von *M* hinweggenommen und treibt die in den Stiefel eingedrungene Luft wieder aus. Der Kolben ist mit einer zwei bis drei Finger dicken Schicht Wasser gedichtet, die darauf gegossen ist, „et c'est a raison pour laquelle M. Hugen^s a changé la forme

1) So schrieb Papin den Namen des grossen Niederländers, den man so selten richtig geschrieben findet. De la Saussaye und Péan schreiben Huggens, in den meisten deutschen Büchern findet man Huyghens, er selbst schrieb sich Huygens.

de la machine de M. Boyle en celle-cy“, wobei er freilich seiner Gewohnheit gemäss noch eine Fülle anderer Verbesserungen, die er für zweckmässig hielt, anbrachte. So sieht man auf dem Teller zur Prüfung des Grades der Verdünnung auch die erste Barometerprobe aufgesetzt.

Die Angaben Papin's finden in einem Briefe von Huygens selbst ihre volle Bestätigung; derselbe setzt uns zugleich in den Stand, die Zeit, in der der Teller der Luftpumpe zugefügt wurde, genau zu bestimmen. Huygens sagt daselbst¹⁾: „Experimenta quae illustris Boyleus anno 1661 publicavit, cum descriptione machinae Pneumaticae mihi ab eo tempore dederunt occasionem examinandi hanc materiam“ und weiter²⁾: „Similem construi machinam curaveram“. Von derselben bildet er nur einen Theil ab, doch wohl den, in welchem seine Luftpumpe sich hauptsächlich von der Boyle'schen unterschied, und es ist dies der Teller mit aufgesetzter Barometerprobe³⁾, ganz ebenso, wie sie nach Papin's Abbildung hier beigegeben ist. Huygens erklärt die Figur wie folgt⁴⁾: „Concipiendum est vitrum *CC* in totum aquâ repleri, extremitatemque apertam immergi aquâ in vitro *D*; utrumque obtegatur vase *B*, cujus os apertum applicatur molli cuidam cimento, quo lamina *AA* induitur; haec perforata est in medio parvo foramine, per quod exit aër, quando agitatur antlia; si adhibita aqua frigida experimentum instituatur in totum vas *C* evacuatur, donec aqua ad libellam aquae in vitro *D* descendat“. Das im Anfange dieser und der folgenden Beschreibung seines ersten Experimentes⁵⁾: „Sed ad finem mensis Decembris ejusdem anni 1661...“, gegebene Datum desselben ergibt das Jahr 1661,

1) Excerpta ex literis Dⁿⁱ Hugonii, Academiae regiae scientiarum Socii, ad Auctorem Diarii Eruditorum, de Phaenomenis aquae aëre purgatae. Hugonii Opera varia Vol. II. p. 769.

2) l. c. p. 770.

3) l. c. Taf. LVI. Fig. 7.

4) l. c. p. 770.

5) l. c. p. 770.

in dem nach dem Obigen Huygens seine Luftpumpe construirte, als dasjenige, in welchem der Teller an der Luftpumpe zuerst angebracht wurde.

Mit den erhaltenen Resultaten lässt sich die von Monconys gegebene Abbildung der Huygens'schen Luftpumpe nicht gut in Uebereinstimmung bringen. In der Beschreibung seiner Reise nach England im Jahre 1663 sagt derselbe¹⁾: „Le 20. (Juin 1663) ie fus le matin voir M. de Zulcon²⁾ le fils. Il me donna ce modelle de sa machine pour le vuide, dont AB est de 14. pouces, & BH de trois pouces“. Die beigefügte Figur der zweiten Ausgabe des Buches (in der ersten fehlen die Buchstaben) ergibt AB als Höhe, BH als Durchmesser des Pumpencylinders. Von einigen ganz unbedeutenden Abweichungen abgesehen, kommt diese Figur mit der von Papin gegebenen überein, nur dass gerade der Teller durch die Art, wie der Recipient auf das Verbindungsrohr zum Cylinder aufgesetzt ist, ausgeschlossen zu sein scheint. Dieselbe Tafel zeigt sodann eine zweite Luftpumpe mit aufrecht stehendem Cylinder, der, soweit sich aus der Zeichnung ersehen lässt, in einem weiteren prismatischen Gefässe zur Aufnahme von Wasser behufs der Dichtung des Kolbens steht. Seitwärts geht ein Rohr mit einem mittelst eines Schlüssels von oben drehbaren Hahne ab, das unter einem Apparate mündet, welchen man wohl nur als

1) Journal de voyages de Monsieur Monconys. Seconde partie. A Lyon MDCLXVI p. 73. Diese Ausgabe ist in Quart; 1695 erschien eine zweite in Duodez in Paris, welche 1697 von Chr. Juncker ins Deutsche übertragen wurde.

2) So schreibt M. in der ersten Ausgabe; in der zweiten, sowie in der deutschen Uebersetzung steht Zuylichem; ebenso haben die letzteren Ausgaben an einer anderen Stelle Huygens, wo die erste Hugen hat. Beispiele ungenauer Schreibweise finden sich in Mengen der ersten Ausgabe, während sie in der zweiten verbessert sind. B. Curbai statt Corbach, Preidembac statt Breitenbach, Laysendam statt Leydsendam etc. Huygens befand sich 1661 und 1663, im letzten Jahre mit seinem Vater, in England (Hugenii vita in Opera varia Vol. I).

Teller mit aufgesetztem Recipienten deuten kann. Ein ebenfalls von oben zu lüftender Stift öffnet und schliesst eine kleine Oeffnung im Kolben.¹⁾ Der Text enthält auf sie bezüglich ebenfalls unter dem Datum des 20. Juni 1663 nur die Worte: „Lapresdiné ie fus à l'Academie où ie pris le dessein de la machine dont ils se servent pour faire les experiences du vuide qui est de cette sorte“. Hiernach könnte es scheinen, als sei an der Luftpumpe der Akademie der Teller zuerst verwendet. Dem steht aber zunächst entgegen, dass Monconys erst 1663 diese Luftpumpe sah, während Huygens an der seinigen den Teller ganz sicher schon 1661 angebracht hat, sodann die klaren Berichte der hierüber in erster Linie competenten Männer, sowie die Correctheit der Zeichnung, die uns von Papin überliefert ist. Vergleicht man diese mit den sehr uncorrecten und unklaren Figuren Monconys', so kann man keinen Augenblick in Zweifel sein, welche Abbildung der Huygens'schen Luftpumpe das grösste Vertrauen verdient. Man wird also mit vollem Rechte die zweifelhafte Uebereinstimmung der Figur von Monconys mit den Angaben von Papin und Huygens auf Rechnung der Ungenauigkeit der ersteren schreiben dürfen und wir kommen somit zu dem Resultate, dass das Verdienst, der Luftpumpe den Teller zugefügt zu haben, Huygens gebührt, und dass er diese Verbesserung 1661 anbrachte.

Cassel, im Juli 1877.

1) Diese Luftpumpe ähnelt in ihrer Construction so sehr der grossen, noch in Leyden vorhandenen, welche Salomon Musschenbroek nach de Volders Angabe 1675 ausführte (Musschenbroek, *Introductio in philosophiam naturalem*, II. p. 867), dass sie derselben (an der später freilich ein doppelt durchbohrter Hahn angebracht ist) zum Vorbilde gedient zu haben scheint.

XIII. *Nachtrag zu der Abhandlung*

„*Volumchemische Studien*,“ *Abschnitt II und III;*
von W. Ostwald.

In jüngster Zeit ist es mir gelungen, für das Resultat der Abschnitte II und III meiner Abhandlung „Volumchemische Studien“, die Unabhängigkeit der relativen Affinität der Salpeter- und Salzsäure von der Temperatur und der Basis, eine Bestätigung auf einem Wege zu erlangen, der von dem volumchemischen völlig verschieden ist.

Versetzt man nämlich Lösungen von salpetersaurem Kalk und Chlorcalcium mit äquivalenten Mengen freier Oxalsäure, so fällt nicht aller Kalk als Oxalat heraus, sondern die freigewordenen Mineralsäuren halten noch einen Theil in Lösung. Operirt man mit beiden Salzen unter gleichen Umständen, so muss, da die relative Affinität der beiden Säuren nahezu = 1 ist, die gelöste Menge dieselbe sein, und dies Verhältniss darf sich auch nicht mit der Temperatur ändern.

Ich stellte mir zur Ausführung des Planes äquivalente Lösungen von CaN_2O_6 und CaCl_2 dar, die in 50 Cc. je 0.01 Atom (= 0.5600 Grm.) CaO enthielten. Die Analyse ergab:

in 50 Cc. CaN_2O_6 -Lösung . . .	0.5601 CaO
in 50 Cc. CaCl_2 -Lösung . . .	0.5594 CaO .

Versuch I. Zimmertemperatur 18°C . 50 Cc. der Kalklösungen werden mit 300 Cc. Wasser und 50 Cc. einer äquivalenten Oxalsäurelösung (0.9 Grm. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ = 0.01 Atom enthaltend) versetzt; Gesamtvolumen somit 400 Cc. Nach drei Tagen wird filtrirt. Das Resultat ist:

	Niederschlag	daher gelöst
CaN_2O_6 -Lösung	0.4965	0.0636
CaCl_2 -Lösung	0.4965	0.0629

Verhältniss der gelöst

gebliebenen Antheile:
 0.989.

Versuch II. Zimmertemperatur 19° C. 50 Cc. Kalklösungen, 1000 Cc. Wasser, 50 Cc. Oxalsäurelösung; Gesamtvolumen 1100 Cc. Dauer drei Tage:

	Niederschlag	gelöst geblieben
CaN ₂ O ₆ - Lösung	0.4818	0.0783
CaCl ₂ - Lösung	0.4831	0.0763

Verhältniss = 0.974.

Versuch III. Temperatur des siedenden Wassers. 50 Cc. Kalklösung werden mit 800 Cc. Wasser in einer Kochflasche gemischt und in einen Raum gebracht, wo letztere vollständig von Wasserdämpfen umspült ist. Nach erfolgter Erwärmung werden 50 Cc. Oxalsäurelösung hinzugesetzt. Die Temperatur wird noch eine Stunde constant erhalten, darauf wird der Niederschlag schnell abfiltrirt:

	Niederschlag	gelöst geblieben
CaN ₂ O ₆ - Lösung	0.3464	0.2141
CaCl ₂ - Lösung	0.3530	0.2064

Verhältniss = 0.964.

Derselbe Versuch, unter ganz gleichen Umständen ausgeführt, ergab:

	Niederschlag	gelöst geblieben
CaN ₂ O ₆ - Lösung	0.3507	0.2094
CaCl ₂ - Lösung	0.3537	0.2057

Verhältniss = 0.982.

Die auf diesem Wege bestimmte relative Affinität HCl: HNO₃ findet sich also gleich der auf volumchemischem Wege erhaltenen; sogar die kleine Abweichung von der Einheit findet in demselben Sinne statt. Der Satz über die Unabhängigkeit von der Temperatur ist bis 100° ausgedehnt.

Dorpat, December 1877.

XIV. *Akustische Notiz; von Prof. S. Stern.*

Im ersten Bande des Jahrganges 1876 von Pogg. Annalen führt Herr Dvořák aus Prag in seinem Aufsatz: „Ueber die akustische Anziehung und Abstossung“ p. 54 anmerkungsweise eine Erscheinung an, die den Einfluss eines Resonators auf die Stärke eines Resonanzkasten-Tones betrifft. Genau dieselbe Erscheinung habe ich bereits in dem April-Heft der Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wissensch. im Jahre 1872 in dem Aufsatz: „Beiträge zur Theorie der Resonanz lufthaltiger Hohlräume“ auf p. 8 (des Separatabz.) angeführt. Herr Dvořák verweist bei dieser Gelegenheit auf die lehrreichen Untersuchungen von Gripon (Ann. de chimie 1874, T. III). — Vielleicht ist mir auch hierauf bezüglich die Bemerkung gestattet, dass ich mehrere Beobachtungen, die jenen Gripon's sehr ähnlich sind, schon früher an mehreren Stellen der Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wissensch. veröffentlicht habe. So z. B. in meinem bereits citirten Aufsatz von 1872 p. 4 (des Separatabz.) an der Stelle: „Hält man zwei ungleich gestimmte Hohlräume....“ u. s. w.; ferner p. 7 desselben Aufsatzes; ausserdem in meinem Aufsatz: „Weitere Beiträge zur Theorie der Schallbildung“ im Januar-Heft der genannten Sitzungsber. (welcher Aufsatz auch in Pogg. Ann. 1875 mitgetheilt ist); p. 10 — 13 (des Separatabz.), ferner p. 14 an der Stelle: „Viel instructiver sind die analogen“ u. s. w. Neben diesen Beobachtungen könnte ich vielleicht auch noch jene nennen, die in dem Aufsatz: „Beiträge zur Theorie der Resonanz fester Körper u. s. w.“ Februar-Heft 1871 p. 6 (des Separatabz.) angeführt sind.

XV. *Nachtrag zur Abhandlung von F. Zöllner.*

Clausius bezeichnet in seiner Potentialformel:
 $\frac{e'}{r} (1 + kv' \cos \epsilon)$ mit v und v' die absoluten Geschwindig-

keiten der Theilchen e und e' und mit ε den Winkel ihrer Richtungen. Jene Geschwindigkeiten lassen sich zerlegen in zwei entgegengesetzt gleiche u , welche den Winkel $\varepsilon = \pi$ mit einander bilden, und in zwei gleiche und gleichgerichtete w , welche den Winkel $\varepsilon = 0$ mit einander bilden. Ist $u = 0$, so ist $v = v' = w$ und $\cos \varepsilon = +1$; folglich ist das Potential $= \frac{ee'}{r} (1 + kw^2)$. Ist $w = 0$, so ist $v = v' = u$ und $\cos \varepsilon = -1$; folglich das Potential $= \frac{ee'}{r} (1 - ku^2)$. Der erstere Fall findet statt bei zwei auf der Erde in Ruhe befindliche Theilchen, die sich mit der Erde im Weltenraume fortbewegen. Für solche Theilchen ist das Gesetz der Electrostatik experimentell begründet worden, wonach ihr Potential $= \frac{ee'}{r}$ ist, womit das Clausius'sche Gesetz im Widerspruch steht. Im letzteren Falle ist die relative Geschwindigkeit beider Theilchen $= 2u$, und es ergibt sich daraus das Clausius'sche Gesetz in vollkommener Uebereinstimmung mit dem Weber'schen, wenn die Clausius'sche Constante $k = \frac{4}{c^2}$ gesetzt wird. Nach Verbesserung des Clausius'schen Gesetzes, dem Grundgesetze der Electrostatik gemäss, wird daher aus dem Clausius'schen Gesetze das Weber'sche als allgemeines Gesetz erhalten.

Berichtigungen.

Band I.

S. 487 Z. 14 v. o. statt „und auf das ganze astatiche System“ lies: „und bei Berücksichtigung auch der oberen Nadel“.

Band II.

„ 146 „ 5 „ „ „ „von Oel und Eis“ lies: „von Oel und Eis oder von Quecksilber und Eis“.
 „ 151 „ 2 „ u. „ „durchsichtigen“ lies: „durchsichtigen festen“.
 „ 159 „ 2 „ „ „ „Glimmerplatte“ lies: „Glimmerfläche“
 „ 160 „ 2 „ „ „ „Gasflamme“ lies: „Gasflamme oder Alkoholf Flamme“.
 „ 161 „ 8 „ o. „ „die hergestellte“ lies: „die so hergestell
 „ 183 „ 1 „ u. „ (2) lies: (1).
 „ 183 „ 17 „ „ „Tabelle 9“ lies: „Tabelle 10“.
 „ 186 „ 16 „ o. „ „Tabelle 10“ lies: Tabelle 11“.
 „ 331 „ 15 „ „ „D = 119 Mm. Hg“ liess: „D = 199 Mm.“

Namenregister zum Jahrgang 1877.

Die Bände 160, Neue Folge 1, 2 sind bezeichnet durch X, I und II, der Ergänzungsband VIII (Heft 1—3) durch E.

A.

- Abt, A., Geschwindigkeit d. Wellenbewegung in weichen Schnüren II, 422.
 Antolik, K., Electriche Rauchfiguren I, 310.
 Auerbach, F., Untersuchungen über die Natur des Vocalklanges E. 177.

B.

- v. Babo s. Warburg.
 Barentin, Biographie von J. C. Poggendorff X, v.
 Baumhauer, E. H. v., Ueber den Diamanten I, 462.
 Baumhauer, H., Rhomboëder- und Prismenflächen am Quarz I 157.
 Beetz, W., Electrochemischer Vorgang an einer Aluminiumanode II, 94.
 Berggren, A. F., Electriche Leitungsfähigkeit der Electrolyten I, 499.
 Bettendorff, A., Ardennit und Methode zur Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd X, 126.
 Bezold, W. v., Beiträge zur Geschichte d. physiologischen Optik (Farbenkreisel und binoculares Sehen) E. 510.

- Bohn, C., Ein vollkommen luftfreies Barometer ohne Auskochen, schnell, leicht und billig herzustellen X, 113.
 Boltzmann, L., Natur der Gas-molecüle X 175.
 Braun, F., Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz in metallisch leitenden Körpern I, 95.
 Brügelmann, G., Kalk, Strontian und Baryt im krystallisirten Zustande II, 466.

C.

- Chwolson, O., Grundprincipien der Edlund'schen Electro-dynamik E. 140.
 Ciamician, G., Tönen der Luft in Röhren II, 133.
 Clark, J. W., Die beim Durchströmen von Wasser durch Capillarröhren erzeugte electromotorische Kraft II, 335.
 Clausius, R., Bemerkungen zu einem Ausspruche von F. Kohlrausch über die Thermoelectricität X, 420. — Behandlung der zwischen linearen Strömen und Leitern stattfindenden ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte nach dem electro-dynamischen Grundgesetze I, 14. — Nachträgliche Bemerkung

I, 160. — Erwiderung auf die von Zöllner erhobenen Einwände II, 118. — Allgemeiner Satz in Bezug auf electricische Influenz I, 493. — Eine von Hrn. Tait in der mechanischen Wärmetheorie angewandte Schlussweise II, 130.

D.

Dechant, J., Polarisirtes Licht des Regenbogens X, 123.
Dorn, E., Abhängigkeit des galvanischen Leitungswiderstandes von der Stromstärke und die Edlund'sche Theorie der Diaphragmaströme X, 56.

E.

Edlund, E., Erwiderung auf die von Hrn. Chwolson der unitarischen Theorie der Electricität gemachten Einwürfe E. 478. — Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. Prof. C. Neumann über die Anzahl der electricischen Materien X, 617. — Electricische Ströme, welche bei dem Strömen der Flüssigkeiten durch Röhren entstehen I, 161. — Zusammenhang der electromagnetischen Rotation mit der unipolaren Induction II, 347.
Eisenlohr, F., Metallreflexion I, 199.
v. Ettingshausen s. Toepler.
Exner, C., Quetelet'sche Interferenzstreifen E. 488.
Exner, F., Galvanische Ausdehnung II, 100.

F.

Feussner, W., Neuer Beweis der Unrichtigkeit der Emissionstheorie des Lichtes X, 317.
Forssmann, L. A., Leitungswiderstand des Selens II, 513.
Fröhlich, J., Bemerkungen zu Maxwell's electromagnetischer Lichttheorie X, 97. — Polarisation des gebeugten Lichtes I, 321.

G.

Gerland, E., Erfindung des Aräometers I, 150. — Erfinder des Luftpumpentellers II, 665.
Glan, P., Neues Photometer I, 351.
Glatzel, P., Ausdehnung v. Körpern durch die Wärme X, 497.
Grassmann, H., Physikalische Natur der Sprachlaute I, 606.
Grinwis, C. H. C., Theorie der Resonatoren X, 276.
Grotrian, C., Zusammenhang zwischen der Viscosität und dem galvanischen Leistungsvermögen verschied. Flüssigkeiten X, 238.
Günther, C., Verfahren, die Umkehrung der farbigen Linien der Flammenspectra, insbesondere d. Natriumlinie, subjectiv darzustellen II, 477.

H.

Haga, H., Absorption der strahlenden Wärme durch Wasserdampf X, 31. — Die durch das Strömen von Wasser in Capillarröhren erzeugte electromotorische Kraft II, 326.
Hankel, W., Thermoelectrische Eigenschaften des Gypses, des Diopsids, des Orthoklases, des Albits und des Periklins I, 276. — Magnetisches Verhalten des Nickels und des Kobalts I, 285. — Electricisches Verhalten der in Wasser oder Salzlösungen getauchten Metalle bei Bestrahlung durch Sonnen- oder Lampenlicht I, 402. — Wechsel in der Richtung d. Polarisationsstromes nach Durchleitung von abwechselnd entgegengesetzt gerichteten galvanischen Strömen I, 429. — Photoelectricität des Flusspathes II, 66. — Radiometer II, 666.
Hansemann, G., Einfluss des Lichtes auf den electricischen Leitungswiderstand von Metallen II, 550. — Dr. R. Börnstädt, Photoelectricität II, 561.
Helm, G., Erklärung I, 319.

- Hermann, H., Ueber die Bemerkungen des Hrn. Dr. Hugo Krüss X, 623.
- Hertz, A., Galvanische Tauchbatterie für Elemente mit zwei Flüssigkeiten X, 496.
- Herwig, H., Electricischer Widerstand von Flüssigkeiten unter hohem Druck X, 110. — Bewegungserscheinungen an electrisirtem Quecksilber in Glasgefäßen I, 73. — Unipolarität der Flammenleitung und wirklich unipolare electricische Erscheinungen I, 516. — Bedeutung der Polarisation für das electricische Verhalten der Flüssigkeiten II, 566.
- Himly, Methode, die Schmelzpunkte der Metalle, sowie auch anderer, die Wärme schlecht leitender Stoffe mit Genauigkeit zu bestimmen X, 102.
- Hoh, T., Berichtigung und Erklärung X, 176.
- Holtz, W., Schichtung des electricischen Lichts in Geissler'schen Röhren bei Einschaltung einer Flamme und einiger anderen Widerstände X, 555. — Einfluss der Trichterventils auf die electricischen Funkenentladungen in der Luft E. 168. — Electricisches Flugrad nach Art des Radiometers E. 172. — Verbesserungen an einfachen und zusammengesetzten Influenzmaschinen E. 407. — Neueste Form der einfachen Influenzmaschine und ihr Gebrauch E. 431.
- Holz, A. L., Magnetisirung ellipsoidisch geformter Eisen- und Stahlkörper u. die Veränderung des temporären u. permanenten Magnetismus E. 353.
- Hoppe, E., Bestimmung der Haupt- und Brennpunkte eines Linsensystems X, 169. — Leitungswiderstand von Flammen gegen den galvanischen Strom II, 83.
- Hüfner, G., Bequeme Form der Quecksilberpumpe nach gel's Princip I, 629.
- J.
- Johannisjanz, A., Diffusion der Flüssigkeiten II, 24.
- K.
- Kaiser, H., Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen für Luft bei constantem Druck und constantem Volumen durch Schallgeschwindigkeit II, 218.
- Ketteler, E., Absorption und Dispersion X, 466. — Theorie der Dispersion und Absorption des Lichtes in doppeltbrechenden Mitteln. Dichroismus und Dispersion der optischen Axen E. 444. — Feststellung der Schwingungsebene d. polarisirten Lichtes I, 206. 556. — Dispersionscurve der Mittel mit mehr als Einem Absorptionsstreifen I, 340.
- Knoblauch, H., Reflexion d. Wärmestrahlen von Metallen I, 1. — Kobell, F. v., Complementarfarben des Gypses im polarisirten Lichte E. 348.
- Kohlrausch, F., Boltzmann's Theorie der elastischen Nachwirkung X, 225. — Electricisches Leitungsvermögen des Wassers und einiger anderer schlechter Leiter E. 1.
- Krenner, J. A., Bunsenin, ein neues Tellurmineral I, 636.
- Kundt, A., Erklärung der Versuche Dufour's und Merget's über die Diffusion der Dämpfe II, 17. — Apparat zur Demonstration d. verschiedenen Wärmeleitungsvermögens der Gase II, 384.
- L.
- Laspeyres, H., Dichtigkeit des Luftpumpenverschlusses gegen Wasserdampf II, 478.
- Lenz, R., Galvanischer Widerstand der Haloidverbindungen X, 425.
- Lohse, O., Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen II, 479.

Lommel, E., Interferenz des gebeugten Lichtes E. 82. 225. — Electriche Staubfiguren im Raum E. 506. — Intensität des Fluorescenzlichtes X 75. — Die Polarisation des Regenbogens I, 147.

M.

Mackenzie, J. J., Absorption der Gase durch Salzlösungen I, 438. — Die von Hrn. Dr. Kerr gefundene neue Beziehung zwischen Licht u. Electricität II, 356.

Meyer, O. E., Beobachtungen von Adolf Rosencranz über den Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung von Flüssigkeiten II, 387.

Meyerstein, Apparat zur Bestimmung der Brennweite sphärischer Linsen u. Linsensysteme I, 315.

Moser, J., Torricelli'sche Leere X, 138. — Spectren der chemischen Verbindungen X, 177. — Spectren der salpetrigen und der Untersalpeter-Säure II, 139.

Most, R., Dioptrisches Fundamentalsgesetz E. 299.

Münchhausen, W. v., s. Wüllner.

Munk, Blitzableiter im Alterthum I, 320.

N.

Neesen, F., Versuche mit dem Radiometer X, 143.

O.

Oberbeck, A., Discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen II, 1.

Oettingen, A. J. v., Der Entladungsrückstand der Leydner Batterie in seiner Abhängigkeit von der Beschaffenheit der isolirenden Substanz II, 305.

Ostwald, W., Volumchemische Studien E. 154. II, 429. 671.

P.

Pape, C., Wärmeleitung im ein- und eingliedrigen Kupfervitriol I, 126.

Pareau, A. H., Dampfspannungen bei der Dissociation krystallwasserhaltiger Salze I, 39. — Berichtigung II, 144.

Petruscheffsky, Th., Normales Magnetisiren X, 388. 537.

Pscheidl, W., Farbenringe einaxiger Krystallplatten im polarisirten Lichte bei Einschaltung Fresnel'scher Parallelepipede E. 497.

Puluj, J., Abhängigkeit der Reibung der Gase von der Temperatur I, 296.

Q.

Quineke, G., Diffusion und die Frage, ob Glas für Gase undurchdringlich ist X, 118. — Cohäsion von Salzlösungen X, 337. 560. — Der Randwinkel und d. Ausbreitung von Flüssigkeiten auf festen Körpern II, 145.

R.

Rammelsberg, C., Zusammensetzung des Speiskobalts und verwandter Mineralien X, 131. — Zusammensetzung des Aescynits und Samarskits II, 658.

Recknagel, G., Manometrische Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase II, 291.

Riecke, E., Theorie der unipolaren Induction und der Plücker'schen Versuche I, 110.

Riess, P., Neutrale Käme der Holtz'schen Maschine X, 486. — Erregung von Electricität durch gleitende Reibung X, 588.

Ritter, A., Paradoxon der mechanischen Wärmetheorie X, 454. II, 616. — Beitrag zur Lehre von den Aggregatzuständen II, 273.

Rosencranz, A., s. O. E. Meyer.
Rosenthal, Thermoelectrische Temperaturbestimmungen I, 1.

S.

Schiller, N., Berichtigung Aufsätze über die electrom...

- schen Eigenschaften ungeschlossener Ströme X, 333.
- Schlösser, S. C., Doppelerregung des Ebonit-Electrophors X, 335.
- Schmidt, P. M., Innere Reibung fester Körper II, 48. 241.
- Schröder, H., Volumconstituzion fester Körper X, 199.
- Schuller, A., und V. Wartha, Calorimetrische Untersuchungen II, 359.
- Siemens, W., Abhängigkeit der electricischen Leitungsfähigkeit d. Selens von Wärme und Licht II, 521.
- Silow, P., Untersuchung schwach magnetischer Körper I, 481.
- Sohncke, L., Glimmercombination von Reusch und optisches Drehungsvermögen von Krystallen E. 16.
- Sondhauss, C., Spannung flüssiger Lamellen E. 266.
- Stern, S., Akustische Notiz II, 673.
- Streintz, H., Temperatur im Leitungsdrahte eines galvanischen Stromes X, 409.
- Szathmari, A., Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mittelst der Methode der Coincidenzen II, 418.
- Szily, C., Dynamische Bedeutung der in der mechanischen Wärmetheorie vorkommenden Grössen X, 435.
- T.**
- Teclu, N., Dampfstrahl-Luftpumpe E. 174. — Strom-Regulator für Gas X, 219.
- Toepler, A., Theorie der stationären electricischen Strömung in gekrümmten Flächen X, 375. — A. Toepler und A. Ettingshausen, Messungen über diamagnetelectrische Inductionsströme X, 1.
- Tollinger, J., Bestimmung der electricischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mit constantem Strome I, 510.
- Trappe, Optische Täuschung II, 141.
- V.**
- Vogel, H. W., Photographie der weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums X, 292.
- Voigt, W., Numerische Bestimmung der Constanten des Weber'schen Grundgesetzes II, 476.
- W.**
- Wallentin, J. G., Theorie der Wirkung von Cylinderspiralen mit variabler Windungszahl I, 452. 545.
- Warburg, E., und v. Babo, Methode zur Untersuchung der gleitenden Reibung fester Körper II, 406.
- Wartha, V., s. Schuller.
- Weinhold, A., Farbenwahrnehmung II 631.
- Weisbach, A., Beitrag zur Kenntniss des Miargyrits II 455.
- Wernicke, W., Bestimmung der Constanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber E. 65. — Notiz X 336.
- Wiedemann, E., Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften bei den Arabern III. I, 480. — Specifiche Wärme der Dämpfe u. ihre Aenderungen mit der Temperatur II, 195.
- Winkelmann, A., Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff I, 63. — Dampfspannungen homologer Reihen und das Kopp'sche Gesetz constanter Siedepunktsdifferenzen I, 430.
- Wolf, R., Geschichte der Erfindung des Fernrohrs I, 478.
- Wroblewski, S. v., Gesetze der Verbreitung der Gase in Flüssigkeiten u. s. w. II, 481.
- Wüllner, A., Electricische Influenz auf nichtleitende feste Körper I, 247. 361. — Specifiche Wärme des Wassers nach Versuchen des

Hrn. W. v. Münchhausen I, 592. — Berichtigung zu einer Notiz des Hrn. Lommel betreffend die Theorie der Fluorescenz E. 474.

Z.

Zöllner, F., Bewegungen strahlender und bestrahlter Körper X, 154. 296. 459. — Einwendungen von Clausius gegen das

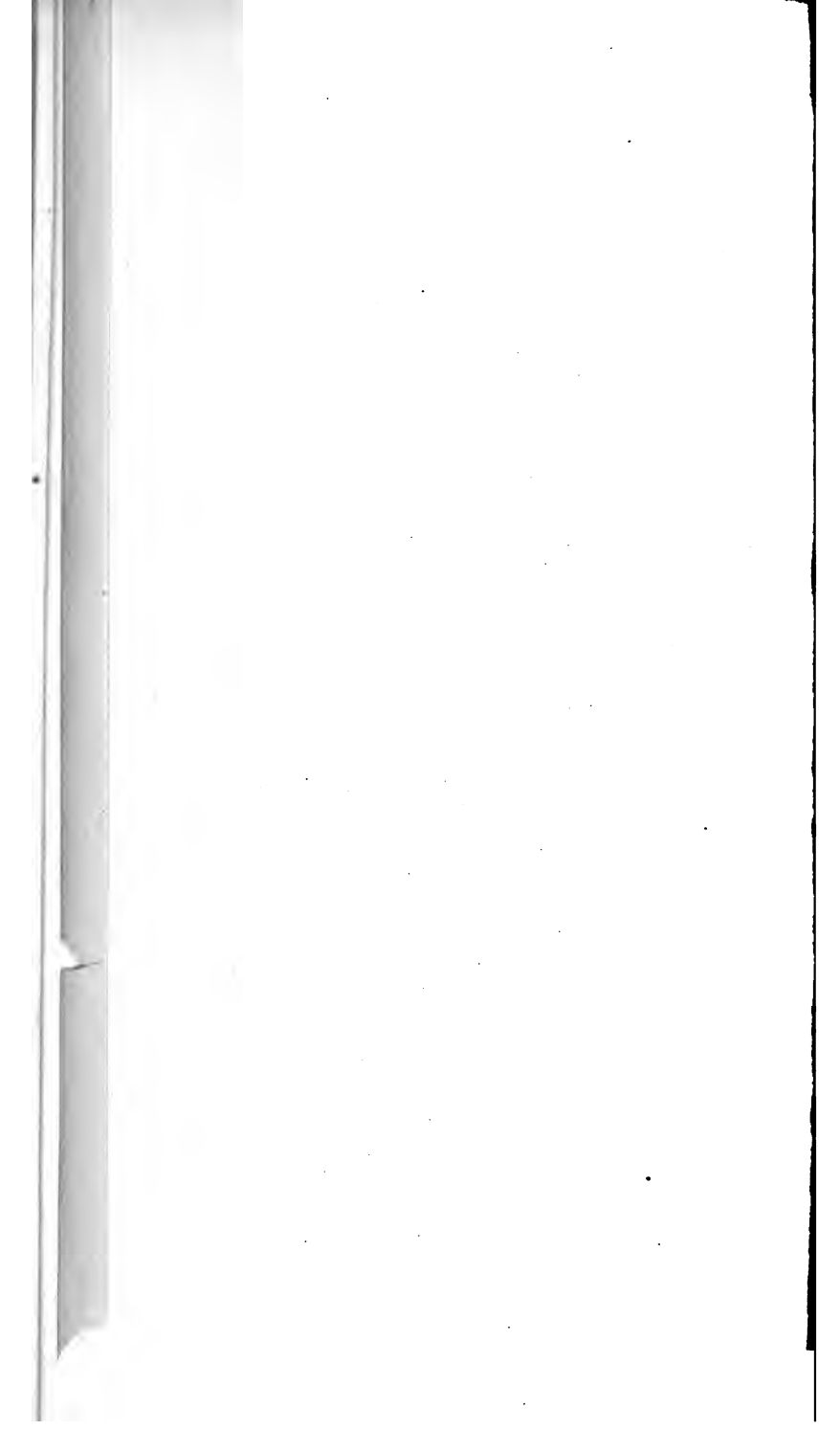
Weber'sche Gesetz X, 514. — Unipolare Induction eines Solenoides X, 604. — Electrodynamische Theorie von Clausius II, 604. — Nachtrag 673.

Ueber die Disaggregation des Zinns II, 304.

Erklärung der phil. Fakultät in Göttingen X, 496.

Preisaufrage der Jablonowski'schen Gesellschaft E. 515.







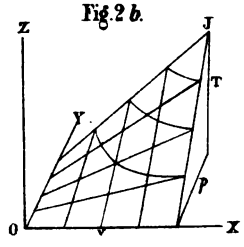
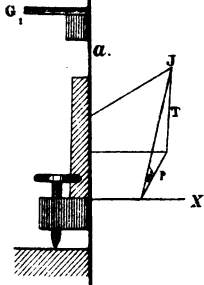


Fig. 1 c.

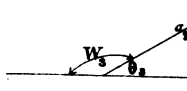


Fig. 2 c.

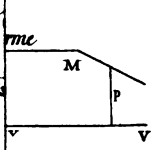


Fig. 2 d.

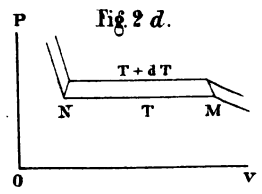


Fig. 2 i.

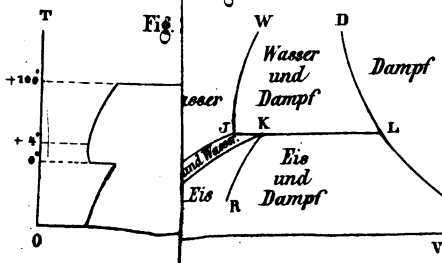


Fig. 2 k.

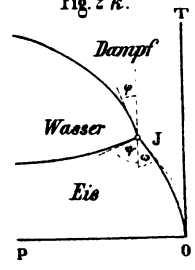
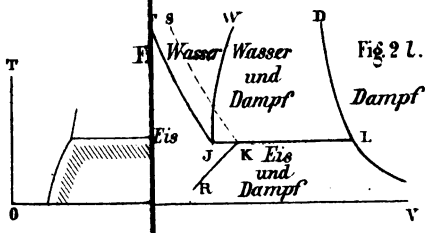
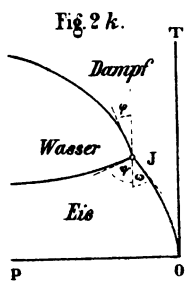
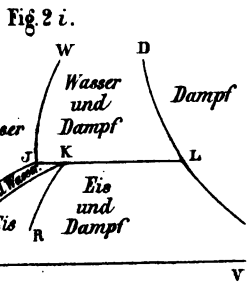
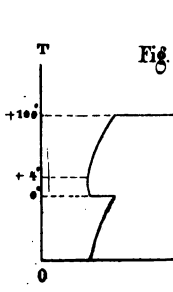
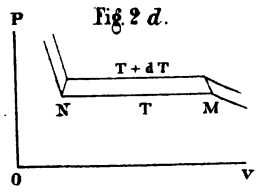
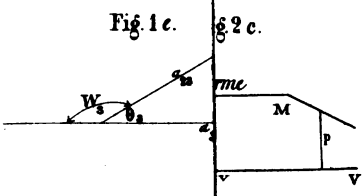
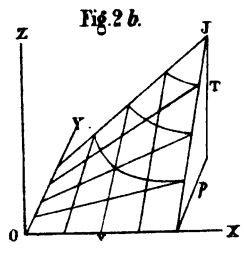
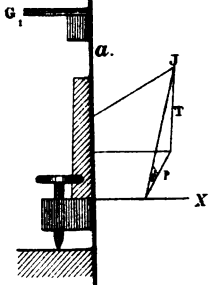
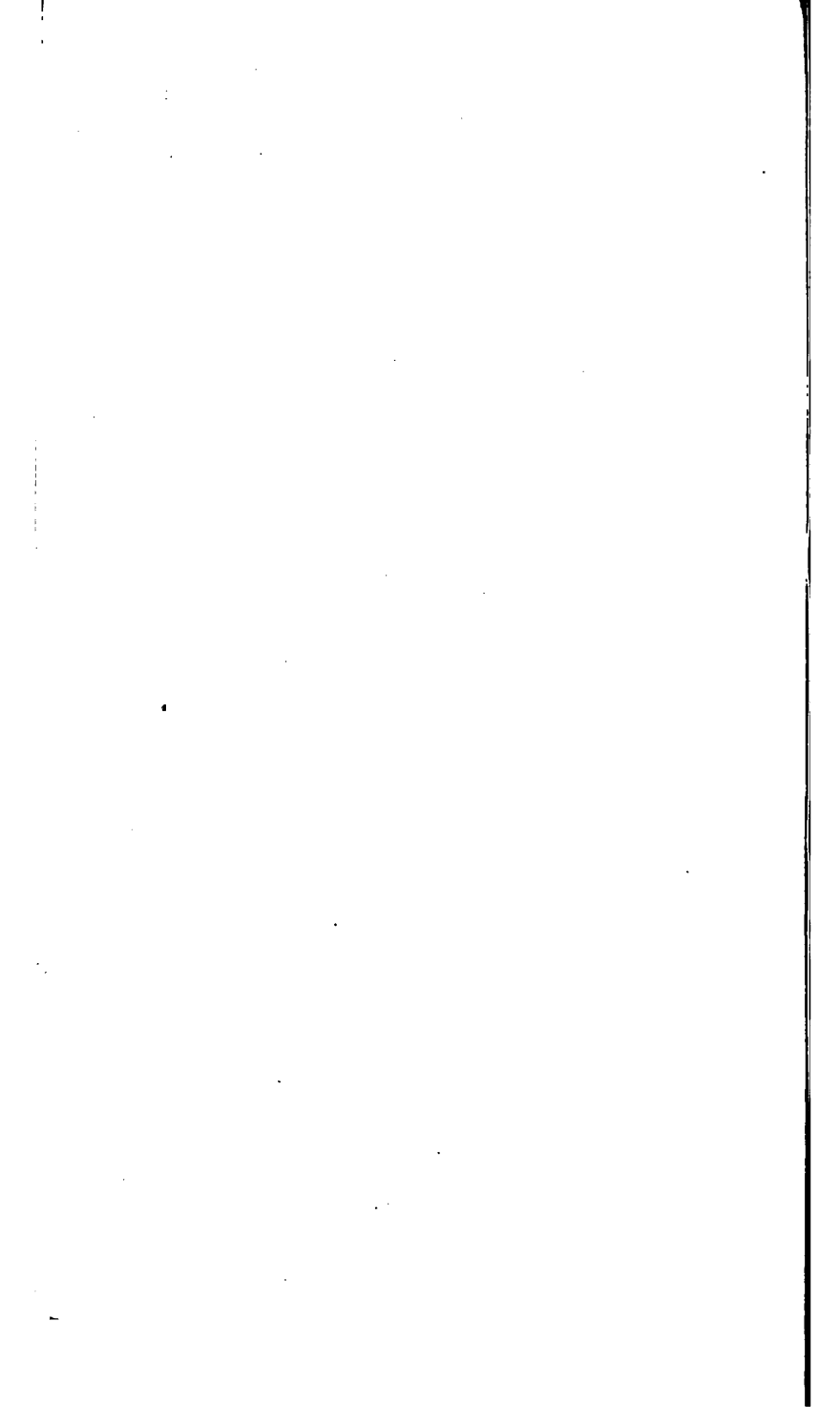


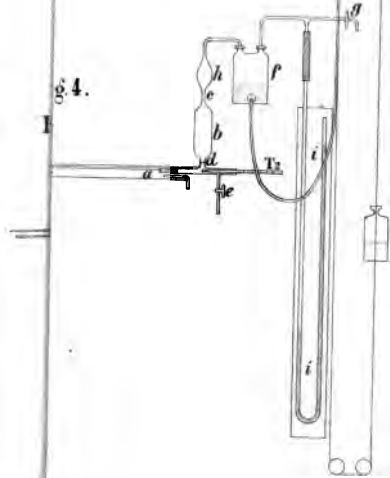
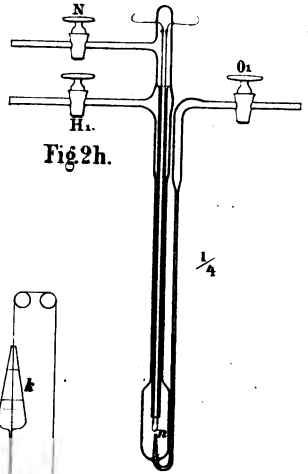
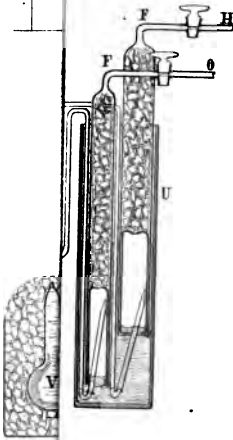
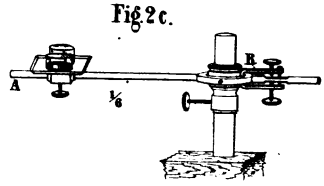
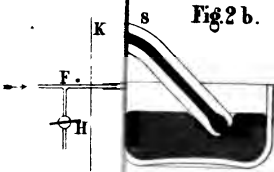
Fig. 2 l.











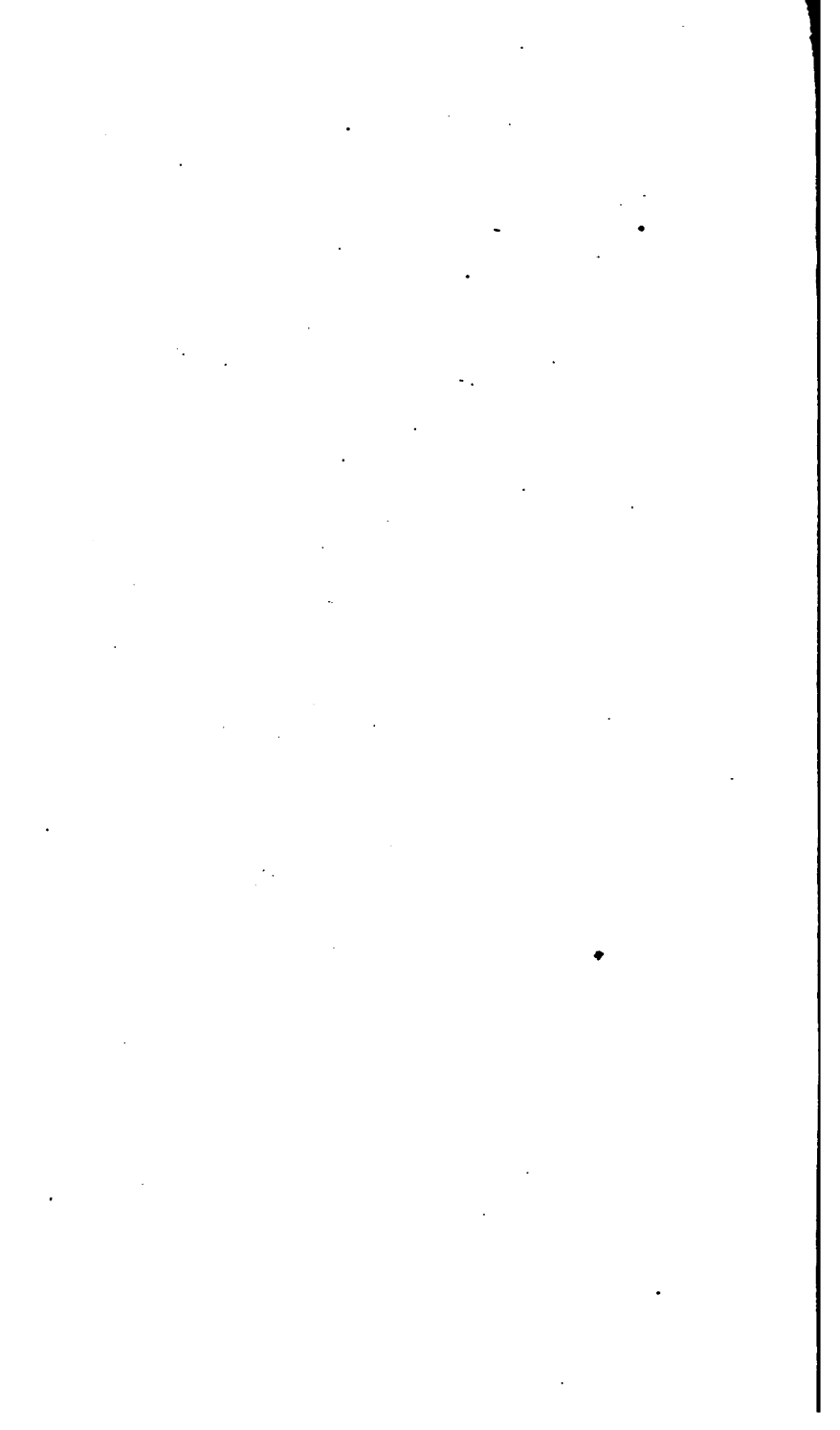
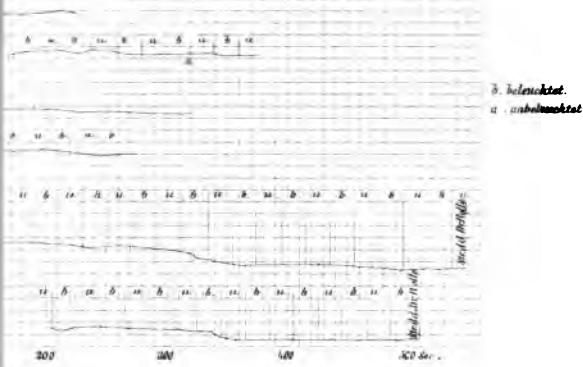


Fig 2



Fig

